

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ СВЕТА НАНОЧАСТИЦАМИ С БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЯДРОМ Au/Ag И ВНЕШНЕЙ ОБОЛОЧКОЙ С ДВУМЯ J-ПОЛОСАМИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ

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

В рамках обобщенной теории Ми проведены расчеты сечений поглощения и рассеяния света композитными наночастицами сферической формы с биметаллическим ядром и внешней оболочкой молекулярных агрегатов цианиновых красителей с двумя экситонными резонансами. В расчетах использовались частотно- и размерно-зависящие диэлектрические функции серебра и золота. Показано, что для таких трехслойных частиц достигается специфический режим сильной плазмон-экситонной связи, при котором эффект индуцированной прозрачности реализуется одновременно при двух различных значениях длин волн. Установлено, что спектральное расстояние между двумя соответствующими провалами индуцированной прозрачности составляет около 150 нм.

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

Введение. Прогресс в области разработки и создания фотонных и оптоэлектронных устройств будущего поколения в значительной мере определяется исследованиями в области создания новых материалов с уникальными физико-химическими, в том числе спектральными и нелинейно-оптическими свойствами [1–8]. Работы по созданию новых материалов и структур проводятся в самых различных направлениях. Особое место здесь занимают исследования разнообразных материалов и структур, созданных на основе неорганических компонент, а также композитных структур и материалов для гибридной органической/неорганической фотоники и оптоэлектроники [9–11]. Здесь следует

отметить широко проводимые в настоящее время исследования по созданию гибридных материалов на основе металлов и разнообразных молекулярных структур и кластеров, включая упорядоченные молекулярные агрегаты органических красителей. Как правило, в качестве органической компоненты композитных наночастиц различной формы и размеров выступают стандартные молекулярные J -агрегаты цианиновых красителей (ТС, ОС, TDBC, NK2789 и др.) с одним интенсивным и достаточно узким спектральным пиком [12–14].

Оптические свойства таких композитных наносистем интенсивно изучались как экспериментально, так и теоретически [15–29] в рамках разнообразных моделей плазмон-экситонной связи, так что основные физические закономерности в их поведении установлены в достаточно полной мере (подробнее см. [30]). Практически не изученными объектами, однако являются структуры различной формы и размеров, построенные из металлических компонент и агрегатов более сложных типов, например, трубчатых, мультислойных, и агрегатов смешанного типа. В данной работе мы остановимся на изучении оптических свойств гибридных наночастиц сферической формы, построенных из двухслойных металлических наноболочек, покрытых тонким слоем агрегатов, имеющих два ярко выраженных спектральных пика в видимом диапазоне. Для этих целей нами выбран молекулярный агрегат смешанного типа, который формируется из смеси цианиновых красителей ТС (3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichlorothiacyanine sodium salt) и Thia(Et) (3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichloro-9-ethylthiacarbocyanine potassium salt) [31]. По отдельности каждый из этих красителей достаточно часто использовался в качестве органической оболочки гибридных плекситонных наночастиц [32, 33], при этом они формировали J -агрегаты на поверхности благородных металлов. Поскольку в работах [31–33] рассматриваемому агрегату смешанного типа не было дано специальной аббревиатуры, здесь и далее мы для краткости будем называть его агрегатом ТС@Thia(Et).

В качестве металлического ядра такой композитной системы нами была выбрана двухслойная сферическая частица из серебра и золота, которые попеременно выполняли роль внутренней компоненты и её покрытия. В отличие от случая однородного металлического ядра, использование двухслойного ядра позволяет настраивать положение и интенсивность спектральных пиков плазмонных резонансов за счет изменения радиусов его внутренней R_1 и внешней R_2 частей, и таким образом обеспечивать совпадение частот плазмонных и экситонных резонансов для увеличения эффективности плекситонной связи.

Поведение оптических спектров таких гибридных систем, обусловленное ближне-польной электромагнитной связью между её плазмонной металлической и экситонной J -агрегатной компонентами, насколько авторам известно, ранее не исследовалось. Основная задача данной работы состоит в проведении численных расчетов спектров поглощения и рассеяния света такими композитными частицами на основе обобщенной теории Ми с использованием известных результатов для размерно-зависящих диэлектрических функций металлических подсистем и изотропной модели для описания диэлектрической функции молекулярного агрегата, а также в детальном теоретическом анализе полученных результатов.

Постановка задачи и методика расчета. Численные расчеты сечений поглощения и рассеяния света композитными наночастицами Au/Ag/TC@Thia(Et) и Ag/Au/TC@Thia(Et) были проведены нами в рамках теории Ми, обобщенной на случай многослойных концентрических частиц сферической формы (см. [34–36] и приведенные там ссылки). Такой подход ранее использовался в ряде работ, посвященных оптическим свойствам композитных плекситонных наночастиц (см., напр., [30]). Расчеты проводились при различных значениях геометрических параметров концентрических сфер с использованием частотно- и размерно-зависящих диэлектрических функций металлов методом, предложенным в [37]. При этом, когда характерные линейные размеры металлической подсистемы становятся сравнимыми с длиной свободного пробега электронов в металле, то вместо обычно используемой локальной частотно-зависящей диэлектрической функцией $\varepsilon_{\text{bulk}}(\omega)$ объемного образца необходимо использовать как частотно-, так и размерно-зависящую диэлектрическую функцию $\varepsilon_m(\omega, L)$, которая учитывает дополнительное затухание электронов, связанное с их рассеянием на границе металла:

$$\varepsilon_m(\omega, L) = \varepsilon_{\text{bulk}}(\omega) + \omega_p^2 \left(\frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{bulk}}} - \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{sd}}} \right), \quad \gamma_{\text{sd}} = \gamma_{\text{bulk}} + A \frac{v_F}{L}. \quad (1)$$

Здесь ω_p – плазменная частота металла, γ_{bulk} – константа затухания электронов в объемном образце, γ_{sd} – константа затухания с учетом размерного эффекта, v_F – скорость Ферми, A – константа порядка единицы, L – эффективная длина пробега электронов, обусловленная наличием границы металла. Для корректного учета размерного эффекта в сферическом ядре значение L выбрано равным радиусу этого ядра $L_1 = R_1$. Результаты расчетов, демонстрирующие влияние такого рода размерного эффекта на ширины и интенсивности дипольных и мультипольных резонансов в спектрах экстинкции серебряных и золотых наносфер, подробно обсуждаются в работе [38]. Для описания раз-

мерного эффекта в промежуточной тонкой металлической оболочке мы воспользуемся результатом, приведенном в [39]

$$L_2 = \frac{R_2^2}{R_2^2 + R_1^2} - \frac{R_1}{2R_2} - \frac{(R_2 - R_1)(R_2^2 - R_1^2)}{4R_2(R_2^2 + R_1^2)} \ln \left(\frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1} \right). \quad (2)$$

Здесь R_1 и R_2 – внутренний и внешний радиусы металлической оболочки, соответственно.

Далее мы будем использовать стандартную изотропную (скалярную) модель описания локальной частотно-зависящей диэлектрической функции $\varepsilon_A(\omega)$, внешней оболочки смешанных J -агрегатов TC@Thia(Et)

$$\varepsilon_A(\omega) = \varepsilon_A^\infty + \sum_n \frac{f_n \omega_n^2}{\omega_n^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_n}, \quad (3)$$

которая учитывает наличие в спектре выбранного смешанного агрегата двух полос поглощения, а также позволяет описывать существенно асимметричный контур соответствующих спектральных пиков за счет подбора параметров лоренцевских пиков. В формуле (3) ε_A^∞ – значение диэлектрической проницаемости вдали от максимумов спектральных пиков. Для каждого слагаемого типа Лоренца: ω_n – резонансная частота; γ_n – ширина контура по полувысоте (FWHM); f_n – эффективная сила осциллятора. Экспериментальные данные [31] показывают, что при относительной концентрации красителей TC и Thia(Et) в смешанном J -агрегате TC@Thia(Et), равной $N_{TC} : N_{Thia(Et)} = 2.95$, спектральные пики двух экситонных полос поглощения такого агрегата имеют максимумы при длинах волн $\lambda = 458$ нм и $\lambda = 604$ нм, которые достаточно существенно различаются друг от друга. В данной работе для описания диэлектрической функции смешанного агрегата TC@Thia(Et) мы использовали $n = 6$ слагаемых, по три для каждого из двух спектральных пиков с асимметричным контуром. Интенсивности максимумов этих пиков для выбранного агрегата близки по величине, поэтому выбранный пример является удобным для демонстрации одновременного проявления эффектов плазмон-экситонной связи в различных участках видимого спектра.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены результаты наших расчетов сечений рассеяния света наночастицами Au/Ag/TC@Thia(Et) с внешним радиусом двухслойного ядра $R_2 = 70$ нм и толщиной J -агрегатной оболочки $l_J = R_3 - R_2 = 7$ нм. Расчеты проводились при различных значениях толщины промежуточного серебряного слоя $l_{Ag} = R_2 - R_1$, которая варьировалась от 0 до 35 нм с шагом 7 нм. Из представленных результатов видно, что поведение спектра рассеяния непокрытым двухслой-

ным металлическим ядром, и, соответственно, поведение результирующего спектра гибридной металлоорганической частицы, в значительной мере зависит от величины ℓ_{Ag} . При малых значениях ℓ_{Ag} плазмон-экситонная связь проявляется только в окрестности длинноволнового экситонного резонанса при $\lambda_2 = 604$ нм, тогда как проявления плекситонной связи в окрестности экситонного резонанса при $\lambda_1 = 458$ нм практически отсутствуют. По мере увеличения толщины золотого покрытия картина меняется кардинальным образом, и в спектре рассеяния возникает новый провал сильной связи вблизи λ_1 , который не наблюдался для случая однородного золотого ядра. Одновременно с этим происходит некоторый сдвиг положения максимума плазмонного резонанса вблизи λ_2 , что приводит к формированию более выраженного и симметричного провала сильной плекситонной связи в этой области спектра.

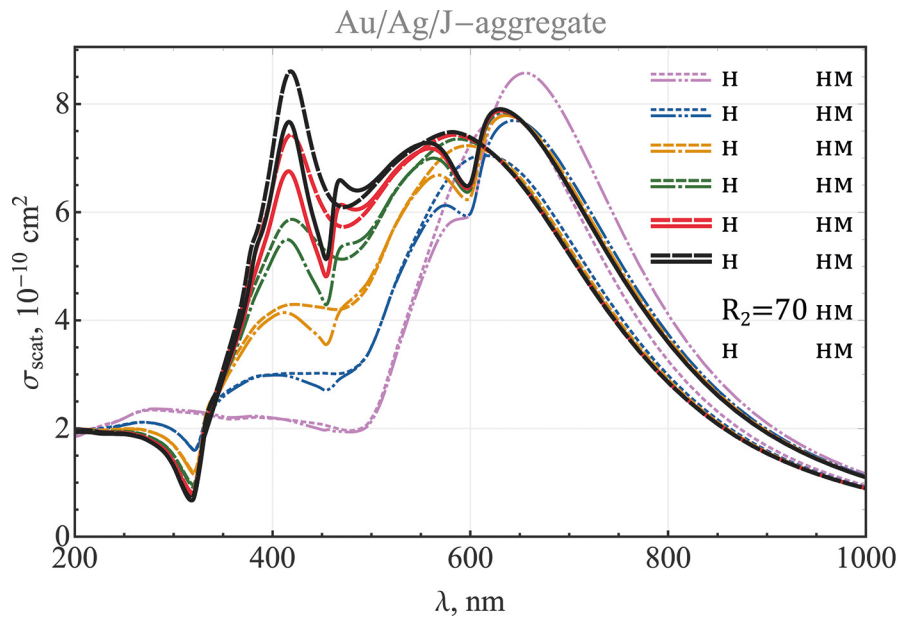


Рис. 1: Сечения рассеяния света σ_{scat} композитными наночастицами $Au/Ag/TC@Thia(Ph)$ в зависимости от длины волны λ при различных значениях радиуса R_1 золотого ядра. Значения радиусов промежуточной серебряной и внешней J -агрегатной оболочек равны, соответственно, $R_2 = 70$ нм и $R_3 = 77$ нм. Штриховые кривые показывают сечения рассеяния двухслойных металлических частиц без агрегатного покрытия.

Качественно иная ситуация наблюдается в случае, когда материалом внутренней части металлического ядра является серебро, а его промежуточное покрытие состоит из золота. На рис. 2 представлены результаты наших расчетов для такой частицы

Ag/Au/TC@Thia(Et) при значениях внешнего радиуса золотого и органического слоев равных, соответственно, $R_2 = 60$ нм и $R_3 = 66$ нм. Толщина золотого слоя ℓ_{Au} варьировалась при этом в диапазоне от 0 до 20 нм с шагом 4 нм. В случае чисто серебряного ядра $\ell_{Au} = 0$ плазмон-экситонная связь проявляется как возникновение нового спектрального провала вблизи длины волны $\lambda = \lambda_2$, однако при этом вблизи $\lambda = \lambda_1$ новых особенностей не возникает, а лишь становится несколько более глубоким провал, который уже присутствовал в спектре рассеяния света непокрытыми серебряными ядрами. При увеличении толщины золотого слоя до $\ell_{Au} = 4 - 8$ нм плазмон-экситонное взаимодействие по-прежнему проявляется вблизи $\lambda = \lambda_2$, но дополнительно к этому возникает провал сильной связи вблизи $\lambda = \lambda_1$, который отсутствует в спектрах рассеяния двухслойных частиц Ag/Au. Закономерности, обнаруженные для частиц Au/Ag/TC@Thia(Et) и Ag/Au/TC@Thia(Et), показывают, что использование конкретных геометрических параметров двухслойных металлических ядер такой гибридной системы является определяющим фактором для одновременного проявления в спектрах рассеяния провалов,

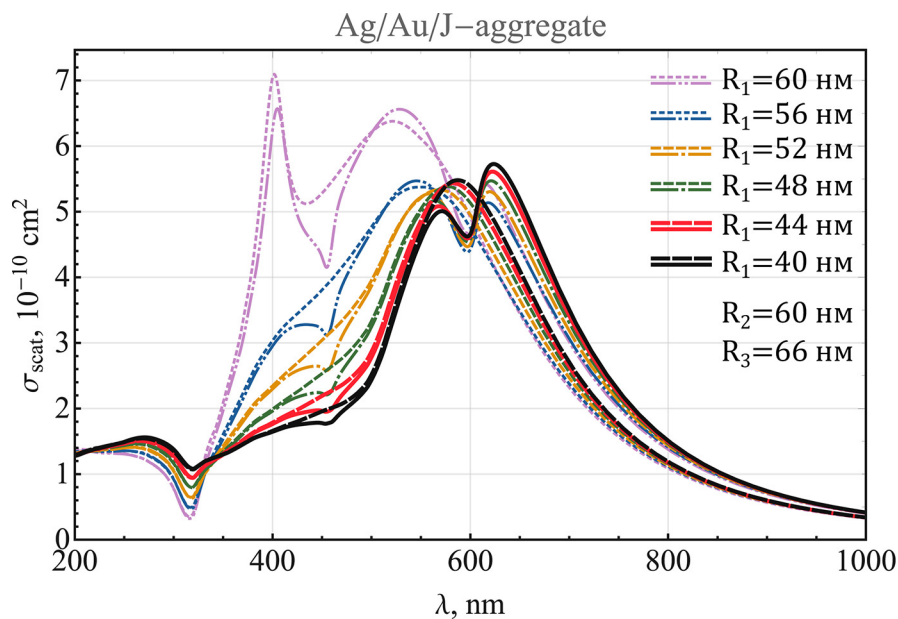


Рис. 2: Сечения рассеяния света σ_{scat} композитными наночастицами Ag/Au/TC@Thia(Ph) в зависимости от длины волны λ при различных значениях радиуса R_1 серебряного ядра. Значения радиусов промежуточной золотой и внешней J-агрегатной оболочек равны, соответственно, $R_2 = 60$ нм и $R_3 = 66$ нм. Штриховые кривые показывают сечения рассеяния двухслойных металлических частиц без агрегатного покрытия.

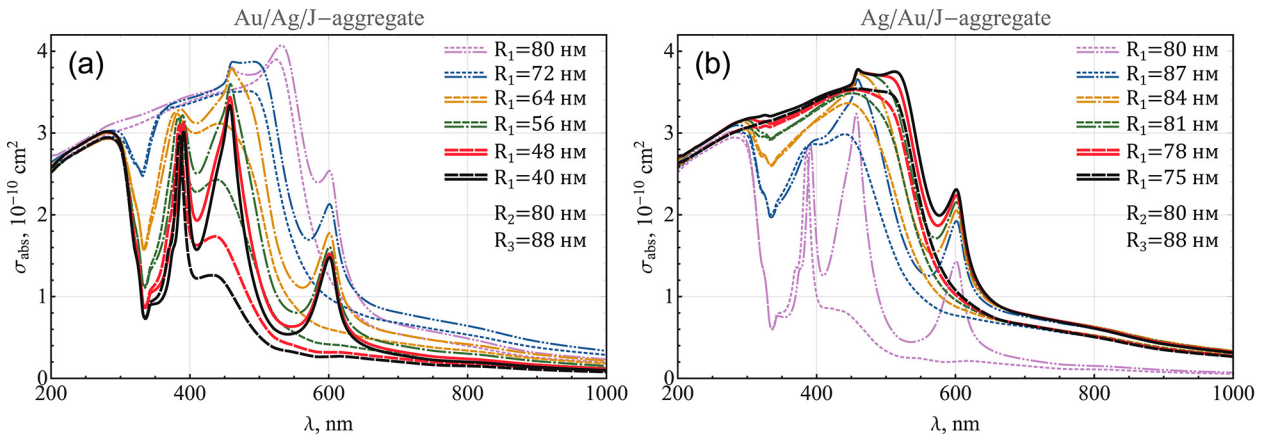


Рис. 3: Сечения поглощения света σ_{abs} гибридными наночастицами (a) Au/Ag/TC@Thia(Et) и (b) Ag/Au/TC@Thia(Et) в зависимости от длины волны λ при различных значениях радиуса R_1 металлического ядра. Значения радиусов промежуточной металлической и внешней J-агрегатной оболочек равны, соответственно, $R_2 = 80$ нм и $R_3 = 88$ нм. Штриховые кривые показывают сечения поглощения двухслойных металлических частиц без агрегатного покрытия.

соответствующих сильной связи плазмонного ядра с двумя экситонными резонансами органической оболочке.

Дополнительно к расчетам сечений рассеяния мы провели серию расчетов сечения поглощения света. Соответствующие результаты представлены на рис. 3 для частиц с внешним радиусом двухслойного ядра $R_2 = 80$ нм и радиусом J-агрегатной оболочки $R_3 = 88$ нм. Из рис. 3 можно видеть, что в спектрах поглощения света ближнепольная электромагнитная связь ядра и оболочки приводит к формированию новых спектральных пиков, а не провалов. Сравнение результатов для наночастиц с ядром Au/Ag (см. рис. 3(a)) и Ag/Au (см. рис. 3(b)) показывает, что эти новые пики оказываются более интенсивными, если увеличивается размер серебряной компоненты по отношению к золотой. В частности, из рис. 3(a) видно, что интенсивность этих пиков оказывается наименьшей для случая чисто золотого ядра, а рис. 3(b) демонстрирует максимальную интенсивность новых пиков гибридной системы для однородного серебряного ядра.

Заключение. В рамках обобщенной теории Ми нами были выполнены расчеты сечений поглощения и рассеяния света композитными трехслойными наночастицами сферической формы, представляющими собой двухслойное металлическое ядро, Au/Ag или Ag/Au, покрытое внешней оболочкой J-агрегата смешанного типа, состоящего из молекул красителей TC и Thia(Et). Результаты расчетов демонстрируют новую харак-

терную особенность в спектрах рассеяния света, а именно: одновременное присутствие двух достаточно глубоких спектральных провалов, возникающих вблизи положений максимумов экситонных пиков J -агрегата, $\lambda_1 = 458$ нм и $\lambda_2 = 604$ нм. В этом состоит существенное отличие реализуемого здесь режима сильной плекситонной связи от исследованного во многих работах случая частиц с однородным металлическим ядром и J -агрегатной оболочкой с единственным экситонным резонансом.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что наиболее ярко выраженным образом этот эффект проявляется при вполне определенных значениях геометрических параметров системы с двуслойным металлическим ядром. Согласно результатам наших расчетов для частиц Au/Ag/TC@Thia(Et) это происходит при значениях радиусов ядра, близких к $R_1 = 40$ нм и $R_2 = 70$ нм, а для частиц Ag/Au/TC@Thia(Et) – приблизительно при $R_1 = 54$ нм и $R_2 = 60$ нм. Указанное проявление эффекта сильной плекситонной связи ослабевает по мере отклонения геометрических параметров от этих значений. При этом в спектрах поглощения света гибридными частицами таких размеров спектральные провалы не возникают.

Из сравнения результатов расчетов, проведенных для гибридных частиц с ядром Au/Ag и Ag/Au, следует, что при использовании наночастиц, у которых в качестве промежуточного слоя выступает золото, одновременное возникновение спектральных провалов благодаря сильной плазмон-экситонной связи со смешанным J -агрегатов TC@Thia(Et) происходит при относительно малой толщине золотого слоя $\ell_{Au} = 4-8$ нм. В то же время для частиц с внутренней золотой частью и промежуточным серебряным слоем оптимальное проявление этих эффектов наблюдалось при значении толщины серебряной оболочки $\ell_{Ag} = 28-35$ нм. Полученные результаты могут быть использованы при разработке наноструктур и материалов с управляемыми оптическими свойствами, а также современных фотонных устройств.

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Hybrid Nanomaterials for Sustainable Applications: Case Studies and Applications (Eds. J. R. Koduru, R. R. Carri, N. M. Mubarak) (Elsevier, 2023).
- [2] B. Beddoes, E. Perivolari, M. Kaczmarek, et al., Opt. Express **31**(11), 18336 (2023). DOI: 10.1364/OE.488360.
- [3] G. Vats, B. Hodges, A. J. Ferguson, et al., Adv. Mater. **35**(37), 2205459 (2023). DOI: 10.1002/adma.202205459.

- [4] N. Youngblood, C. A. Ríos Ocampo, W. H. P. Perniceet, H. Bhaskaran, *Nat. Photon.* **17**(7), 561 (2023). DOI: 10.1038/s41566-023-01217-w.
- [5] S. Manzhos, G. Giorgi, J. Lüder, M. Ihara, *Adv. Phys. X* **6**(1), 1908848 (2021). DOI: 10.1080/23746149.2021.1908848.
- [6] В. А. Миличко, А. С. Шалин, И. С. Мухин и др., *УФН* **186**(8), 801 (2016). DOI: 10.3367/UFNe.2016.02.037703.
- [7] *Encyclopedia of Sensors and Biosensors* (Ed. R. Narayan) (Elsevier, 2022).
- [8] В. И. Балькин, *УФН* **188**(9), 935 (2018). DOI: 10.3367/UFNe.2017.09.038206.
- [9] V. M. Agranovich, Y. N. Gartstein, M. Litinskaya, *Chem. Rev.* **111**(9), 5179 (2011). DOI: 10.1021/cr100156x.
- [10] P.-A. Will, S. Reineke, *in Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices* (Ed. O. Ostroverkhova) (Woodhead Publishing, 2019, pp. 695-726). DOI: 10.1016/B978-0-08-102284-9.00021-8.
- [11] *Optoelectronic Organic-Inorganic Semiconductor Heterojunctions* (Ed. E. Zhou) (CRC Press, 2021).
- [12] Б. И. Шапиро, *Успехи химии* **75**(5), 484 (2006). DOI: 10.1070/RC2006v075n05ABEH001208.
- [13] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Moller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50**(15), 3376 (2011). DOI: 10.1002/anie.201002307.
- [14] J. L. Bricks, Yu. L. Slominskii, I. D. Panas, A. P. Demchenko, *Methods Appl. Fluoresc.* **6**(1), 012001 (2018). DOI: 10.1088/2050-6120/aa8d0d.
- [15] G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, J. Hranisavljević, *Nano Lett.* **4**(11), 2121 (2004). DOI: 10.1021/nl0488228.
- [16] G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, A. Bouhelier, *Chem. Phys. Lett.* **461**(4), 171 (2008). DOI: 10.1016/j.cplett.2008.04.078.
- [17] V. S. Lebedev, A. G. Vitukhnovsky, A. Yoshida, et al., *Eng. Aspects* **326**(3), 204 (2008). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.06.027.
- [18] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, Д. Н. Васильев и др., *Квантовая электроника* **40**(3), 246 (2010). DOI: 10.1070/QE2010v040n03ABEH014209.
- [19] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, *Квантовая электроника* **42**(8), 701 (2012). DOI: 10.1070/QE2012v042n08ABEH014833.
- [20] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, *Квантовая электроника* **43**(11), 1065 (2013). DOI: 10.1070/QE2013v043n11ABEH015180.
- [21] D. Melnikau, D. Savateeva, A. Sussha, et al., *Nanoscale Res. Lett.* **8**(1), 134 (2013). DOI: 10.1186/1556-276X-8-134.

- [22] S. Balci, *Opt. Lett.* **38**(21), 4498 (2013). DOI: 10.1364/OL.38.004498.
- [23] T. J. Antosiewicz, S. P. Apell, T. Shegai, *ACS Photonics* **1**(5), 454 (2014). DOI: 10.1021/ph500032d.
- [24] Б. И. Шапиро, Е. С. Тышкунцова, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, *Квантовая электроника* **45**(12), 1153 (2015). DOI: 10.1070/QE2015v045n12ABEH015869.
- [25] F. Todisco, M. De Giorgi, M. Esposito, et al., *ACS Photonics* **5**(1), 143 (2018). DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b00554.
- [26] Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **46**(12), 34 (2019). DOI: 10.3103/S1068335619120066.
- [27] A. D. Kondorskiy, V. S. Lebedev, *Opt. Express* **27**, 11783 (2019).
- [28] С. С. Моритака, А. В. Мекшун, В. С. Лебедев, А. Д. Кондорский, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **47**(9), 34 (2020). DOI: 10.3103/S1068335620090043.
- [29] С. С. Моритака, В. С. Лебедев, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **50**(12), 112 (2023). DOI: 10.3103/S1068335623120102.
- [30] В. С. Лебедев, А. Д. Кондорский, *УФН*, принято к печати. DOI: 10.3367/UFNe.2024.08.039742.
- [31] N. Komatani, H. Nakajima, K. Asami, et al., *J. Phys. Chem. B* **104**(41), 9630 (2000). DOI: 10.1021/jp001614t.
- [32] A. Yoshida, Y. Yonezawa, N. Komatani, *Langmuir* **25**(12), 6683 (2009). DOI: 10.1021/la900169e.
- [33] A. Yoshida, N. Komatani, *J. Phys. Chem. C* **114**(7), 2867 (2010). DOI: 10.1021/jp9081454.
- [34] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York, Wiley, 1983).
- [35] Z. C. Wu, Y. Wang, *Radio Sci.* **26**(6), 1393 (1991). DOI: 10.1029/91RS01192.
- [36] J. Sinzig, M. Quinten, *Appl. Phys. A* **58**(2), 157 (1994). DOI: 10.1007/BF00332172.
- [37] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin, Springer, 1995).
- [38] A. D. Kondorskiy, V. S. Lebedev, *J. Russ. Laser Res.* **42**(6), 697 (2021). DOI: 10.1007/s10946-021-10012-3.
- [39] Н. Г. Хлебцов, *Квантовая электроника* **38**(6), 504 (2008). DOI: 10.1070/QE2008v038n06ABEH013829.

Поступила в редакцию 28 октября 2024 г.

После доработки 1 ноября 2024 г.

Принята к публикации 6 ноября 2024 г.