

УДК 535.015

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ОПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ТРЕХСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ НАНОСФЕР НА ПОВЕДЕНИЕ ИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

С. С. Моритака, В. С. Лебедев

В рамках обобщенной теории Ми для концентрических сфер проведены расчеты сечений поглощения света трехслойными сферическими наночастицами, состоящими из золотого ядра, промежуточного пассивного слоя и внешней оболочки молекулярных J-агрегатов. Продемонстрировано существенное изменение поведения и характерных особенностей в исследуемых спектрах в видимом диапазоне при варьировании геометрических параметров наносфер, силы осцилляторов перехода в J-агрегатной оболочке частицы и расстройки частоты френкелевского экситона относительно положения максимума пика дипольного плазмонного резонанса в ее золотом ядре. Полученные результаты свидетельствуют о значительном изменении величины и характера плазмон-экситонной связи в металлоорганической системе при варьировании размеров и оптических констант составляющих ее компонент.

Ключевые слова: нанофотоника, трехслойные наночастицы, J-агрегатная оболочка, золотое ядро, плазмон-экситонная связь, спектры поглощения.

Введение. Среди ряда интенсивно развиваемых направлений нанофотоники самостоятельное место занимают исследования в области оптики и спектроскопии гибридных плазмон-экситонных наноструктур, состоящих из металлической подсистемы и упорядоченных молекулярных агрегатов красителей. Примерами таких структур являются двухслойные наночастицы с ядром благородного металла (Ag, Au, Cu) различного раз-

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

мера и формы (сфера, диск, сфероид, стержень, гантель, призма, звезда и др.), покрытые J-агрегатной оболочкой цианинового красителя [1–7], и трехслойные наночастицы металл/прослойка/J-агрегат [8–11], у которых между металлическим ядром и внешней J-агрегатной оболочкой имеется еще один промежуточный пассивный органический слой (прослойка), не поглощающий свет в исследуемом спектральном диапазоне. Вид и основные физические особенности спектров поглощения, рассеяния и экстинкции света такими гибридными металлоорганическими наночастицами определяются, в первую очередь, эффектами ближнепольной электромагнитной связи локализованного в ядре частицы поверхностного плазмон-поляритона и экситона Френкеля, возбуждаемого во внешней J-агрегатной оболочке красителя. Интерес к изучению такого рода гибридных наночастиц для ряда актуальных приложений в фотонике и оптоэлектронике определяется их уникальными оптическими свойствами. Подобного рода гибридные наночастицы 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 частицы по сравнению с внешним электромагнитным излучением.

В данной работе проводятся численные расчеты эффективных сечений поглощения σ_{abs} света видимого диапазона трехслойными сферическими наночастицами с золотым ядром, покрытым промежуточным пассивным органическим слоем варьируемой толщины ℓ_s , и вторым внешним слоем упорядоченных молекулярных J-агрегатов красителя. Цель работы состоит в установлении основных закономерностей и особенностей в спектральном поведении сечений $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ при различных значениях геометрических параметров исследуемой гибридной частицы Au/прослойка/J-агрегат и оптических констант составляющих ее материалов.

Постановка задачи и методика расчета. Расчеты сечений поглощения трехслойных металлоорганических наночастиц Au/прослойка/J-агрегат выполнены нами в рамках обобщенной теории Ми для концентрических сфер [12], развитой в ряде работ (см., напр., [13]). Использованный при этом полуэмпирический способ расчета частотно- и размерно-зависящей диэлектрической функции $\varepsilon_{\text{Au}}(\omega, r)$ золотого ядра трехслойной частицы описан в наших предыдущих статьях [14, 15]. Этим способом нами корректно описаны вклады в диэлектрическую проницаемость межзонных и внутризонных переходов, а также учтен размерный эффект [16], обусловленный рассеянием свободных электронов на границе раздела золотого ядра частицы и ее промежуточного пассивного слоя. Следуя большинству работ по оптике гибридных металлоорганических на-

ночастиц для локальной частотно-зависящей диэлектрической функции $\varepsilon_J(\omega)$ внешней J-агрегатной оболочки красителя, будем использовать стандартную изотропную (скалярную) модель ангармонического осциллятора:

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

Здесь ω_{ex} – частота перехода, соответствующая центру J-полосы; γ_e – ширина спектрального лоренцевского контура по полувысоте (FWHM); f – приведенная сила осциллятора перехода; а ε_J^∞ – значение диэлектрической проницаемости вдали от центра J-полосы поглощения. В данной работе значения ω_{ex} и f варьировались с целью моделирования различных режимов плекситонной связи в гибридных наноструктурах и изучения их влияния на характер оптических спектров. При этом значения параметров γ_e и ε_J^∞ выбирались фиксированными, соответствующими часто исследуемому J-агрегату красителя 5,5',6,6'-tetrachloro-1,1'-diethyl-3,3'-di(4-sulfobutyl)-benzimidazolocarboxyanine (TDBC).

В расчётах спектров поглощения света наночастицами Au/прослойка/J-агрегат нами использовались три набора значений приведенной силы осцилляторов перехода в J-полосе красителя: $f = 0.02, 0.10$ и 0.41 в формуле (1). Кроме того, использовались два сильно отличающихся друг от друга значения частоты ω_{ex} френкелевского экситона. В первом случае выбрано значение $\hbar\omega_{\text{ex}} = 1.92$ эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 645$ нм), чтобы обеспечить достаточно большую расстройку $\Delta\omega = |\omega_{\text{pl}} - \omega_{\text{ex}}|$ частоты экситона от положения максимума пика ω_{pl} дипольного плазмонного резонанса золотой наносферы. Во втором случае мы выбрали энергию экситона $\hbar\omega_{\text{ex}} = 2.32$ эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 535$ нм) во внешней органической оболочке частицы, почти равной частоте локализованного плазмон-поляритона ($\hbar\omega_{\text{pl}} = 2.37$ эВ при $r_1 = 10$ нм и $\hbar\omega_{\text{pl}} = 2.27$ эВ при $r_1 = 50$ нм), в золотом ядре частицы для обеспечения условия квазирезонанса $\omega_{\text{ex}} \approx \omega_{\text{pl}}$. Малая расстройка частот $\hbar\Delta\omega \lesssim 50$ мэВ возникает при этом из-за относительно слабой зависимости положения дипольного плазмонного резонанса золотого ядра от его радиуса r_1 , из-за которой при фиксированном значении ω_{ex} невозможно одновременно обеспечить строгое соблюдение условия резонанса $\omega_{\text{ex}} = \omega_{\text{pl}}$ сразу для нескольких значений геометрических параметров наночастицы Au/прослойка/J-агрегат.

Для больших и малых расстройек резонансов $\Delta\omega$ следует ожидать существенно различного поведения спектров поглощения света металлоорганическими наночастицами, так как они соответствуют различным режимам ближнеполюсной плазмон-экситонной (плекситонной) связи. Показатель преломления промежуточного пассивного слоя ча-

стицы будем считать равным $n_s = 1.6$, так что $\varepsilon_s = 2.56$. Это соответствует часто используемому в качестве промежуточного слоя хлориду тетраметиламмония (ТМА). В качестве окружающей наночастицу Au/прослойка/J-агрегат среды выбрана вода, так что мы полагаем $\varepsilon_w = 1.78$ во всей видимой области спектра. Все серии расчетов выполнены для двух значений $r_1 = 10$ нм и $r_1 = 100$ нм радиуса золотого ядра частицы. Толщины J-агрегатной оболочки составляли $l_J = 1$ нм при $r_1 = 10$ нм, $l_J = 5$ нм при $r_1 = 50$ нм и $l_J = 10$ нм при $r_1 = 100$ нм, а промежуточного слоя: $\ell_s = 0, 1, 2, 4, 5, 10, 20$ нм в зависимости от значения радиуса ядра.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены результаты расчётов сечений поглощения света наносферами Au/прослойка/J-агрегат для случая, когда спектральная расстройка $\Delta\lambda$ между максимумами J-полосы и плазмонного резонанса золотого ядра достаточно велика. Поскольку в этом случае мы выбрали значение $\lambda_{ex} = 645$ нм, то для радиуса ядра $r_1 = 10$ нм эта расстройка составляет $\Delta\lambda = 121$ нм, а для $r_1 = 55$ нм равняется $\Delta\lambda = 119$ нм. Видно, что для малой силы осциллятора $f = 0.02$ результирующий спектр представляет собой суперпозицию спектров отдельных подсистем и состоит из двух пиков, обозначенных номерами I и II. Такая ситуация (см. рис. 1(a) и 1(d)) характерна для режима слабой плекситонной связи [1, 2, 10, 12, 15]. Увеличение силы осциллятора перехода до значения $f = 0.10$ приводит к заметному сдвигу в коротковолновую область спектральных пиков II гибридной наночастицы и довольно слабо влияет на положение спектральных пиков I (см. рис. 1(b) и 1(e)). Дальнейший рост силы осциллятора до $f = 0.41$ приводит к ещё большему сдвигу плекситонного пика II в коротковолновую область спектра (см. рис. 1(c) и 1(f)). Помимо этого, вблизи $\lambda \approx 650$ нм возникает новый спектральный пик III. Для исследуемых гибридных частиц с радиусом ядра $r_1 = 50$ нм он сопоставим по интенсивности с другими пиками I и II (см. рис. 1(f)), а для частиц с радиусом ядра $r_1 = 10$ нм он является существенно более слабым (см. рис. 1(c)).

Обратим внимание, что положения и интенсивности пиков I и II различным образом зависят от толщины ℓ_s промежуточного слоя. Влияние величины ℓ_s на положения и интенсивности спектральных пиков иллюстрируют цветные сплошные, длинные штриховые и штрихпунктирные кривые на рис. 1. Видно, что для частиц малого радиуса (см. рис. 1(a)–(c)) наличие пассивной диэлектрической прослойки между плазмонными и экситонными подсистемами приводит к увеличению сечения поглощения в окрестности максимума плекситонного пика I, тогда как интенсивность и положение спектрального пика II слабо зависят от толщины прослойки ℓ_s . Для гибридных частиц

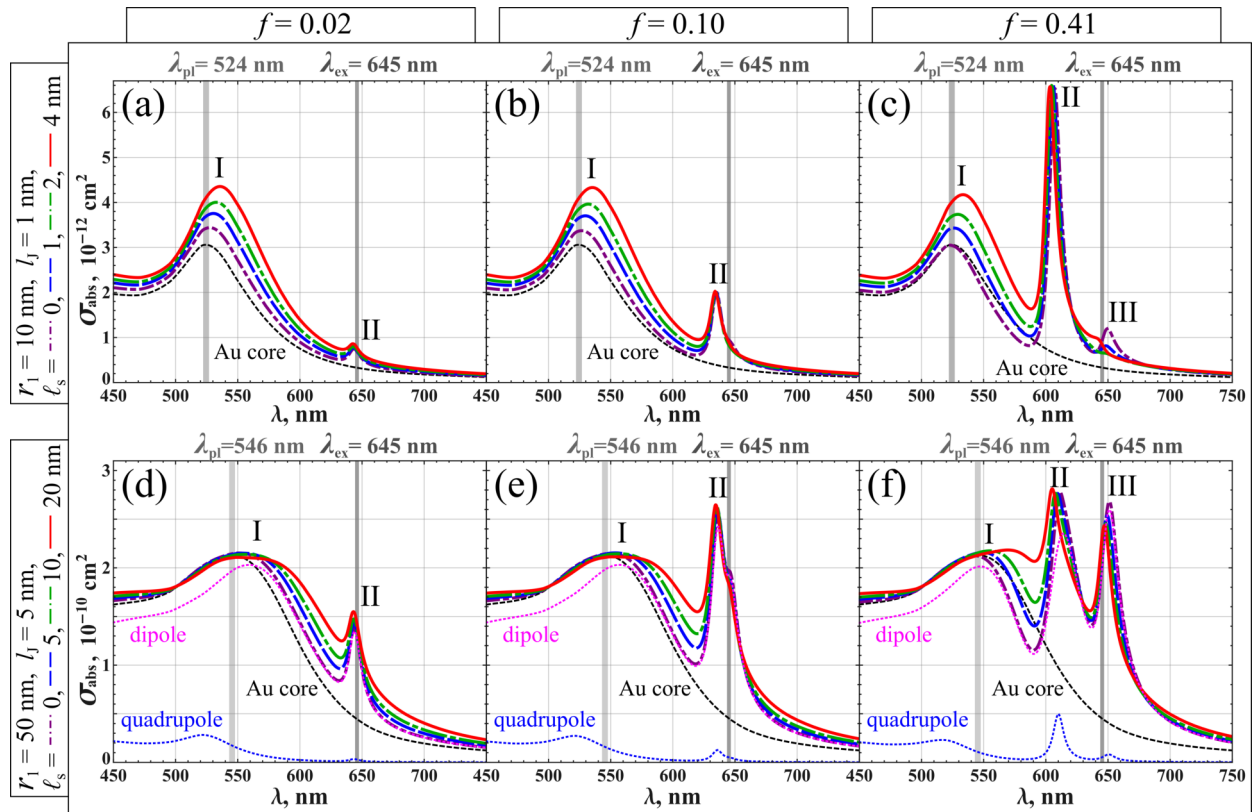


Рис. 1: Сечения поглощения света $\sigma_{abs}(\lambda)$ трехслойными плекситонными наносферами Au/прослойка/J-агрегат в случае большой расстройки $\Delta\lambda = |\lambda_{pl} - \lambda_{ex}|$ длины волны экситона от положения максимума дипольного плазмонного резонанса золотого ядра. Расчёты выполнены для двух наборов радиуса ядра и толщины J-агрегатной оболочки [$r_1 = 10, l_J = 1$ нм (a)–(c); $r_1 = 50, l_J = 5$ нм (d)–(f)] при трех значениях приведенной силы осциллятора перехода в J-полосе: $f = 0.02$ (a) и (d); $f = 0.10$ (b) и (e); $f = 0.41$ (c) и (f). Использованным в расчётах значениям толщин l_s промежуточного слоя соответствуют указанные на панели цвета сплошных, длинных штриховых и штрихпунктирных кривых. Черные штриховые кривые – сечения поглощения света золотыми ядрами. Розовые и синие пунктирные кривые на рис. 1(d)–(f), соответственно, вклады дипольной и квадрупольной плазмонных мод в формирование спектра поглощения света двухслойной плекситонной частицей Au/J-агрегат ($l_s = 0$). Серые вертикальные линии указывают длины волн $\lambda_{ex} = 645$ нм и $\lambda_{pl} = 546$ нм и 524 нм.

Au/прослойка/J-агрегат большего радиуса (см. рис. 1(d)–(f)) увеличение толщины промежуточного слоя практически не модифицирует сечения вблизи исходных резонансов, однако уменьшает величину провала между максимумами пиков I и II. Результаты

наших расчётов, таким образом, наглядно демонстрируют, что наличие пассивной диэлектрической прослойки в трёхслойной металлоорганической наночастице приводит к заметному перераспределению интенсивности по спектру. Тем самым синтез трёхслойных металлоорганических наносистем предоставляет дополнительные возможности управления их оптическими свойствами по сравнению с обычными двухслойными наноструктурами металл/J-агрегат.

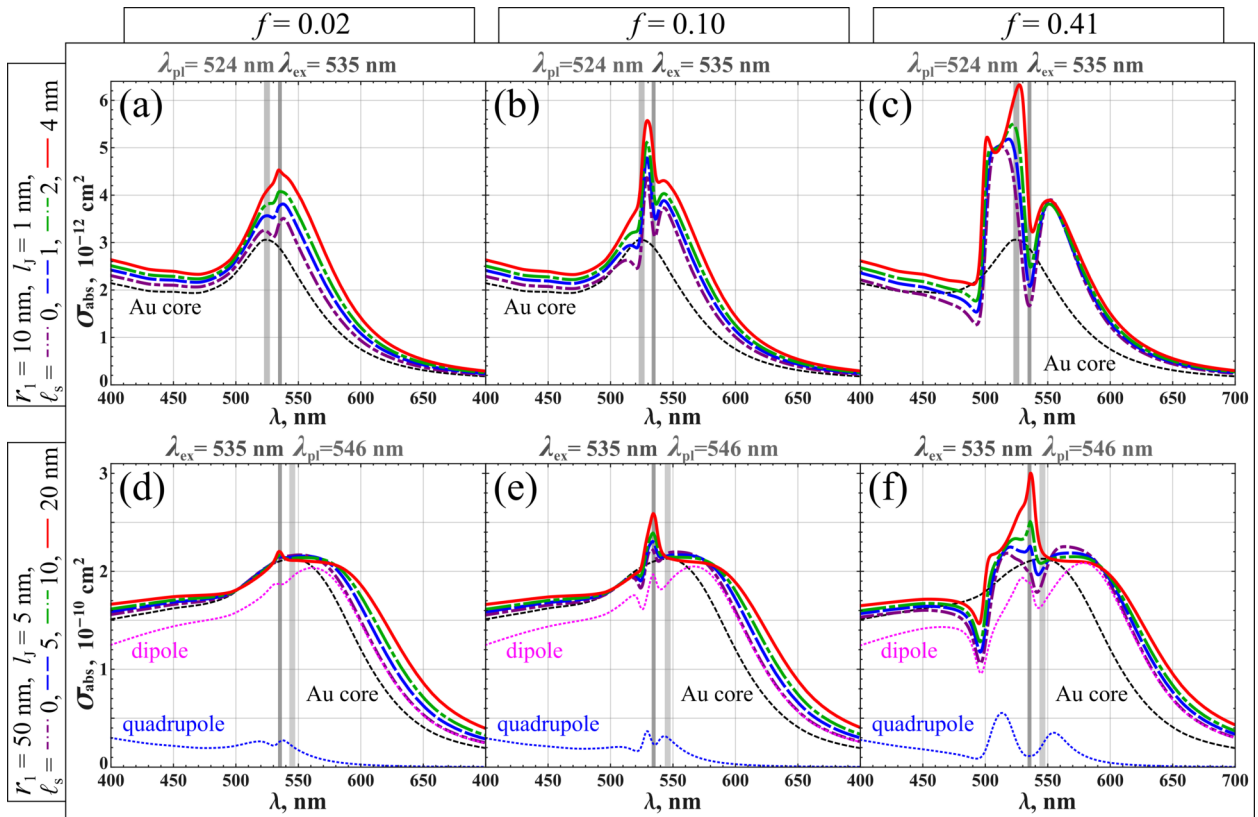


Рис. 2: Сечения поглощения света $\sigma_{abs}(\lambda)$ трехслойными наносферами Au/прослойка/J-агрегат в случае малой расстройки $\Delta\lambda = |\lambda_{pl} - \lambda_{ex}|$ плазмонной и экситонной подсистем. Расчёты выполнены для тех же геометрических параметров и сил осцилляторов f , что и на рис. 1; используются те же обозначения кривых. Серая вертикальная линия указывает положение максимума J-полосы ($\lambda_{ex} = 535$ нм), обеспечивающее условие квазирезонанса для плазмона и экситона в гибридной частице.

На рис. 2 приведены результаты наших расчётов сечения поглощения света частицами Au/прослойка/J-агрегат в случае, когда расстройка максимумов плазмонного и экситонного пиков мала, т. е. система находится в условиях квазирезонанса $\Delta\lambda \approx 0$. Это приводит к смене режимов плекситонной связи и к иному характеру спектров изуча-

емой наночастицы по сравнению с рассмотренным выше случаем большой расстройки $\Delta\lambda$. Для малой силы осциллятора $f = 0.02$ форма спектра поглощения света гибридной частицей в целом незначительно отличается от спектра непокрытого золотого ядра (см. рис. 2(a) и 2(d)). Для частиц с радиусом $r_1 = 10$ нм плекситонная связь в этой ситуации приводит к образованию мелкого провала в спектре между $\lambda_{\text{pl}} = 524$ нм и $\lambda_{\text{ex}} = 535$ нм. Глубина этого провала уменьшается по мере увеличения толщины промежуточного слоя ℓ_s (см. рис. 2(a)). В то же время для частиц с большим радиусом ядра $r_1 = 50$ нм увеличение толщины ℓ_s главным образом проявляется в сдвиге пика плазмонного резонанса в длинноволновую область. Плекситонная связь приводит при этом к появлению очень слабого пика вблизи $\lambda_{\text{ex}} = 535$ нм лишь при очень большой толщине прослойки $\ell_s = 20$ нм (см. рис. 2(d)).

Когда сила осциллятора равна $f = 0.10$, в спектре поглощения света металлоорганической наночастицей образуются явно выраженные пики и провалы в диапазоне 500–600 нм (см. рис. 2(b) и 2(e)). В частности, при $\ell_s = 0$ спектр таких частиц с малым радиусом ядра ($r_1 = 10$ нм) содержит три пика и два провала (см. рис. 2(b)), а спектр частиц с большим радиусом ядра ($r_1 = 50$ нм) содержит спектральный провал и пик на фоне уширенного пика плазмонного резонанса (см. рис. 2(e)). Сравнение цветных кривых на этих рисунках демонстрирует, что по мере увеличения толщины прослойки ℓ_s происходит сглаживание спектральных провалов и определенное упрощение поведения результирующего сечения поглощения. При больших значениях ℓ_s ($\ell_s = 4$ нм при $r_1 = 10$ нм и $\ell_s = 20$ нм при $r_1 = 50$ нм) вид спектра сводится, по существу, к суперпозиции сдвинутых плазмонных и экситонных пиков, что можно интерпретировать как переход к режиму слабой плекситонной связи. При дальнейшем увеличении силы осциллятора до $f = 0.41$ модификация спектров гибридных частиц по сравнению с плазмонным спектром золотых ядер становится весьма существенной, а поведение сечения в зависимости от величины ℓ_s усложняется (см. рис. 2(c) и 2(f)). При $\ell_s = 0$ вблизи резонанса наблюдается достаточно глубокий провал с парой спектральных пиков по обеим сторонам от него, что свидетельствует о сильной плекситонной связи. Для $r_1 = 10$ нм по мере утолщения промежуточного слоя формируется новый провал вблизи $\lambda = 510$ нм (см. рис. 2(c)), а для $r_1 = 50$ нм возникает новый асимметричный пик между 530–540 нм (см. рис. 2(f)). Следует подчеркнуть, что при больших размерах частицы Au/прослойка/J-агрегат её спектральное поведение определяется связью экситона как с дипольным, так и с квадрупольным плазмонами. На это явно указывают розовые и синие пунктирные кривые на рис. 2(d)–(f).

Заключение. На примере металлоорганических наночастиц Au/прослойка/J-агрегат показано, что варьирование ее геометрических параметров, а также приведенной силы осциллятора перехода f и расстройки частот $\Delta\omega = |\omega_{\text{ex}} - \omega_{\text{pl}}|$ экситонного и плазмонного резонансов позволяет коренным образом изменять режим плекситонной связи в системе, что существенным образом определяет характер оптических спектров металлоорганических наноструктур. Полученные результаты представляют интерес для фундаментальных и прикладных исследований оптических явлений, обусловленных ближнепольной электромагнитной связью локализованных поверхностных плазмонов с молекулярными экситонами, а также для работ по созданию новых гибридных структур и материалов с управляемыми оптическими свойствами.

Работа поддержана РФФ (грант № 19-79-30086).

Авторы признательны А. Д. Кондорскому за обсуждение результатов работы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, A. Bouhelier, Chem. Phys. Lett. **461**(4), 171 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.04.078>.
- [2] V. S. Lebedev, A. G. Vitukhnovsky, A. Yoshida, et al., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **326**(3), 204 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.06.027>.
- [3] D. Melnikau, D. Savateeva, A. Susha, et al., Nanoscale Res. Lett. **8**(1), 134 (2013). <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-134>.
- [4] S. Balci, Opt. Lett. **38**(21), 4498 (2013). <https://doi.org/10.1364/OL.38.004498>.
- [5] B. G. DeLacy, O. D. Miller, C. W. Hsu, et al., Nano Lett. **15**(4), 2588 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00157>.
- [6] F. Todisco, M. De Giorgi, M. Esposito, et al., ACS Photon. **5**(1), 143 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b00554>.
- [7] Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, Краткие сообщения по физике ФИАН **46**(12), 34 (2019). <https://doi.org/10.3103/S1068335619120066>.
- [8] A. Gregory, A. Wurtz, P. R. Evans, et al., Nano Lett. **7**(5), 1297 (2007). <https://doi.org/10.1021/nl070284m>.
- [9] A. Yoshida, Y. Yonezawa, N. Kometani, Langmuir **25**(12), 6683 (2009). <https://doi.org/10.1021/la900169e>.

- [10] A. Yoshida, N. Komatani, J. Phys. Chem. C **114**(7), 2867 (2010).
<https://doi.org/10.1021/jp9081454>.
- [11] А. С. Медведев, В. С. Лебедев, Краткие сообщения по физике ФИАН **37**(6), 23 (2010). <https://doi.org/10.3103/S1068335610060060>.
- [12] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, Квантовая электроника **43**(11), 1065 (2013).
<https://doi.org/10.1070/QE2013v043n11ABEH015180>.
- [13] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983).
- [14] B. R. Johnson, Appl. Opt. **35**(18), 3286 (1996). <https://doi.org/10.1364/AO.35.003286>.
- [15] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, Квантовая электроника **42**(8), 701 (2012).
<https://doi.org/10.1070/QE2012v042n08ABEH014833>.
- [16] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin/Heidelberg, 1995).

Поступила в редакцию 27 октября 2023 г.

После доработки 2 ноября 2023 г.

Принята к публикации 3 ноября 2023 г.