

# Оптические свойства композитных наночастиц благородных металлов, покрытых мономолекулярным слоем J-агрегата органического красителя

В.С.Лебедев, А.С.Медведев, Д.Н.Васильев, Д.А.Чубич, А.Г.Витухновский

*Приведены результаты исследования оптических свойств композитных наночастиц, ядро которых состоит из благородного металла (Ag, Au), а оболочка – из органического красителя в J-агрегатном состоянии. С помощью просвечивающего электронного микроскопа обнаружено, что частицы имеют сферическую форму и размер 4–10 нм; структура кристаллической решетки их ядра определена по дифракции электронов с энергией 1 кэВ. Показано, что для спектров поглощения наночастиц в коллоидных растворах характерно наличие двух пиков, связанных с плазмонным резонансом в металлическом ядре и с электронным возбуждением J-агрегата. Объяснение этого дано в рамках модели, основанной на выражении для сечения поглощения света малыми частицами и на расчетах поляризуемости системы двух концентрических сфер с учетом размерного эффекта для диэлектрической функции металлического ядра. Диэлектрическая функция J-агрегата получена на основе экспериментальных данных и соотношения Крамерса–Кронига. Показано, что распределение интенсивности и положения пиков в спектрах поглощения гибридных наночастиц сильно зависят от их геометрических параметров и оптических свойств материалов ядра и оболочки. Это открывает пути управления оптическими свойствами композитных материалов, созданных на основе исследуемых наночастиц.*

**Ключевые слова:** композитные наночастицы, благородные металлы, локализованные плазмоны, J-агрегаты, френкелевские экситоны, размерные эффекты, управление оптическими свойствами наноструктур.

## 1. Введение

В последние годы в связи с интенсивным развитием фундаментальных и прикладных направлений нанооптики и нанофотоники исследуются оптические и нелинейно-оптические свойства различных наноразмерных систем [1, 2]) и изучаются механизмы их взаимодействия с электромагнитным излучением (см. [3–9] и приведенные там ссылки). Интерес к этим исследованиям в значительной мере определяется потребностями в создании новых материалов для разработки эффективных фотонных и оптоэлектронных устройств: светоизлучающих диодов, фотоэлектрических ячеек и полевых транзисторов нового поколения, а также нанофотонных интегральных схем [10, 11] и конвертеров, преобразующих оптическое излучение в световое поле, локализованное в субволновой области [12–17]. Определенные перспективы в решении ряда актуальных проблем нанофотоники имеют полупроводниковые гетеронаноструктуры различной формы и размеров [18, 19], а также разнообразные гибридные наноструктуры металл/полупроводник [20–22] и металл/диэлектрик [23–25], в том числе композитные материалы, которые созданы на основе наночастиц благородных металлов

(Ag, Au), покрытых тонким слоем органического красителя.

К настоящему времени выполнено много работ по изучению наночастиц серебра и золота (см. [26, 27] и приведенные там ссылки), в которых продемонстрированы их уникальные оптические свойства в видимом диапазоне спектра. Резонансные особенности в спектрах таких наночастиц возникают благодаря возбуждению в них локализованных поверхностных плазмонов [28]. Взаимодействие света с такими наночастицами приводит к сильному локальному возрастанию электрического поля внутри частицы и вблизи ее поверхности. Это поле может вызывать гигантское комбинационное рассеяние, аномально высокую флуоресценцию, высокий нелинейно-оптический отклик и целый ряд других плазмонно-индуцированных электромагнитных явлений (см., напр., [5, 29, 30]), используемых в практических приложениях.

Уникальные оптические свойства наночастиц благородных металлов могут быть значительно усилены путем их покрытия тонким слоем органического красителя в J-агрегатном состоянии; J-агрегаты представляют собой нанокластеры нековалентно связанных органических молекул, характеризующиеся высокой степенью упорядоченности [31]. Благодаря трансляционному порядку электронные возбуждения отдельных молекул обобществляются, образуя экситонные состояния. Вследствие экситонной природы электронных возбуждений J-агрегаты обладают рекордно малой для органических материалов спектральной шириной полос поглощения и люминесценции, большой силой осцилляторов, а также гигантской нелинейной кубической восприимчивостью, рекордной не только для органических, но и для неорганических материалов. Следует ожидать, что в оптических свойствах композитных металлоорганических наночастиц должны существенным образом проявляться эффекты взаимодей-

**В.С.Лебедев.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9; e-mail: vlebedev@sci.lebedev.ru

**А.С.Медведев, Д.Н.Васильев, Д.А.Чубич.** Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9.

**А.Г.Витухновский.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53.

Поступила в редакцию 3 августа 2009 г.

ствия локализованных в ядре плазмонов с френкелевским экситоном J-агрегатной оболочки красителя. Это создаст возможность управления их спектральными и нелинейно-оптическими свойствами за счет изменения геометрических параметров и оптических констант материалов ядра и оболочки наночастицы.

Композитные наночастицы диаметром  $\sim 10$  нм, состоящие из ядра (Ag, Au) и J-агрегатной оболочки (цианиновый краситель), были впервые синтезированы в работе [32]. Изучение морфологии таких наночастиц методом сканирующей туннельной микроскопии было выполнено в [33]. В [34] проводилось спектрально-кинетическое исследование процесса поглощения света наночастицами серебра, покрытыми молекулярными J-агрегатами красителя, и было отмечено, что экситонная динамика таких композитных наночастиц при фотовозбуждении плазмона отличается от динамики экситонов в J-агрегатном монослое на поверхности «объемного» серебряного образца. Экспериментальное изучение процесса фотоиндуцированного переноса энергии в композитной наночастице Ag/J-агрегат осуществлялось в [35] методом безапертурной оптической микроскопии ближнего поля.

В настоящей работе представлены результаты комплексного экспериментального и теоретического исследования композитных металлоорганических наночастиц в водном растворе. Основная цель состояла в изучении структуры и размеров таких наночастиц, в детальном экспериментальном исследовании их спектров поглощения и в разработке теоретической модели для объяснения и количественного описания наблюдаемых закономерностей. Эксперименты и расчеты выполнены нами на наночастицах Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат, для которых имеет место качественно различное взаимное расположение пиков плазмонных резонансов серебра и золота относительно пика полосы поглощения исследуемых J-агрегатов. Значительное внимание уделено изучению влияния оптических констант и геометрических параметров ядра и оболочки на спектры поглощения, а также размерного эффекта, связанного с изменением вклада свободных электронов в диэлектрическую функцию наночастицы в результате рассеяния на ее поверхности по сравнению с рассеянием в объеме металла. На основе полученных результатов предложен способ управления оптическими характеристиками изучаемых металлоорганических наночастиц, что имеет важное значение для их практического использования.

## 2. Эксперимент

Проведенные в работе экспериментальные исследования гибридных металлоорганических наночастиц включали в себя их синтез, определение формы и размеров методом просвечивающей электронной микроскопии, изучение структуры кристаллической решетки ядра методом дифракции электронов и детальные измерения спектров поглощения в коллоидных растворах. Процесс синтеза гибридных наночастиц состоит из нескольких этапов. На первом этапе стандартным методом коллоидной химии осуществляется синтез наночастиц благородных металлов – Ag или Au [32]. Так, например, получение наночастиц серебра было основано на восстановлении ионов  $Ag^+$  из водного раствора (30 мл), содержащего 1.5 ммоль/л  $NaBH_4$ , и добавленного в него  $AgNO_3$  в растворе (10 мл, 1 ммоль/л). При этом в растворе образовывались нано-

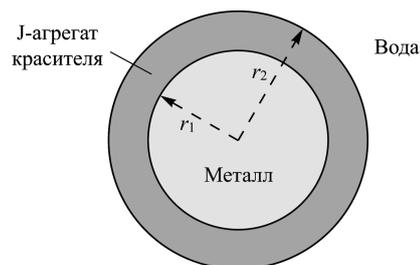


Рис.1. Схематическое изображение структуры композитной металлоорганической наночастицы в водном растворе.

частицы серебра, а сам раствор окрашивался в желтый цвет.

Далее в полученный коллоидный раствор добавлялся водный раствор органического красителя, содержащий 1 ммоль/л KCl. В качестве вещества для создания органической оболочки нами использовался цианиновый краситель TC (триэтиламониевая соль 3,3'-ди-( $\gamma$ -сульфопропил)-5,5'-дихлортиамонометинцианинбетаина), способный образовывать молекулярные J-агрегаты. Концентрации коллоидного раствора и раствора красителя составляют соответственно 0.15 и 0.05 ммоль/л.

В результате в растворе образовывались композитные наночастицы с ядром из серебра, покрытым молекулярным слоем органического красителя в J-агрегатном состоянии. Аналогичная методика применялась в работе и для получения композитных металлоорганических наночастиц с ядром из золота. Однако в этом случае вместо раствора  $AgNO_3$  использовался водный раствор  $NaAuCl_4$  той же концентрации (1 ммоль/л). Результатом синтеза являлись наночастицы золота, покрытые J-агрегатом цианинового красителя TC. Схематическое изображение структуры синтезированных гибридных металлоорганических наночастиц представлено на рис.1.

Для определения формы и размеров синтезированных частиц были проведены исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA. В результате получены изображения ядер наночастиц Ag/TC и Au/TC, по которым были построены диа-

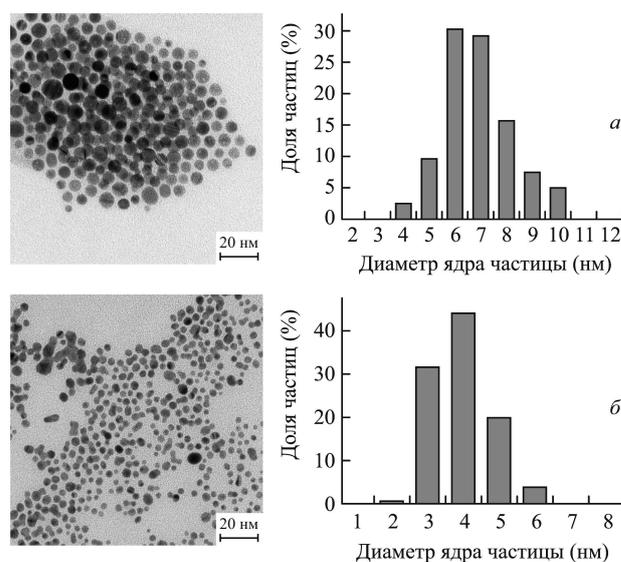


Рис.2. Изображения композитных металлоорганических наночастиц с ядрами из серебра (а) и золота (б), полученные с помощью ТЕМ микроскопа, и построенные по ним гистограммы (справа) распределения частиц по размерам.

граммы распределения частиц по размерам (рис.2). Как видно из рис.2, форма наночастиц близка к сферической, а средний диаметр их ядер в наших экспериментах составляет 7 нм (Ag/ТС) и 4 нм (Au/ТС). Поскольку толщина монослоя используемых красителей составляет  $\sim 1$  нм, средние диаметры Ag/ТС и Au/ТС равны 8 и 5 нм соответственно. С целью определения структуры кристаллической решетки ядра синтезированных гибридных наночастиц мы исследовали дифракцию на них электронов при энергии 1 кэВ. Полученные данные указывают на то, что упаковка атомов в наночастицах Ag/ТС и Au/ТС соответствует стандартной – кубической гранецентрированной – кристаллической решетке серебра или золота. Это дает основания считать, что структуры ядер композитных наночастиц являются такими же, как и у соответствующего серебряного или золотого «объемного» образца.

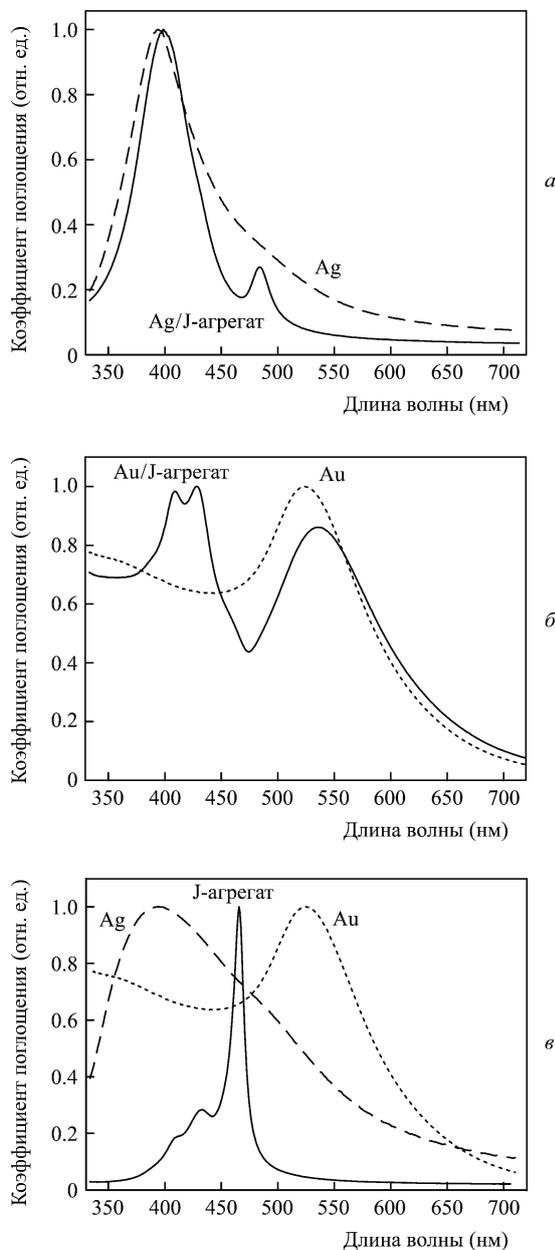


Рис.3. Спектры поглощения света гибридными металлоорганическими наночастицами Ag/J-агрегат (а), Au/J-агрегат (б) и молекулярного J-агрегата цианинового красителя (ТС) (в) (сплошные кривые), а также наночастиц серебра (штриховые кривые) и золота (пунктирные кривые) в водном растворе.

Спектры поглощения гибридных (Ag/ТС и Au/ТС) и чисто металлических (Ag и Au) наночастиц серебра и золота в коллоидных растворах, а также молекулярных J-агрегатов органических красителей были получены в работе с помощью спектрометра SPECORD M40. Результаты соответствующих измерений для наночастиц Ag/ТС и Au/ТС приведены на рис.3а, б. Для сравнения там же даны спектры поглощения наночастиц чистого серебра и золота в коллоидных растворах. На рис.3,в демонстрируется взаимное расположение пиков поглощения таких наночастиц, обусловленных плазмонным резонансом, и пика фотопоглощения ТС, связанного с возбуждением молекулярных J-агрегатов. Отметим, что в спектре поглощения J-агрегата присутствуют искажения, обусловленные поглощением димеров и мономеров красителя в растворе.

Следует обратить внимание на то, что образование композитных наночастиц серебра и золота, покрытых слоем J-агрегата, контролировалось в работе с использованием спектральных методов. Критерием служило то обстоятельство, что спектральное распределение интенсивности и положения пиков поглощения на шкале длин волн для гибридных наночастиц существенным образом отличаются от таковых для спектра, который являлся бы суммой отдельных спектров поглощения чисто металлических наночастиц и ТС.

### 3. Расчет коэффициента поглощения света металлоорганической наночастицей

Для количественного объяснения основных закономерностей в полученных экспериментально спектрах поглощения нами был проведен расчет коэффициента поглощения исследуемых металлоорганических наночастиц в водном растворе. При этом мы исходили из известного выражения для поглощательной способности  $A$  оптически тонкого слоя вещества толщиной  $L$ :

$$A = 1 - T = 1 - \exp(-\kappa L) \approx \sigma N L. \quad (1)$$

Здесь  $T = I/I_0$  – пропускание слоя;  $N$  – концентрация поглощающих частиц;  $\kappa = \sigma N$  – коэффициент поглощения. Для сечения  $\sigma$  поглощения света сферической частицей малого радиуса мы использовали известное выражение [36]

$$\sigma(\omega) = 4\pi k V \text{Im}\{\alpha(\omega)\}, \quad k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_w}, \quad (2)$$

которое соответствует дипольному приближению в теории Ми (см. [37]). Выражение (2) применимо, когда радиус частицы  $r$  значительно меньше длины световой волны  $\lambda$ . Здесь  $c$  – скорость света в вакууме,  $V = 4\pi r^3/3$  – объем композитной наночастицы,  $r_2$  – внешний радиус концентрической сферы, а  $r_1$  – ее внутренний радиус (т.е. радиус ядра, см. рис.1). В пределе малого радиуса ( $r_2 \ll \lambda$ ) удельная поляризуемость  $\alpha$  двухкомпонентной сферической частицы на частоте  $\omega$  может быть описана в рамках электростатического приближения с помощью выражения [38]

$$\alpha = \frac{3(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 + 1)(r_1/r_2)^3 + (\epsilon_2 - 1)(2\epsilon_2 + \epsilon_1)}{4\pi 2(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_2 - 1)(r_1/r_2)^3 + (\epsilon_2 + 2)(2\epsilon_2 + \epsilon_1)}. \quad (3)$$

При применении этой формулы к расчету поляризуемости исследуемой гибридной наночастицы ее металлическое ядро и внешняя оболочка молекулярного J-агрегата считаются однородными материалами, оптические свойства которых описываются частотно-зависящими комплексными диэлектрическими функциями. При этом  $\varepsilon_1(\omega) = \text{Re}\{\varepsilon_1(\omega)\} + i \text{Im}\{\varepsilon_1(\omega)\}$  – диэлектрическая проницаемость металлического ядра относительно окружающей среды (воды), так что  $\varepsilon_1 = \varepsilon_m/\varepsilon_w$ , где  $\varepsilon_m, \varepsilon_w$  – диэлектрические проницаемости металла и воды. Аналогично  $\varepsilon_2(\omega) = \text{Re}\{\varepsilon_2(\omega)\} + i \text{Im}\{\varepsilon_2(\omega)\}$  – диэлектрическая проницаемость J-агрегатной оболочки красителя относительно окружающей среды ( $\varepsilon_2 = \varepsilon_J/\varepsilon_w$ ).

Как следует из (2) и (3), поляризуемость  $\alpha V$  и сечение  $\sigma$  поглощения света наночастицей металла определяются простыми выражениями [36]

$$\alpha = \frac{3 \varepsilon - 1}{4\pi \varepsilon + 2}, \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{12\pi k r^3 \text{Im}\{\varepsilon\}}{[\text{Re}\{\varepsilon\} + 2]^2 + [\text{Im}\{\varepsilon\}]^2}, \quad (5)$$

где  $r \equiv r_1$  – радиус наночастицы;  $\varepsilon \equiv \varepsilon_1 = \varepsilon_m/\varepsilon_w$ .

Для комплексной диэлектрической функции J-агрегата в формуле (3) в первом приближении можно использовать известное выражение [39]

$$\varepsilon_J = 1 + \frac{s}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_J}, \quad (6)$$

которое применялось в ряде работ (см., напр., [40, 41]) для описания оптических свойств молекулярных J-агрегатов и соответствует модели ангармонического осциллятора. При этом для использованного здесь цианинового красителя из экспериментальных данных по поглощению света J-агрегатом получаем  $\omega_0 = 2.6131$  эВ,  $\sqrt{s} = 2.549$  эВ,  $\gamma_J = 0.0658212$  эВ. В данной работе для получения более точных количественных результатов в широком спектральном диапазоне мнимая часть диэлектрической функции J-агрегата исследуемого красителя восстанавливалась из полученных в эксперименте спектров поглощения (рис.3), а ее действительная часть рассчитывалась с помощью соотношения Крамерса – Кронига [36]:

$$\text{Re}\{\varepsilon_J(\omega)\} - 1 = \frac{1}{\pi} \text{V.p.} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}\{\varepsilon_J(x)\}}{x - \omega} dx. \quad (7)$$

Здесь V.p. – интеграл в смысле главного значения.

Диэлектрическая функция воды в видимом диапазоне спектра определяется с помощью стандартных выражений  $\text{Re}\{\varepsilon_w\} = n_w^2 - \kappa_w^2$  и  $\text{Im}\{\varepsilon_w\} = 2n_w\kappa_w$  с использованием табличных данных [42] для коэффициента преломления  $n_w$  и в пренебрежении очень малыми значениями мнимой части показателя преломления  $\kappa_w$ . Отметим, что величина  $\varepsilon_w$  слабо меняется ( $1.77 < \varepsilon_w < 1.82$ ) во всей видимой области.

Для учета влияния размерного эффекта на оптические свойства металлических наночастиц нами было использовано зависящее от их радиуса выражение [26] для комплексной диэлектрической функции  $\varepsilon_m$  металла:

$$\varepsilon_m(\omega, r) = \varepsilon_{\text{bulk}}(\omega) + \omega_p^2 \left( \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_\infty} - \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_r} \right). \quad (8)$$

Здесь  $\varepsilon_{\text{bulk}}$  – диэлектрическая функция объемного металлического образца, полученная на основе имеющихся экспериментальных данных для Ag и Au [43];  $\omega_p$  – плазменная частота;  $\gamma_\infty$  – частота рассеяния электронов в объемном образце;  $\gamma_r$  – частота рассеяния электронов в наночастице радиусом  $r$ . Величина  $\gamma_\infty = V_F/\lambda_\infty$  выражается через скорость Ферми  $V_F$  и среднюю длину свободного пробега электронов  $\lambda_\infty$  в объемном образце ( $\lambda_\infty = 52$  и  $12.8$  нм соответственно для Ag и Au), а  $\gamma_r = \gamma_\infty + \xi V_F/r$  при  $r \ll \lambda_\infty$  – через скорость Ферми  $V_F$  и радиус наночастицы  $r$  (причем для исследуемой гибридной металлоорганической наночастицы следует положить  $r \equiv r_1$ ). Таким образом, величина  $1/\gamma_r$  представляет собой зависящее от радиуса время затухания свободных электронов в наночастице, которое определяется их столкновениями с поверхностью частицы. В формулу для  $\gamma_r$  введена безразмерная константа  $\xi \sim 1$ . Конкретное значение  $\xi$  для случаев Ag и Au будет получено нами из сравнения результатов теории с экспериментальными данными по ширинам спектров поглощения наночастиц серебра и золота. Отметим, что формула (8) учитывает существенное изменение вклада свободных электронов в результирующую диэлектрическую функцию металлической частицы  $\varepsilon_m$  в случае, когда ее радиус становится значительно меньше длины свободного пробега электронов, и оставляет неизменным вклад связанных электронов (подробнее см. [37], гл. 12, с. 423–425).

Расчеты диэлектрических функций наночастиц серебра и золота по формуле (8) и сравнение полученных результатов (при  $r = 5$  нм) с соответствующими значениями для случая объемного металла ( $r = \infty$ ) позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, мнимая часть  $\varepsilon_m$  для наночастиц металла оказывается значительно более чувствительной к размерным эффектам, чем ее действительная часть. Во-вторых, при малом радиусе наночастицы наиболее сильно влияние размерного эффекта на величину  $\text{Im}\{\varepsilon_m\}$  проявляется в длинноволновой области спектра.

#### 4. Обсуждение результатов

На рис.4,*a* приведены результаты расчетов сечения поглощения света композитными наночастицами, ядро которых состоит из серебра, а органическая оболочка – из цианинового красителя в J-агрегатном состоянии. Расчеты выполнены на основе описанной в разд.3 модели для внешнего и внутреннего радиусов концентрических сфер  $r_2 = 4.5$  нм и  $r_1 = 3.5$  нм. Сравнение с экспериментальными данными, приведенными на рис.3, показывает, что теоретическая модель успешно описывает основные закономерности в спектрах поглощения композитных наночастиц Ag/J-агрегат. В частности, расчеты демонстрируют наличие двух существенно различающихся по интенсивности спектральных пиков, один из которых связан с локализованным плазмонным резонансом в серебряном ядре частицы, а другой – с электронным возбуждением молекулярного J-агрегата. Полученные теоретические результаты ( $\lambda_1^{\text{teor}} = 392$  нм и  $\lambda_2^{\text{teor}} = 479$  нм) с неплохой точностью воспроизводят положения максимумов в измеренных спектрах поглощения ( $\lambda_1^{\text{exp}} = 399$  нм и  $\lambda_2^{\text{exp}} = 484$  нм). Здесь уместно еще раз подчеркнуть, что положения максимумов левого и правого спектральных пиков поглощения света композитными наночастицами Ag/J-агрегат отличаются от соответствующих значений

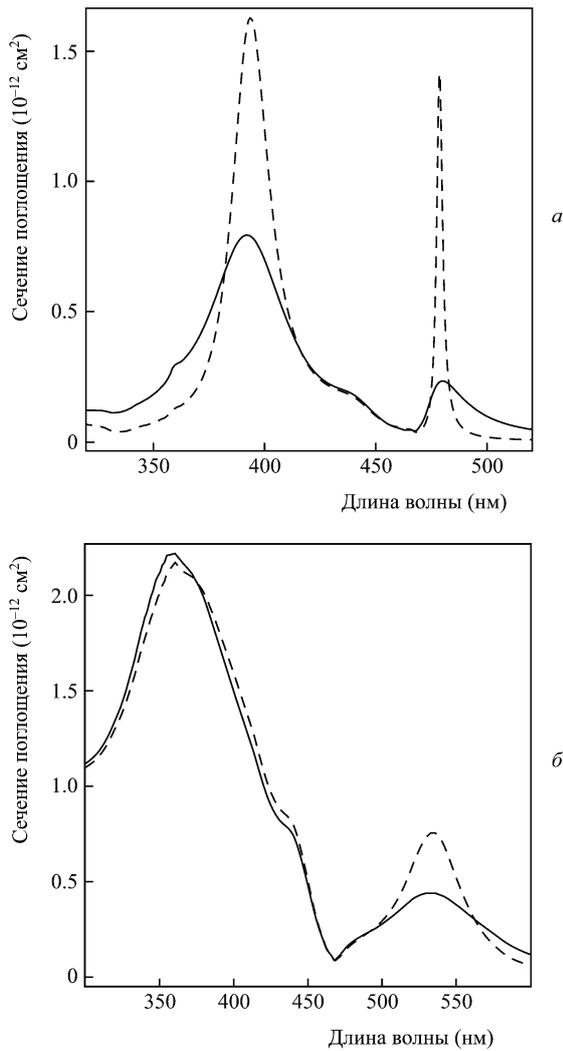


Рис.4. Сечение поглощения света гибридными наночастицами Ag/J-агрегат ( $r_2 = 4.5$  нм,  $r_1 = 3.5$  нм) (а) и Au/J-агрегат ( $r_2 = 3.5$  нм,  $r_1 = 2.5$  нм) (б) в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме. Сплошные кривые – результаты расчетов, полученные с использованием диэлектрических функций  $\epsilon_{Ag}(\omega, r_1)$ ,  $\epsilon_{Au}(\omega, r_1)$  (см. формулу (8)), штриховые кривые рассчитаны с помощью диэлектрических функций  $\epsilon_{Ag-bulk}(\omega)$ ,  $\epsilon_{Au-bulk}(\omega)$  «объемных» образцов.

для чистых наночастиц серебра в водном растворе и для пика полосы поглощения J-агрегата цианинового красителя (см. рис.3).

Как видно из сравнения сплошных и штриховых кривых на рис.4,а, размерные эффекты существенно влияют на спектр поглощения композитных наночастиц Ag/J-агрегат во всем видимом диапазоне длин волн. Это типично для частиц, радиуса которых  $r_{Ag} \sim 3-5$  нм оказывается малым по сравнению со средней длиной свободного пробега электронов в объемном металлическом образце  $\lambda_{\infty}^{Ag} = 52$  нм. В этом случае в результате столкновения с поверхностью металлического ядра происходит значительное увеличение частоты рассеяния электронов  $\gamma_r$  по сравнению со значением  $\gamma_{\infty}$  в объемном образце, что заметно изменяет мнимую часть диэлектрической функции ядра  $\epsilon_{Ag}(\omega, r_1)$ . Согласно формулам (2) и (3), частотно-зависящие поляризуемость и сечение поглощения композитной системы связаны как с диэлектрическими свойствами металлического ядра и органической оболочки, так и с геометрическими параметрами системы (в том числе

с отношением  $r_1/r_2$  и внешним радиусом частицы  $r_2$ ). В то же время рис.4 наглядно демонстрирует, что влияние размерных эффектов на спектр поглощения композитных наночастиц различно в различных диапазонах длин волн. Так, при использовании для расчета левого пика поглощения (связанного с плазмонным резонансом) диэлектрической функции  $\epsilon_{Ag-bulk}(\omega)$  ширина пика значительно меньше полученной в эксперименте. Однако при учете размерного эффекта, обусловленного увеличением частоты рассеяния  $\gamma_r$  свободных электронов в результате их столкновения с поверхностью наночастицы, ширина пика плазмонного резонанса в композитной наночастице возрастает и оказывается в 2.1 раза больше, чем при расчетах с использованием диэлектрической функции  $\epsilon_{Ag-bulk}(\omega)$  (см. рис.4). Величина плазмонного пика в максимуме соответственно в 2 раза меньше. Это значительно улучшает согласие теории с экспериментом и указывает на важную роль размерных эффектов в изучаемых композитных металлоорганических системах.

Следует обратить внимание на то, что учет размерных эффектов для диэлектрической функции серебра оказывается существенным с точки зрения не только лучшего описания распределения интенсивности в пике, связанном с плазмонным резонансом в металлическом ядре, но и адекватного описания поведения спектра поглощения вдали от него. Из рис.4 видно, что для диэлектрической функции серебра влияние размерных эффектов на ширину и амплитуду правого пика (связанного с возбуждением J-агрегата ТС-красителя) также существенно, а следовательно, распределение интенсивности поглощения не может быть корректно описано при использовании  $\epsilon_{Ag-bulk}(\omega)$ . Так, ширина правого пика при учете размерных эффектов приблизительно в 5 раз больше, чем при использовании диэлектрической функции объемного серебряного образца, а его амплитуда соответственно в 5.8 раза меньше. Это показывает, что учет размерных эффектов для диэлектрической функции ядра играет важную роль и в описании правого пика поглощения рассматриваемой композитной системы (Ag/J-агрегат).

Значительный интерес вызывает использование золота в качестве материала ядра наночастицы. В отличие от наночастиц серебра, пик поглощения наночастиц золота оказывается правее пика поглощения J-агрегата цианинового красителя (см. рис.3,б). Результаты расчета сечения поглощения композитными наночастицами Au/J-агрегат в водном растворе показаны на рис.4,б. Используемые в расчетах внешний и внутренний радиусы концентрических сфер ( $r_2 = 3.5$  нм и  $r_1 = 2.5$  нм) соответствовали условиям проведенных в работе экспериментов. Как и в случае композитных наночастиц Ag/J-агрегат, полученные результаты находятся в разумном согласии с экспериментальными данными.

Из сравнения рис.4,а и б видна характерная отличительная особенность композитной системы Au/J-агрегат: пик, связанный с плазмонным резонансом, расположен правее пика, обусловленного возбуждением J-агрегатной оболочки красителя. Более того, интенсивность «плазмонного» пика в максимуме ниже интенсивности «экситонного» пика, т.е. имеет место ситуация, противоположная случаю композитных наночастиц Ag/J-агрегат. Это является следствием различного соотношения энергий возбуждения плазмонного резонанса и френкелевского экситона в изолированных системах Au/J-агрегат и, соответственно, в системах Ag/J-агрегат.

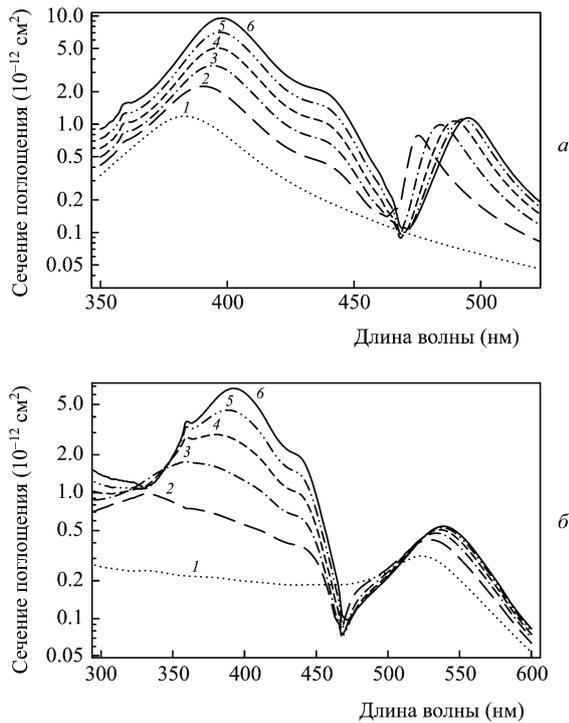


Рис.5. Спектральные зависимости сечений поглощения света композитными наночастицами Ag/J-агрегат (а) и Au/J-агрегат (б) в водном растворе при фиксированном радиусе металлического ядра  $r_1 = 5$  нм и толщинах органической оболочки  $l = 0$  (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5) и 5 нм (6).

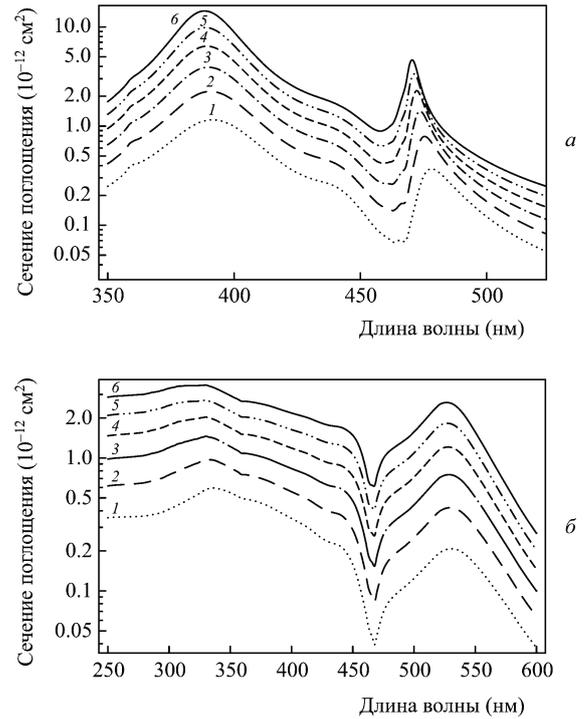


Рис.6. Спектральные зависимости сечений поглощения света композитными наночастицами Ag/J-агрегат (а) и Au/J-агрегат (б) в водном растворе при фиксированной толщине оболочки  $l = 1$  нм и радиусе металлического ядра  $r_1 = 4$  (1), 5 (2), 6 (3), 7 (4), 8 (5) и 9 нм (6).

Обсудим влияние размерного эффекта в выражении (8) для диэлектрической функции металлического ядра на спектр поглощения композитных наночастиц Au/J-агрегат в водном растворе. Наши расчеты показывают, что при использовании размерно-зависящей диэлектрической функции  $\epsilon_{Au}(\omega, r_1)$  ядра наночастицы из золота ширина и интенсивность правого пика (связанного с плазмонным резонансом) оказываются соответственно в 1.8 раза больше и в 1.7 раза ниже, чем при использовании диэлектрической функции  $\epsilon_{Au-bulk}(\omega)$  (см. рис.4,б). Из этого же рисунка видно, что на распределение интенсивности фотопоглощения в левом пике (связанном с электронным возбуждением J-агрегата цианинового красителя) размерные эффекты влияют значительно меньше. Таким образом, в целом размерный эффект влияет на оптические свойства композитных наночастиц Au/J-агрегат значительно слабее, чем в случае системы Ag/J-агрегат. Это объясняется тем, что в случае серебра в исследуемом спектральном диапазоне определяющий вклад в диэлектрическую проницаемость вносят свободные электроны, а в случае золота существенную роль играют и связанные электроны (см., напр., [37]). Кроме того, средняя длина свободного пробега электронов в золоте ( $\lambda_{Au}^{Au} = 12.8$  нм) значительно меньше, чем в серебре ( $\lambda_{Ag}^{Ag} = 52$  нм), так что при размерах частиц  $\sim 5-10$  нм увеличение частоты рассеяния электронов в результате их столкновения с поверхностью наночастицы значительно меньше сказывается на диэлектрических свойствах наночастиц золота.

Обсудим теперь поведение спектров поглощения света композитными наночастицами в зависимости от соотношения между толщиной оболочки органического красителя  $l = r_2 - r_1$  и радиусом наночастицы. Модельные расчеты были проведены нами для систем Ag/J-агрегат и

Au/J-агрегат и в двух различных случаях: фиксированного радиуса ядра частицы ( $r_1 = 5$  нм) и фиксированной толщины оболочки ( $l = 1$  нм).

Результаты расчетов для первого случая изображены на рис.5. Видно, что положение максимумов пиков фотопоглощения гибридных наночастиц сильно зависит от толщины  $l$  слоя органической оболочки красителя. Так, при увеличении отношения  $l/r_2$  максимум плазмонного пика смещается в сторону больших длин волн. Следует также отметить монотонный рост сечения поглощения с увеличением  $l$ . Это, главным образом, есть результат увеличения полного объема  $V = 4\pi r_2^3/3$  композитной наночастицы, поскольку при фиксированном внутреннем радиусе ядра рост  $l$  приводит к увеличению внешнего радиуса  $r_2$  гибридной системы.

Результаты расчетов для второго случая изображены на рис.6. Сечение поглощения здесь растет по той же причине, что и в рассмотренном выше случае. В то же время наблюдается слабое смещение пиков фотопоглощения влево с ростом  $r_1$ . Это объясняется медленным уменьшением отношения  $l/r_2$  при увеличении радиуса ядра частицы.

При сравнении результатов расчета спектров фотопоглощения композитных наночастиц в коллоидном растворе с полученными в работе экспериментальными данными необходимо дополнительно учитывать реальное распределение частиц по размерам. Согласно нашим экспериментальным данным, в результате синтеза получались частицы с размерами ядра  $r_1$  от 2.5 до 4.5 нм (см. рис.2,а). Толщина J-агрегатной оболочки цианинового красителя была приблизительно одинаковой и составляла 1 нм. Результаты расчета спектра поглощения коллоидного раствора металлоорганических наночастиц (Ag/J-агрегат),

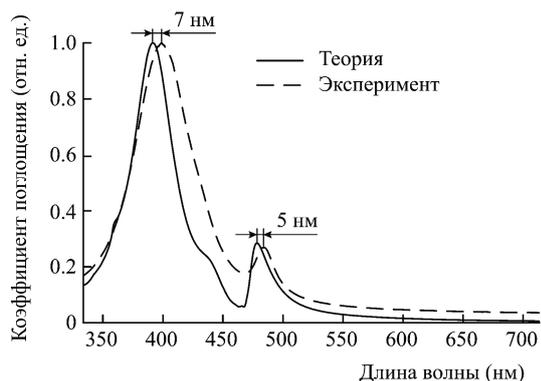


Рис. 7. Сравнение результатов расчета спектра фотопоглощения композитных наночастиц (Ag/J-агрегат) в водном растворе, проведенного с учетом реальной функции распределения частиц по размерам, с полученными в работе экспериментальными данными.

проведенного с учетом реальной функции распределения частиц по размерам, показаны на рис. 7. Там же приведены экспериментальные данные по фотопоглощению исследуемого раствора. Согласно расчетам спектр поглощения имеет два пика с максимумами при  $\lambda_1 = 392$  нм и  $\lambda_2 = 479$  нм. Соответствующие экспериментальные значения составляют 399 и 484 нм. Таким образом, в работе наблюдается неплохое количественное согласие результатов расчета и экспериментальных данных.

## 5. Выводы

В заключение кратко сформулируем основные результаты работы.

1. Проведены экспериментальные и теоретические исследования композитных наночастиц, ядро которых состоит из благородного металла (Ag или Au), а оболочка (толщиной  $\sim 1$  нм) – из органического красителя в J-агрегатном состоянии. Методом ТЕМ микроскопии определена форма изучаемых наночастиц (сферическая), средние размеры ( $d \sim 5$ –10 нм) и распределение по размерам (см. рис. 2). Получены их спектры фотопоглощения в водном растворе, для которых характерно наличие двух пиков (см. рис. 3–5), связанных с плазмонным резонансом в ядре из Ag, Au и с электронным возбуждением молекулярного J-агрегата органической оболочки.

2. Теоретический анализ спектров поглощения изучаемых гибридных нанообъектов проведен в рамках модели, основанной на дипольном приближении в теории Ми и на расчетах частотно-зависящей комплексной поляризуемости системы двух концентрических сфер с учетом размерного эффекта для диэлектрической функции металлического ядра. Диэлектрическая функция J-агрегата рассчитана с помощью полученных в работе экспериментальных данных и соотношения Крамерса – Кронига.

3. Показано, что используемая модель позволяет описать основные закономерности в измеренных спектрах поглощения. Конкретные расчеты были проведены для систем Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат и широкого набора геометрических параметров композитной системы (в том числе при различных соотношениях между внутренним и внешним радиусами частицы). Для частиц с ядром из серебра установлено существенное влияние размерного эффекта (связанного с изменением вклада свободных электронов в диэлектрическую функцию металлического ядра

наночастицы в результате рассеяния на его поверхности по сравнению с случаем рассеяния в объемном образце) на оптические характеристики гибридных наночастиц.

4. Установлено, что положения максимумов в пиках фотопоглощения и их интенсивности сильно зависят от соотношения между размерами ядра и оболочки композитной наночастицы. Изменение оптических констант материала ядра также приводит к существенному изменению спектров поглощения. Это открывает возможность эффективного управления эффектами плазмон-экситонного взаимодействия и оптическими характеристиками композитных материалов (в том числе однослойных и многослойных пленок), созданных на основе исследуемых металлоорганических наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-02-01024, 09-02-00546, 07-02-00656, 08-02-90464-Укр.), РНПВШ (проект № 2.1.1/4294), программ «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения» и «Физические и технологические исследования полупроводниковых лазеров, направленные на достижения предельных параметров» Отделения физических наук РАН, а также гранта Президента РФ государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-4365.2008.2 и проекта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 02.740.11.0447).

- Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A. *Chem. Rev.*, **105**, 1025 (2005).
- Biju V., Itoh T., Anas A., Sujith A., Ishikawa M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **391**, 2469 (2008).
- Ohtsu M., Kobayashi K. *Optical Near Fields* (Berlin: Springer-Verlag, 2004).
- Naruse M., Kawazoe T., Yatsui T., Sangu S., Kobayashi K., Ohtsu M., in *Progress in Nano-Electro-Optics V* (Berlin: Springer, 2006, pp. 63–107).
- Nanoplasmonics. From Fundamentals to Applications*. S. Kawata, H. Masuhara (Eds), *Proc. 2nd Intern. Nanophotonics Symp. Handai* (Osaka, Japan: Osaka University, 2004).
- Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **32**, 727 (2002).
- Kuznetsova T.I., Lebedev V.S. *Phys. Rev. E*, **78**, 016607 (2008).
- Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **39**, 455 (2009).
- Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **39**, 575 (2009).
- Yatsui T., Sangu S., Kawazoe T., Ohtsu M., An S.J., Yoo J., Yi G.S. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 223110 (2007).
- Naruse M., Yatsui T., Hori H., Kitamura K., Ohtsu M. *Opt. Express*, **15**, 11790 (2007).
- Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **33**, 931 (2003).
- Kuznetsova T.I., Lebedev V.S., Tselvik A.M. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **6**, 338 (2004).
- Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **34**, 361 (2004).
- Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **79**, 70 (2004).
- Kuznetsova T.I., Lebedev V.S. *Phys. Rev. B*, **70**, 035107 (2004).
- Лебедев В.С., Кузнецова Т.И., Витухновский А.Г. *Докл. РАН*, **410**, 749 (2006).
- Ivanov S.A., Nanda J., Piryatinski A., Achermann M., Balet L.P., Bezel I.V., Anikeeva P.O., Tretiak S., Klimov V.I. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10625 (2004).
- Витухновский А.Г., Исаев А.А., Лебедев В.С. *Российские нанотехнологии*, **3**, 110 (2008).
- Kim H., Achermann M., Balet L.P., Hollingsworth J.A., Klimov V.I. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 544 (2005).
- Mertens H., Biteen J.S., Atwater H.A., Polman A. *Nano Lett.*, **6**, 2622 (2003).
- Vasa P., Pomraenke R., Schwieger S., Mazur Y.I., Kunets V., Srinivasan P., Johnson E., Kihm J. E., Kim D.S., Runge E., Salamo G., Lienau C. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 116801 (2008).

23. Prodan E., Nordlander P. *Nano Lett.*, **3**, 543 (2003).
24. Bouhelier A., Wiederrecht G.P. *Phys. Rev. B*, **71**, 195406 (2005).
25. Sugawara Y., Kelf T.A., Baumberg J.J. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 266808 (2006).
26. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995).
27. Daniel M.-C., Astruc D. *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004).
28. Raether H. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Berlin: Springer-Verlag, 1986).
29. Barnes W.L. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **8**, 87 (2006).
30. Willets K.A., Van Duyne R.P. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 267 (2007).
31. Егоров В.В., Алфимов М.В. *УФН*, **177**, 1033 (2007).
32. Komotani N., Tsubonishi M., Fujita T., Asami K., Yonezawa Y. *Langmuir*, **17**, 578 (2001).
33. Sato T., Tsugawa F., Tomita T., Kawasaki M. *Chem. Lett.*, **30**, 402 (2001).
34. Hranisavljevic J., Dimitrijevic N.M., Wurtz G.A., Wiederrecht G.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4536 (2002).
35. Wurtz G.A., Hranisavljevic J., Wiederrecht G.P. *J. Microsc.*, **210**, 340 (2003).
36. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982).
37. Борен К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М.: Мир, 1986).
38. Gutler A. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **11**, 65 (1952).
39. Pockrand I., Brillante A., Mobius D. *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 499 (1980).
40. Wakamatsu T., Odauchi S. *Appl. Opt.*, **42**, 6929 (2003).
41. Kuhn H., Försterling H.D. *Principles of Physical Chemistry* (New York: Wiley, 2000).
42. Kay G.W.C., Laby T.H. *Tables of Physical and Chemical Constants and Some Mathematical Functions* (Longman, 1995).
43. Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).