

Эффекты плазмон-экситонного взаимодействия при поглощении и рассеянии света двухслойными наночастицами металл/J-агрегат

В.С.Лебедев, А.С.Медведев

Исследованы эффекты плазмон-экситонного взаимодействия при поглощении и рассеянии света гибридными наночастицами, состоящими из металлического ядра и J-агрегатной оболочки органического красителя. Расчеты спектральных характеристик частиц проведены для двух concentрических сфер в рамках обобщенной теории Ми в широких диапазонах длин волн и геометрических параметров системы для различных материалов ядра (Ag, Au, Cu, Al) и оболочки цианинового красителя (ТС, ОС и РИС). Определены собственные частоты гибридных мод системы и интенсивности пиков фотопоглощения. Изучены их зависимости от силы осциллятора перехода в J-полосе красителя, радиуса ядра и толщины оболочки. Продемонстрирован качественно различный характер влияния эффектов взаимодействия френкелевского экситона с дипольными и мультипольными плазмонами на оптические свойства исследуемых композитных наночастиц. Показано, что при варьировании размеров и оптических констант материалов частицы изменяется общее число спектральных пиков и происходит существенное перераспределение их интенсивностей в максимумах. Найдены области доминирования процессов поглощения и рассеяния света в спектрах экстинкции.

Ключевые слова: оптика наноструктур, композитные наночастицы ядро–оболочка, локализованные плазмоны, молекулярные J-агрегаты, френкелевские экситоны, плазмон-экситонное взаимодействие.

1. Введение

Исследование оптических свойств гибридных наноматериалов представляет интерес для ряда фундаментальных задач нанооптики и для прикладных исследований и разработок по созданию оптоэлектронных и фотонных устройств нового поколения, таких как светоизлучающие диоды [1], фотовольтаические элементы [2] и фотонные переключатели [3]. Знание оптических свойств гибридных наноструктур и понимание эффектов, возникающих при их взаимодействии со светом, необходимо для ряда актуальных приложений оптики ближнего поля [4, 5]. Композитные наноструктуры используются в работах по нанолазерам и по генерации стимулированного излучения плазмон-поляритонов [6–9].

В последние годы заметно активизировались исследования оптических свойств разнообразных композитных наноструктур металл/диэлектрик и металл/полупроводник [10]. Оптические свойства металлических наночастиц хорошо известны. Гибридные металлосодержащие наночастицы обладают рядом уникальных особенностей. Интересный пример гибридных наночастиц – металлические наноболочки, состоящие из диэлектрического ядра (например, SiO₂), покрытого тонким слоем благо-

родного металла [11]. Оптические свойства таких наночастиц были исследованы в ряде работ (см., напр., [12, 13]). Показано, что варьирование отношения толщины оболочки к полному радиусу частицы дает возможность существенно изменять частоты плазмонных мод наноболочки в широком спектральном диапазоне – от ИК до УФ области.

В настоящей работе изучаются оптические свойства наночастиц другого рода, которые состоят из металлического ядра, покрытого тонким слоем молекулярных J-агрегатов (рис.1). J-агрегаты – это нанокластеры нековалентно связанных органических молекул красителя, в которых электронные возбуждения отдельных молекул благодаря трансляционному порядку обобществляются, образуя френкелевские экситонные состояния [14]. Авторы работы [15] продемонстрировали возможность образования J-агрегатов цианиновых красителей на сферической поверхности наночастиц благородных металлов (Ag, Au) в водном растворе. Это открыло возможность исследования эффектов электромагнитной связи органической оболочки наночастицы с ее металлическим ядром и, следовательно, изучения влияния плазмон-экситонного взаимодействия на оптические свойства наночастиц металл/J-агрегат. Экспериментальные исследования структуры и спектроскопических свойств гибридных наночастиц диаметром ~10 нм, состоящих из металлического ядра (Ag или Au), покрытого монослоем J-агрегатов цианинового красителя ТС толщиной ~1 нм, проводились в работах [16–22]. Теоретическое описание полученных спектров поглощения наночастиц серебра и золота, покрытых J-агрегатами ТС-красителя в водном растворе, было дано в [19–22] с использованием квазистатического приближения и простой модели для дипольной поляризуемости двух concentрических сфер. Такой подход оправдан лишь для частиц очень малого радиуса ($r \lesssim 10$ нм).

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

А.С.Медведев. Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9

Поступила в редакцию 20 февраля 2012 г., после доработки – 21 мая 2012 г.

Наряду с указанными выше двухкомпонентными сферическими наночастицами малого радиуса ($r \sim 5$ нм) в ряде работ были синтезированы двух- и трехкомпонентные наноструктуры различной формы и существенно больших размеров (15–150 нм), которые содержат металлическую сердцевину и внешнюю J-агрегатную оболочку [23–26]. Интерес к такого рода гибридным наноструктурам связан с тем, что при увеличении их размера константа плазмон-экситонной связи возрастает, а ее характер существенно модифицируется и уже не сводится к взаимодействию френкелевского экситона лишь с локализованным дипольным плазмоном. Спектры поглощения и рассеяния света такими композитными наноструктурами представляют собой достаточно сложную картину, являющуюся результатом взаимодействия экситона с мультипольными плазмонами различных порядков. Исследование спектральных и нелинейно-оптических свойств гибридных металлodieлектрических наноструктур и изучение эффектов, возникающих при их взаимодействии с оптическим излучением, имеют значительный интерес и для различных приложений, в том числе в биологии [27, 28] и при разработке органических светодиодов [29], фотодетекторов и солнечных батарей [30, 31].

В настоящей работе нами проведены детальные расчеты спектральных характеристик двухкомпонентных наночастиц металл/J-агрегат для широких наборов длин волн и геометрических параметров системы и для различных материалов ядра (Ag, Au, Cu, Al) и оболочки цианиновых красителей. Для выбранных нами в качестве оболочки J-агрегатов красителей ТС (натриевая соль 3,3'-дисульфопропил-5,5'-дихлоротиацианина), ОС (триэтиламмониевая соль 3,3'-дисульфопропил-5,5'-дихлорооксацианина) и РС (триэтиламмониевая соль 1,1'-дисульфопропил-2,2'-цианина) пики поглощения лежат в различных областях спектра относительно пиков плазмонных резонансов, а силы осцилляторов переходов в J-полосе радикально отличаются друг от друга. Это приводит к качественно различному характеру взаимодействия френкелевского экситона с локализованными плазмонами и к различному влиянию этого взаимодействия на спектральные характеристики исследуемых наносистем в режимах слабой и сильной плазмон-экситонной связи. В расчетах радиус ядра частицы варьируется от 5 до 65 нм, толщина оболочки – от 1 до 5 нм, а длина световой волны изменяется в диапазоне от УФ до ближней ИК области. В такой ситуации простые формулы квазистатического приближения неприменимы. Поэтому расчеты проведены нами с использованием обобщенной теории Ми для двухслойных частиц, модифицированной за счет учета размерного эффекта для диэлектрической проницаемости ядра, обусловленного рассеянием свободных электронов на сферической поверхности раздела металла и J-агрегата. Диэлектрическая проницаемость оболочки описана в модели ангармонического осциллятора с приведенной силой осциллятора перехода в J-полосе.

Одна из основных целей работы состоит в демонстрации качественно различного характера взаимодействия локализованных плазмонов в металлическом ядре гибридной частицы с молекулярным френкелевским экситоном J-агрегатной оболочки и в изучении его влияния на спектры поглощения и рассеяния света наночастицами. Для решения этой задачи нами разработана аналитическая модель для определения частот гибридных мод композитной системы и проведены численные расчеты спектральных положений и максимальных интенсивностей пиков

фотопоглощения исследуемых наночастиц. Изучены их зависимости от приведенной силы осциллятора перехода в J-полосе красителя, а также от радиуса ядра и толщины оболочки. Показано, что эти величины определяют характер плазмон-экситонной связи в системе. Определены границы, разделяющие области доминирования процессов поглощения и рассеяния света. Полученные нами результаты дают новую информацию об оптических свойствах изучаемых гибридных наночастиц и эффективности взаимодействия френкелевского экситона молекулярных J-агрегатов красителей с локализованными в металлическом ядре дипольными и мультипольными плазмонами.

2. Общие формулы для мультипольного разложения вкладов ТМ и ТЕ мод в сечения поглощения и рассеяния света двухслойными частицами

Приведем точные выражения для сечений поглощения и рассеяния света двухкомпонентной сферической наночастицей, применимые при произвольном соотношении между длиной световой волны и полным радиусом частицы. Схематическое изображение гибридной частицы с ядром радиусом r_1 и оболочкой толщиной $l = r_2 - r_1$, окруженной пассивной средой с диэлектрической и магнитной проницаемостями $\epsilon_h(\omega)$ и $\mu_h = 1$ соответственно, приведено на рис. 1. Материалы, из которых состоят концентрические сферические слои, предполагаются однородными и изотропными с комплексными частотно-зависящими диэлектрическими проницаемостями $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ и магнитными проницаемостями $\mu_1 = \mu_2 = 1$. На частицу падает линейно поляризованная плоская монохроматическая волна, напряженность которой пропорциональна $\exp(-i\omega t + ik_h z)$. Падающая волна частично рассеивается и поглощается частицей. Обобщение точной теории Ми поглощения и рассеяния света однородной сферой (см., напр., [32]) на случай двухкомпонентных частиц сферической формы впервые было проведено в работах [33, 34], а затем в [35, 36] с использованием стандартных граничных условий для полей при $r = r_1$ и $r = r_2$.

Общие выражения для сечений поглощения σ_{abs} и рассеяния σ_{scat} света многослойной сферической частицей, а также для полного сечения экстинкции σ_{ext} могут быть

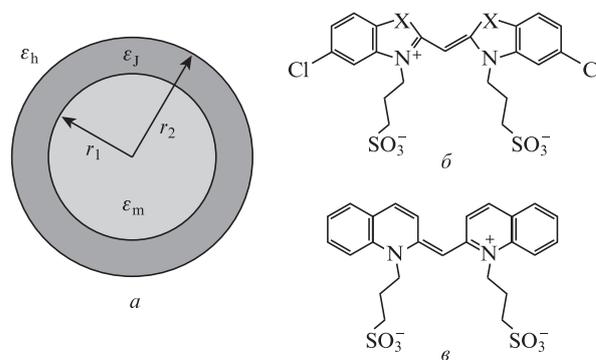


Рис. 1. Схематическое изображение частицы, которая состоит из металлического ядра с диэлектрической проницаемостью ϵ_m и J-агрегатной оболочки с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 и окружена средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_h (а), а также структурные формулы молекул анионных цианиновых красителей ТС ($X = S$) и ОС ($X = O$) (б) и РС (в).

представлены в том же виде, что и в случае однородной сферы [32]:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\pi}{2k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(2-|2a_n-1|^2-|2b_n-1|^2), \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{scat}} = \frac{2\pi}{k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2+|b_n|^2), \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n). \quad (3)$$

Здесь a_n и b_n – коэффициенты разложения поперечно-электрических (ТЕ) и поперечно-магнитных (ТМ) мод рассеянной волны соответственно; n – порядок мультипольности; $k_h = \omega\sqrt{\varepsilon_h}/c$ – модуль волнового вектора света в окружающей частице среде. Конкретные выражения для коэффициентов разложения a_n , b_n и их значения определяются спецификой задачи и зависят от геометрических параметров гибридной частицы и диэлектрических проницаемостей ядра, оболочки и окружающей среды.

В случае двухслойных сферических наночастиц ядро–оболочка (рис.1) нами был повторен вывод общих выражений для комплексных коэффициентов разложения a_n и b_n рассеянного электромагнитного поля в рамках теоретического подхода, разработанного в [33–36], с использованием граничных условий для полей при $r = r_1$ и $r = r_2$. Окончательные выражения для a_n и b_n удобно представить в виде

$$a_n = X_n^{(a)}/Y_n^{(a)}, \quad b_n = X_n^{(b)}/Y_n^{(b)}, \quad (4)$$

где функции $X_n^{(a)}$, $Y_n^{(a)}$ и $X_n^{(b)}$, $Y_n^{(b)}$ в компактном виде могут быть выражены через детерминанты. Явные выражения для функций $X_n^{(a)}$ и $Y_n^{(a)}$, определяющих вклад ТЕ моды n -го порядка, имеют вид

$$X_n^{(a)} = \begin{vmatrix} j_n(k_1 r_1) & j_n(k_2 r_1) & y_n(k_2 r_1) & 0 \\ u_n'(k_1 r_1) & u_n'(k_2 r_1) & v_n'(k_2 r_1) & 0 \\ 0 & j_n(k_2 r_2) & y_n(k_2 r_2) & j_n(k_h r_2) \\ 0 & u_n'(k_2 r_2) & v_n'(k_2 r_2) & u_n'(k_h r_2) \end{vmatrix}, \quad (5)$$

$$Y_n^{(a)} = \begin{vmatrix} j_n(k_1 r_1) & j_n(k_2 r_1) & y_n(k_2 r_1) & 0 \\ u_n'(k_1 r_1) & u_n'(k_2 r_1) & v_n'(k_2 r_1) & 0 \\ 0 & j_n(k_2 r_2) & y_n(k_2 r_2) & h_n^{(1)}(k_h r_2) \\ 0 & u_n'(k_2 r_2) & v_n'(k_2 r_2) & w_n'(k_h r_2) \end{vmatrix}. \quad (6)$$

Здесь $k_1 = \omega\sqrt{\varepsilon_1}/c$ и $k_2 = \omega\sqrt{\varepsilon_2}/c$ – модули волновых векторов света в ядре и оболочке соответственно; $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon_m(\omega)$ и $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_l(\omega)$ – комплексные диэлектрические проницаемости металлического ядра и органической оболочки на частоте падающего света ω ; r_2 – внешний радиус частицы; $j_n(z)$, $y_n(z)$ и $h_n^{(1)}(z)$ – сферические функции Бесселя, Неймана и Ганкеля, а $u_n(z) = zj_n'(z)$, $v_n(z) = zy_n'(z)$ и $w_n(z) = zh_n^{(1)'}(z)$ – сферические функции Риккати–Бесселя, Риккати–Неймана и Риккати–Ганкеля соответственно; штрих обозначает дифференцирование функции по ее аргументу.

Аналогично окончательные выражения для функций $X_n^{(b)}$ и $Y_n^{(b)}$, определяющих вклад ТМ мод, могут быть представлены в виде

$$X_n^{(b)} = \begin{vmatrix} j_n(k_1 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} j_n(k_2 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} y_n(k_2 r_1) & 0 \\ u_n'(k_1 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} u_n'(k_2 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} v_n'(k_2 r_1) & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_h}} j_n(k_2 r_2) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_h}} y_n(k_2 r_2) & j_n(k_h r_2) \\ 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_2}} u_n'(k_2 r_2) & \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_2}} v_n'(k_2 r_2) & u_n'(k_h r_2) \end{vmatrix}, \quad (7)$$

$$Y_n^{(b)} = \begin{vmatrix} j_n(k_1 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} j_n(k_2 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} y_n(k_2 r_1) & 0 \\ u_n'(k_1 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} u_n'(k_2 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} v_n'(k_2 r_1) & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_h}} j_n(k_2 r_2) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_h}} y_n(k_2 r_2) & h_n^{(1)}(k_h r_2) \\ 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_2}} u_n'(k_2 r_2) & \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_2}} v_n'(k_2 r_2) & w_n'(k_h r_2) \end{vmatrix}. \quad (8)$$

Совместно с формулами (1)–(3) выражения (4)–(8) позволяют провести расчеты как суммарных сечений поглощения, рассеяния и экстинкции, так и вкладов отдельных членов мультипольного ряда, соответствующих ТМ и ТЕ модам различного порядка.

3. Квазистатическое приближение

Для частиц, радиус которых много меньше длины световой волны, можно использовать квазистатическое приближение и ограничиться вкладом электродипольного члена ($n = 1$). При этом выражения для сечения поглощения и рассеяния приобретают вид [32]:

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = 4\pi k_h V \text{Im}[\tilde{\alpha}(\omega)], \quad (9)$$

$$\sigma_{\text{scat}}(\omega) = \frac{8\pi}{3} k_h^4 V^2 |\tilde{\alpha}(\omega)|^2.$$

Здесь $\tilde{\alpha} = \alpha/V$ – эффективная поляризуемость единицы объема V частицы с поляризуемостью α . Наиболее простой вид имеет выражение для дипольной поляризуемости сферической металлической частицы с диэлектрической проницаемостью ε_m [32]:

$$\tilde{\alpha} = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h}. \quad (10)$$

Для двухслойной сферической частицы в (9), (10) вместо ε_m следует использовать эффективную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_2^{\text{eff}}$ системы ядро–оболочка, которая эквивалентна диэлектрической проницаемости однородной сферы и вычисляется по формуле [37]

$$\varepsilon_2^{\text{eff}} = \varepsilon_2 \frac{2[1 - (r_1/r_2)^3] + [1 + 2(r_1/r_2)^3](\varepsilon_1/\varepsilon_2)}{[2 + 2(r_1/r_2)^3] + [1 - (r_1/r_2)^3](\varepsilon_1/\varepsilon_2)}. \quad (11)$$

Таким образом, выражение для дипольной поляризуемости $\tilde{\alpha}$ двухслойной частицы объемом V представляется в виде

$$\tilde{\alpha} = \frac{3}{4\pi} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_h)(r_1/r_2)^3 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_h)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_h)(r_1/r_2)^3 + (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_h)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}. \quad (12)$$

Совместно с (9) это выражение дает возможность оценить электродипольный вклад в сечения поглощения и рассеяния света малыми гибридными частицами.

4. Диэлектрические проницаемости

Диэлектрическую проницаемость благородного металла можно представить в виде суммы вкладов свободных и связанных электронов: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{intra}}(\omega) + \varepsilon_{\text{inter}}(\omega)$. Вклад свободных электронов может быть описан формулой Друде

$$\varepsilon_{\text{intra}}(\omega) = \varepsilon_{\text{m}}^{\infty} - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{intra}}}. \quad (13)$$

Здесь ω_{p} – плазменная частота; γ_{intra} – коэффициент затухания ($1/\gamma_{\text{intra}}$ – время релаксации); $\varepsilon_{\text{m}}^{\infty}$ – диэлектрическая проницаемость металла при высоких частотах. Если размер частицы мал по сравнению со средней длиной l_{∞} свободного пробега электронов в объемном металле, то при расчете $\varepsilon_{\text{intra}}(\omega)$ необходимо учитывать размерный эффект, обусловленный рассеянием свободных электронов на границе раздела металла и J-агрегата. Это приводит к зависимости коэффициента затухания γ_{intra} и, следовательно, диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\text{intra}}$ как от частоты, так и от радиуса r_1 металлического ядра. В настоящей работе для эффективного коэффициента затухания будем использовать феноменологическое выражение [38]

$$\gamma_{\text{intra}}^{\text{r}} = \gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}} + \xi \frac{v_{\text{F}}}{r_1}. \quad (14)$$

Здесь v_{F} – скорость Ферми; ξ – безразмерная константа порядка единицы, которая определяется из сравнения с экспериментальными данными по поглощению света металлическими частицами; $\gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}}$ – коэффициент затухания в объемном металле.

Вклад связанных электронов (электронных переходов между валентной d-зоной и sp-зоной проводимости для благородных металлов) может быть рассчитан в рамках приближения случайных фаз [39]:

$$\varepsilon_{\text{inter}}(\omega) = K \int_{\omega_{\text{g}}}^{\infty} dx \frac{\sqrt{x - \omega_{\text{g}}}}{x} [1 - F(x, \Theta)] \times \frac{(x^2 - \omega^2 + \gamma_{\text{inter}}^2 - 2i\omega\gamma_{\text{inter}})}{(x^2 - \omega^2 + \gamma_{\text{inter}}^2)^2 + 4\omega^2\gamma_{\text{inter}}^2}. \quad (15)$$

Здесь $F(\omega, \Theta)$ – функция распределения электронов по энергиям $\hbar\omega$ при температуре Θ , а γ_{inter} – коэффициент затухания для межзонных переходов. В соответствии с [39] рассматриваются переходы между бездисперсионной d-зоной и параболической sp-зоной проводимости с эффективной массой электрона m_* и минимумом его энергии $\hbar\omega_{\text{g}}$ относительно d-зоны. Константа $K = 8D^2e^2m_*\sqrt{2m_*}/(\pi\hbar^3m_c^2)$, где D – дипольный момент перехода, который можно вычислить по теореме о сумме сил осцилляторов. Отметим, что на вклад связанных электронов (15) размерный эффект оказывает слабое влияние. Таким образом, для адекватного описания обоих вкладов в диэлектрическую проницаемость металлического ядра с учетом размерного эффекта можно использовать выражение

$$\varepsilon_{\text{m}}(\omega, r) = \varepsilon_{\text{bulk}}(\omega) + \omega_{\text{p}}^2 \left(\frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}}} - \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{intra}}^{\text{r}}} \right), \quad (16)$$

Табл.1. Параметры J-агрегатов цианиновых красителей ТС, ОС и PIC.

Краситель	$\varepsilon_{\text{J}}^{\infty}$	ω_0 (эВ)	λ_0 (нм)	f	Γ (эВ)	Литература
ТС	1	2.68	462.6	0.90	0.066	[15]
ОС	1	3.04	407.2	0.01	0.039	[43]
PIC	2.9	2.13	582.1	0.10	0.033	[23, 44]

следуя подходу, изложенному в [38]. Здесь $\varepsilon_{\text{bulk}}$ – диэлектрическая проницаемость объемного металла, полученная из экспериментальных данных для Ag, Au, Cu [40] и Al [41].

Диэлектрическая функция молекулярного экситона в J-агрегатной оболочке красителя в модели ангармонического осциллятора описывается выражением

$$\varepsilon_{\text{J}}(\omega) = \varepsilon_{\text{J}}^{\infty} + \frac{f\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}, \quad (17)$$

где ω_0 – частота перехода, соответствующая центру полосы; Γ – ширина контура; f – приведенная сила осциллятора; $\varepsilon_{\text{J}}^{\infty}$ – диэлектрическая проницаемость вдали от центра J-полосы поглощения. Параметры лоренцевского контура J-полосы красителя определяются из экспериментальных данных. Для J-агрегатов исследуемых цианиновых красителей эти параметры приведены в табл.1.

Все расчеты сечений проведены в настоящей работе для гибридных наночастиц металл/J-агрегат в водном растворе в качестве окружающей среды. Диэлектрическая проницаемость воды ε_{w} в видимом диапазоне изменяется слабо ($1.77 < \varepsilon_{\text{w}} < 1.82$ при $350 \text{ нм} < \lambda < 700 \text{ нм}$) и может быть определена по экспериментальным данным [42].

5. Основные закономерности в спектрах поглощения гибридных наночастиц

Ниже обсуждаются основные закономерности в спектрах поглощения наночастиц серебра и золота, покрытых J-агрегатами цианиновых красителей ТС, ОС и PIC. Для таких красителей пики поглощения в J-полосе расположены в различных областях длин волн относительно пиков плазмонных резонансов частиц Ag и Au, а приведенные силы осцилляторов перехода сильно отличаются друг от друга (табл.1). Расчеты выполнены по точным формулам разд.2 для сечений поглощения и рассеяния света в широких диапазонах длин волн и геометрических параметров композитной системы с использованием диэлектрических проницаемостей металлического ядра и J-агрегатной оболочки, описанных в разд.4.

На рис.2 приведены результаты расчетов сечений фотопоглощения гибридных частиц Ag/ТС и Au/ТС в водном растворе, выполненных по общим формулам (1) и (4)–(8). Внутренний и внешний радиусы концентрических сфер выбраны равными 20 и 23 нм соответственно. Видно, что в видимом диапазоне имеются два ярко выраженных пика в распределении интенсивности по спектру. Для частиц Ag/ТС максимумы спектральных пиков лежат при $\lambda_{\text{Ag}}^{(1)} = 419 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{Ag}}^{(2)} = 482 \text{ нм}$, в то время как для частиц Au/ТС теория дает $\lambda_{\text{Au}}^{(1)} = 543 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{Au}}^{(2)} = 387 \text{ нм}$.

Сравнение результатов, представленных на рис.2,а и б, демонстрирует характерные отличия в поведении спектров поглощения частиц с ядрами из серебра и золота. Для частиц Ag/ТС указанные пики поглощения существенно различаются по интенсивности. Положение ле-

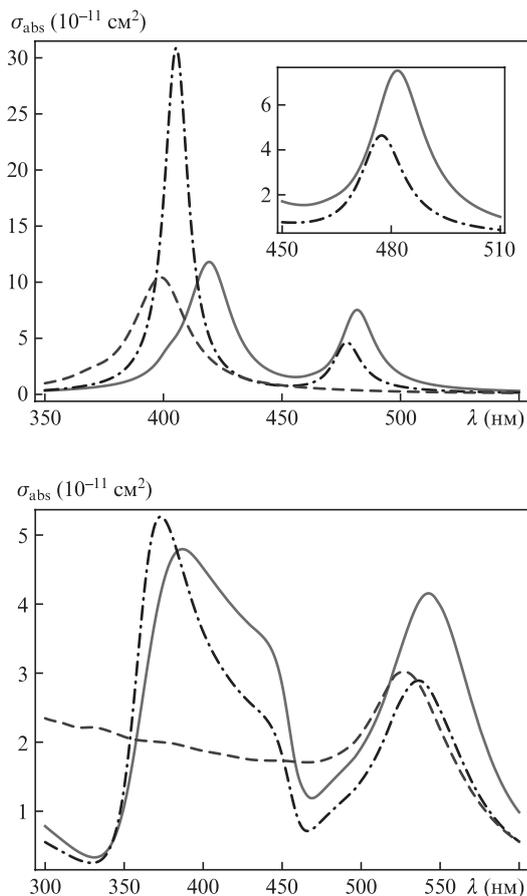


Рис.2. Сечения фотопоглощения σ_{abs} частиц Ag/ТС (а) и Au/ТС (б) в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме λ при радиусе ядра $r_1 = 20$ нм и толщине оболочки $l = 3$ нм. Сплошные кривые – расчет по точным формулам (1), (4)–(8), штрих-пунктирные кривые – расчет в квазистатическом приближении (см. формулы (9) и (12)), штриховые кривые – расчет для непокрытых частиц серебра и золота ($r = 20$ нм).

вого пика достаточно близко к положению пика, обусловленного локализованным дипольным плазмонным резонансом непокрытой частицы серебра. При выбранных геометрических параметрах красный сдвиг левого пика (относительно положения максимума пика поглощения непокрытой частицы серебра) $\Delta\lambda = 25$ нм. Правый пик поглощения частицы Ag/ТС смещен относительно невозмущенной длины волны λ_0 , соответствующей центру линии поглощения J-агрегата ТС-красителя, на $\Delta\lambda = 20$ нм. Обратная ситуация имеет место для частиц Au/ТС. Здесь правый спектральный пик композитной системы смещен в длинноволновую область ($\Delta\lambda = 17$ нм) относительно пика непокрытой частицы золота. Левый пик существенно сдвинут ($\Delta\lambda = 75$ нм) относительно центра линии поглощения ($\lambda_{\text{ТС}} = 462$ нм) J-агрегата ТС. Интенсивность правого пика оказывается несколько меньше, чем левого. Это является результатом различного влияния плазмон-экситонного взаимодействия в системах Ag/ТС и Au/ТС и следствием различного соотношения между энергией возбуждения френкелевского экситона в оболочке ТС-красителя и энергиями плазмонных резонансов в Ag и Au (максимум поглощения J-полосы ТС-красителя на $\lambda_{\text{ТС}} = 462$ нм расположен между максимумами пиков поглощения непокрытых частиц серебра и золота радиусом 20 нм на $\lambda_{\text{Ag}} = 399$ нм и $\lambda_{\text{Au}} = 537$ нм).

Иная ситуация реализуется, если металлическое ядро (Ag или Au) покрыто J-агрегатом PIC-красителя, у которого сила осциллятора перехода в J-полосе на порядок меньше, чем у ТС-красителя (табл.1). Кроме того, невозмущенный пик J-агрегата на $\lambda_{\text{PIC}} = 583$ нм находится правее максимумов обоих пиков поглощения, соответствующих дипольным плазмонным резонансам частиц серебра и золота. При этом пики поглощения частиц Ag/PIC и Au/PIC, положения которых близки к положениям соответствующих невозмущенных пиков плазмонных резонансов в Ag и Au, в обоих случаях расположены левее второго пика гибридной системы (рис.3). Видно, что в первом случае (рис.3,а) максимальные интенсивности левого и правого пиков особенно сильно отличаются друг от друга из-за значительного сдвига $\Delta\lambda = \lambda_0^{\text{J}} - \lambda_{\text{res}}^{\text{Ag}}$ пика плазмонного резонанса непокрытой частицы серебра от центра J-полосы поглощения красителя PIC. Во втором случае (рис.3,б) существенно меньший сдвиг $\Delta\lambda = \lambda_0^{\text{J}} - \lambda_{\text{res}}^{\text{Au}}$ пика плазмонного резонанса непокрытой частицы золота от пика поглощения J-агрегата красителя PIC приводит к выравниванию максимальных интенсивностей левого и правого пиков в спектре поглощения частиц Au/PIC по сравнению со случаем частиц Ag/PIC. Отметим также, что правый пик на рис.3,б расщеплен на две компоненты.

Все сплошные кривые на рис.2 и 3 были рассчитаны по формулам (1), (4)–(8) обобщенной теории Ми, а штрих-пунктирные – по формулам (9), (12) квазистатического приближения. Из сравнения кривых следует, что квази-

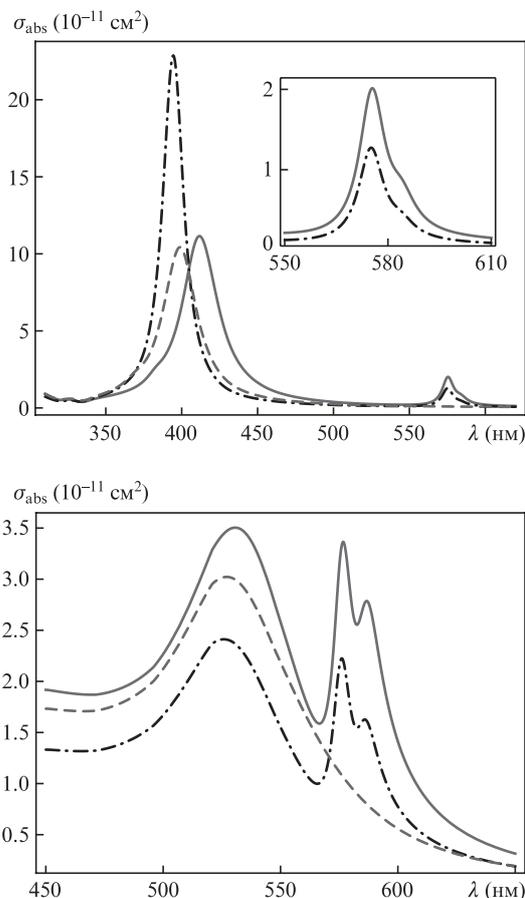


Рис.3. Сечение фотопоглощения σ_{abs} наночастиц Ag/PIC (а) и Au/PIC (б) в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме λ при радиусе ядра $r_1 = 20$ нм и толщине оболочки $l = 3$ нм. Остальные обозначения те же, что и на рис.2.

статическое приближение позволяет качественно объяснить поведение спектров фотопоглощения, однако оно непригодно для надежного количественного описания исследуемых процессов при используемых геометрических параметрах частиц ($r_1 = 20$ нм, $l = 3$ нм). Для этих целей следует применять общие формулы (1), (4)–(8) разд.2.

Расхождение в результатах расчетов сечений поглощения по точным и приближенным формулам увеличивается с ростом внешнего радиуса частиц r_2 . При боль-

ших значениях r_2 квазистатическое приближение не только не дает надежных количественных результатов, но и не может объяснить новые закономерности в спектрах поглощения. На рис.4 приведены результаты расчетов сечений поглощения гибридных частиц Ag/ТС с различными радиусами ядра и толщинами оболочки. Видно, что при внешнем радиусе частицы $r_2 = 33$ нм (рис.4,а) в видимом диапазоне наблюдаются три пика фотопоглощения в отличие от двух пиков для частиц меньшего размера (см. рис.2,а). Таким образом, новым здесь является наличие дополнительного левого пика, расположенного в окрестности $\lambda = 400$ нм. Это – результат возбуждения квадрупольного плазмонного резонанса в ядре гибридной частицы серебра, взаимодействующего с френкелевским экситоном J-агрегатной оболочки. Пики с максимумами при $\lambda = 429$ и 478 нм обусловлены взаимодействием френкелевского экситона оболочки с дипольным плазмонным резонансом ядра. Отметим, что в отличие от предыдущего случая (см. рис.2,а) интенсивность правого пика на рис.4,а значительно превышает интенсивности возмущенных дипольного и квадрупольного плазмонных пиков.

Дальнейшее увеличение радиуса частицы приводит к значительному изменению характера спектров поглощения. В частности, происходит существенное перераспределение интенсивностей пиков. Это иллюстрируют расчеты, результаты которых представлены на рис.4,б (радиус ядра из серебра $r_1 = 42$ нм, толщина J-агрегатной оболочки $l = 3$ нм). В данном случае в видимом диапазоне снова наблюдаются только два спектральных пика. Однако левый пик вблизи $\lambda = 402$ нм есть результат возбуждения квадрупольного плазмонного резонанса в ядре частицы (ТМ мода, $n = 2$). Его интенсивность значительно больше, чем в предыдущем случае (рис.4,а). Средний и правый пики, соответствующие взаимодействующим экситону оболочки и дипольному плазмону ядра, существенно смещаются друг к другу и образуют единый пик с максимумом на $\lambda \approx 470$ нм.

В обоих рассмотренных выше случаях характер спектров поглощения определялся в основном вкладом ТМ мод с $n = 1$ и 2 (кривые 1 и 3 на рис.4,а, б), в то время как вклад ТЕ мод был чрезвычайно мал (кривые 2 и 4 на рис.4,а, б). Однако для частиц, радиус которых превышает 50 нм, ситуация становится более сложной. Для демонстрации вклада различных мод электромагнитного поля в сечения поглощения на рис.4,в приведены результаты соответствующих расчетов для частиц с ядром из серебра радиусом $r_1 = 65$ нм и толщиной J-агрегатной оболочки $l = 5$ нм. Видно, что основной вклад в сечение поглощения вносят электродипольная, электроквадрупольная и электрооктупольная моды. Отметим, что в рассмотренных выше случаях октупольная ТМ мода ($n = 3$) вносила очень малый вклад. Вклад ТЕ мод по-прежнему не является определяющим, но становится существенным. Так, максимальный вклад магнитодипольной моды (ТЕ, $n = 1$) в сечение поглощения составляет 22%, а магнитоквадрупольной (ТЕ, $n = 2$) – 5% от общего сечения поглощения.

Во всех рассмотренных выше примерах композитных наночастиц с ядрами из серебра и золота наиболее интенсивные пики поглощения лежали в видимой области спектра. Из рис.5 видно, что при использовании меди и алюминия в качестве ядра частицы металл/J-агрегат ОС-красителя интенсивные пики фотопоглощения гибридной системы возникают в ближней УФ области спектра. Это связано с тем, что пики плазмонных резонансов изо-

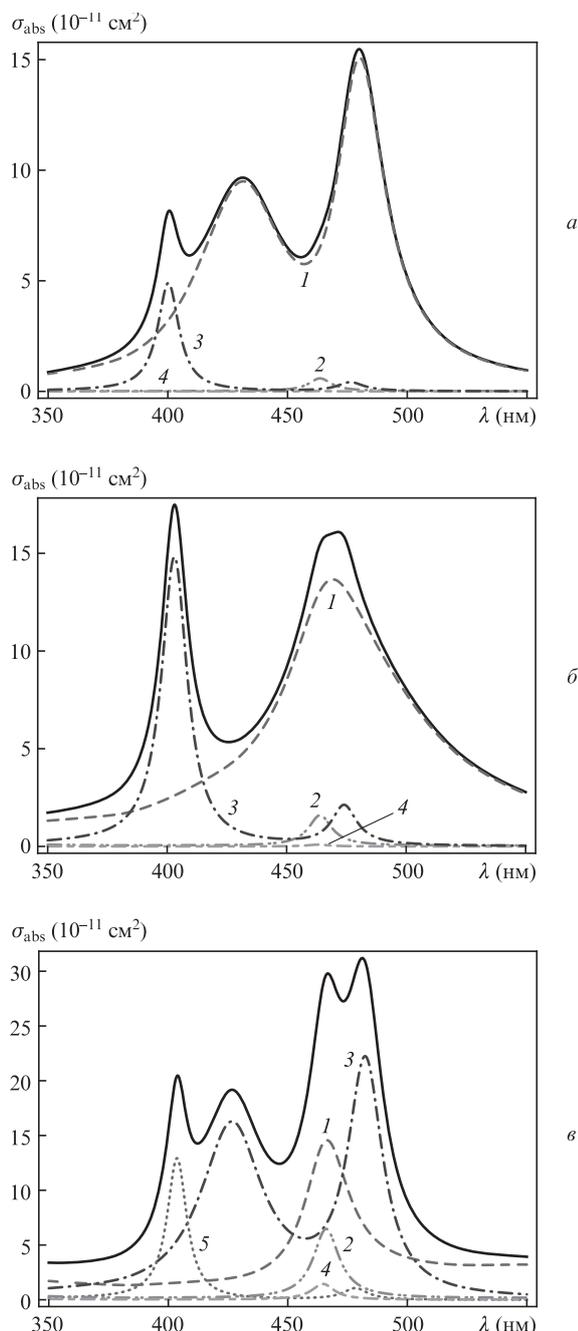


Рис.4. Сечения фотопоглощения σ_{abs} частиц Ag/ТС в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме λ для геометрических параметров $r_1 = 30$ нм, $r_2 = 33$ нм (а), $r_1 = 42$ нм, $r_2 = 45$ нм (б) и $r_1 = 65$ нм, $r_2 = 70$ нм (в): расчет по общим формулам (1), (4)–(8) суммарного вклада всех ТМ и ТЕ мод (сплошные кривые), а также вкладов электродипольной моды (ТМ, $n = 1$) (1), магнитодипольной моды (ТЕ, $n = 1$) (2), электроквадрупольной моды (ТМ, $n = 2$) (3), магнитоквадрупольной моды (ТЕ, $n = 2$) (4) и электрооктупольной моды (ТМ, $n = 3$) (5).

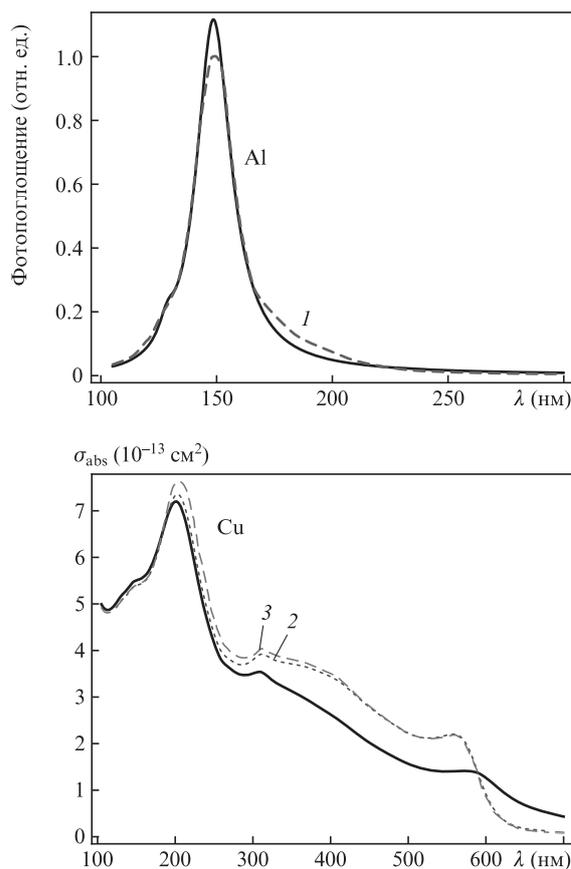
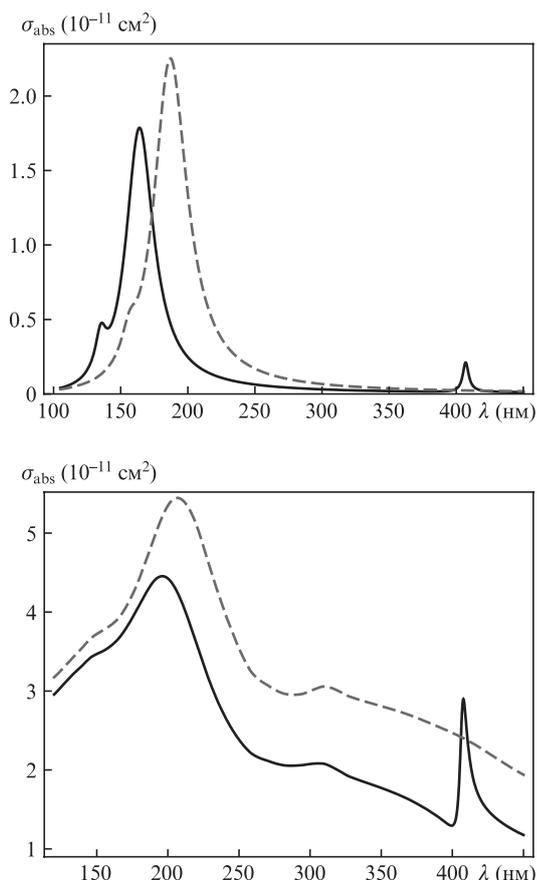


Рис.5. Сечение фотопоглощения σ_{abs} наночастиц Al/OC (а) и Cu/OC (б) в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме λ при радиусе ядра $r_1 = 10$ нм и толщине оболочки $l = 3$ нм. Сплошные кривые – расчет по точным формулам (1), (4)–(8), штриховые кривые – расчет для непокрытых алюминиевых и медных частиц ($r = 10$ нм).

лированных медных и алюминиевых наночастиц в водном растворе лежат в ближней УФ области спектра из-за большей плазменной частоты для Cu и Al ($\omega_p^{\text{Cu}} = 10.8$ эВ и $\omega_p^{\text{Al}} = 14.5$ эВ) по сравнению с Ag и Au ($\omega_p^{\text{Ag}} = 9.27$ эВ и $\omega_p^{\text{Au}} = 9.02$ эВ).

Проведем теперь сравнение наших результатов для непокрытых металлических частиц и для гибридных частиц металл/J-агрегат с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными других авторов. На рис.6 сплошными кривыми показаны результаты, полученные нами в рамках обобщенной теории Ми с использованием частотно- и размерно-зависящих диэлектрических проницаемостей (см. формулы (13)–(16)) наночастиц Al, Cu и Ag, Au. На рис.6,а приведены рассчитанный в [45] спектр поглощения Al, а на рис.6,б – экспериментальные данные [15] для Ag и Au. В обоих случаях имеет место хорошее согласие результатов наших расчетов с имеющимися данными. На рис.6,б приведены также результаты наших расчетов, выполненных с использованием диэлектрической проницаемости объемного медного образца (кривая 2), поскольку именно для этого случая имеются результаты аналогичного расчета [46] (кривая 3). Видно, что и в данном случае наблюдается хорошее совпадение результатов. Наибольший интерес для настоящей работы представляет сравнение (рис.7) результатов наших расчетов спектров фотопоглощения гибридных наночастиц

Рис.6. Результаты расчетов по формулам (1), (4)–(8) спектров поглощения света металлическими наночастицами Al, Cu, Ag и Au (сплошные кривые) и имеющиеся экспериментальные и теоретические данные: спектр фотопоглощения алюминиевых частиц радиусом $r = 10$ нм в воздухе, рассчитанный в [45] (1) (а), сечения фотопоглощения медных частиц радиусом $r = 5$ нм в водном растворе, рассчитанные в настоящей работе (2) и в [46] (3) с использованием диэлектрических функций объемного образца (б), и спектры фотопоглощения частиц серебра (4) и золота (5) радиусом $r = 5$ нм в водном растворе, полученные в эксперименте [15] (б).

Ag/TC и Au/TC (с радиусом ядра $r_1 = 5$ нм и толщиной J-агрегатной оболочки $l = 1$ нм) с соответствующими экспериментальными данными [15] (штрих-пунктирные кривые). Как следует из этого сравнения, расчетные спектры успешно воспроизводят все основные качественные особенности в спектрах фотопоглощения исследуемых композитных наночастиц и дают вполне разумные количественные результаты.

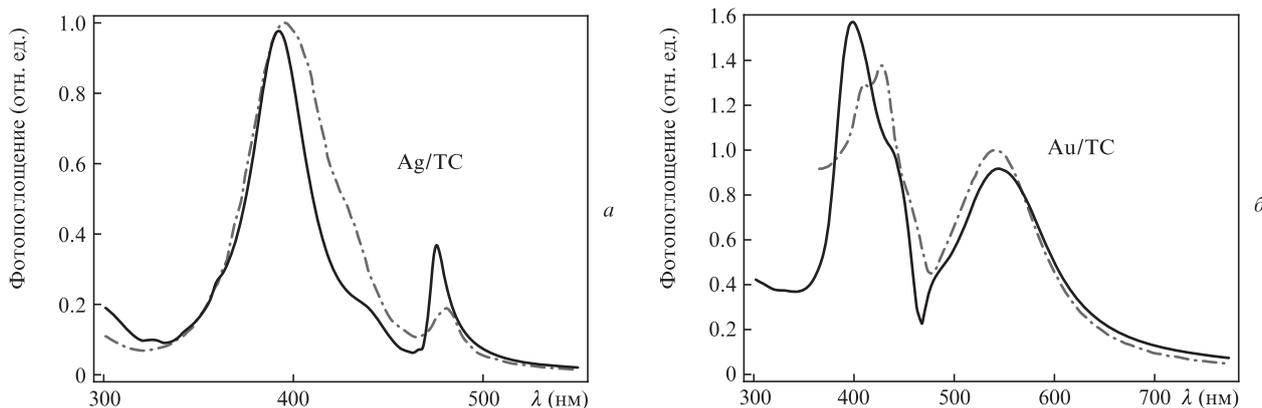


Рис.7. Спектры поглощения света гибридными наночастицами Ag/TC (а) и Au/TC (б) в водном растворе, рассчитанные в настоящей работе по формулам (1), (4)–(8) (сплошные кривые), и экспериментальные данные [15] (штрих-пунктирные кривые).

6. Сравнение вкладов поглощения и рассеяния света в сечение экстинкции

Для изучения относительного вклада процессов рассеяния и поглощения света в полное сечение экстинкции в зависимости от размера гибридной частицы нами были выполнены точные расчеты сечений для частиц с ядром из серебра, покрытым J-агрегатом красителя ОС. На рис.8 приведены результаты расчета для четырех наборов геометрических параметров системы. Так же как и в случае фотопоглощения, в видимом диапазоне длин волн в спектрах рассеяния наблюдаются два основных пика, если размер частиц не очень большой. Из рис.8,а видно также,

что вклад процесса рассеяния в полное сечение экстинкции пренебрежимо мал по сравнению со вкладом поглощения, если радиус частицы меньше 10 нм. При этом максимальное сечение рассеяния составляет 5% от полного сечения экстинкции.

Увеличение внешнего радиуса частицы приводит к сильному росту сечения рассеяния. Это непосредственно следует из сравнения формул квазистатистического приближения, согласно которым $\sigma_{\text{abs}} \propto r^3$ и $\sigma_{\text{scat}} \propto r^6$ (см. формулу (9)). В результате, если радиус композитной Ag/TC-частицы возрастает до 25 нм, вклад рассеяния становится сравнимым со вкладом фотопоглощения (см. штрих-пунктирные и штриховые кривые на рис.8,б). При дальнейшем

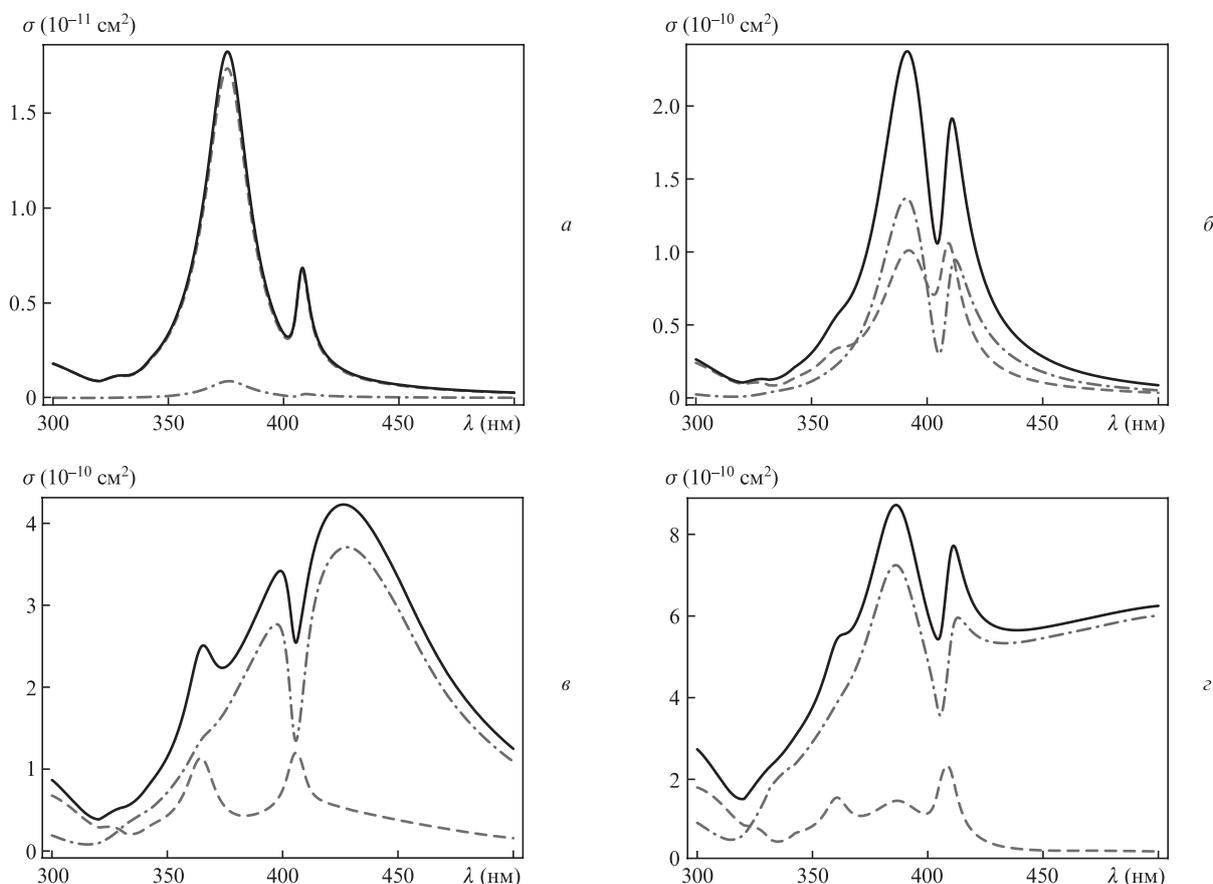


Рис.8. Сечения экстинкции σ_{ext} (сплошные кривые), поглощения σ_{abs} (штриховые кривые) и рассеяния σ_{scat} (штрих-пунктирные кривые) света частицами Ag/ОС в водном растворе, рассчитанные для геометрических параметров $r_1 = 10$ нм, $r_2 = 11$ нм (а), $r_1 = 25$ нм, $r_2 = 27$ нм (б), $r_1 = 40$ нм, $r_2 = 44$ нм (в) и $r_1 = 65$ нм, $r_2 = 70$ нм (г).

увеличении размера частицы рассеяние начинает доминировать над фотопоглощением. Типичную зависимость сечений экстинкции от длины световой волны в условиях заметного и сильного доминирования рассеяния над фотопоглощением демонстрируют рис.8,в и г соответственно.

Аналогичные расчеты были проведены нами для гибридных частиц с ядром из золота. Согласно полученным результатам, вклады рассеяния и поглощения в сечение экстинкции примерно равны при радиусе частиц 55–60 нм в отличие от частиц Ag/J-агрегат, для которых это происходит уже при $r = 25–30$ нм. Более точное определение границы между областями, в которых преобладает вклад поглощения или рассеяния, зависит от длины волны падающего излучения и отношения толщины оболочки к радиусу ядра.

7. Аналитическая модель для оценки частот гибридных мод

Взаимодействие между поверхностным плазмоном в металлическом ядре и френкелевским экситоном в оболочке приводит к появлению плазмон-экситонных гибридных состояний композитной частицы. Для приближенного определения частот таких гибридных мод и, следовательно, положений максимумов в спектрах поглощения можно использовать аналитический подход. Он является обобщением простого способа нахождения спектрального положения дипольного плазмонного резонанса в случае однородной металлической частицы. Согласно этому подходу резонансные частоты металлических наночастиц можно вычислить в квазистатическом приближении из соотношения $\text{Re}[\epsilon_m(\omega)] = -2\epsilon_h$ (см. формулы (10) и (9)). При подстановке сюда выражения (13) для вклада свободных электронов в диэлектрическую проницаемость металла ϵ_m и в пренебрежении ее мнимой частью (т.е. полагая коэффициент затухания плазменных колебаний γ_{intra} равным нулю) получим $\omega_{\text{Fr}} = \omega_p/\sqrt{2\epsilon_h + \epsilon_m^\infty}$. Это так называемая частота Фрелиха, определяющая положение резонансной дипольной плазмонной моды однородной металлической сферы (см., напр., [32]).

Аналогично собственные частоты гибридных мод композитной наночастицы в квазистатическом приближении могут быть получены из соотношения $\text{Re}[\epsilon_2^{\text{eff}}(\omega)] = -2\epsilon_h$, содержащего эффективную диэлектрическую проницаемость ϵ_2^{eff} двухслойной системы (11). Используя далее выражения (13) и (17) для диэлектрических проницаемостей металлического ядра и J-агрегатной оболочки и полагая их мнимые части равными нулю ($\gamma_{\text{intra}} \rightarrow 0$ и $\Gamma \rightarrow 0$), получаем следующее уравнение для нахождения собственных частот гибридных мод двухслойной системы металл/J-агрегат:

$$C_3 x^3 + C_2 x^2 + C_1 x + C_0 = 0, \quad x = \omega^2. \quad (18)$$

Здесь коэффициенты C_i определяются оптическими константами металлического ядра ($\omega_p, \epsilon_m^\infty$), J-агрегатной оболочки ($\omega_0, f, \epsilon_j^\infty$) и окружающей среды (ϵ_h), а также отношением $\zeta = (r_1/r_2)^3$ радиусов концентрических сфер:

$$C_3 = j(2 + \zeta) + m(1 - \zeta) + k(1 + 2\zeta), \quad (19)$$

$$C_2 = -2(f\epsilon_h + j)\omega_0^2(2 + \zeta) - 2[(2f\epsilon_j^\infty + m)\omega_0^2 + \epsilon_h\omega_p^2](1 - \zeta) - [(f\epsilon_m^\infty + 2k)\omega_0^2 + \epsilon_j^\infty\omega_p^2](1 + 2\zeta), \quad (20)$$

$$C_1 = (2f\epsilon_h + j)(2 + \zeta)\omega_0^4 + [(2f^2 + 4f\epsilon_j^\infty + m)\omega_0^4 + 4\epsilon_h\omega_0^2\omega_p^2](1 - \zeta) + [(f\epsilon_m^\infty + k)\omega_0^4 + (f + 2\epsilon_j^\infty)\omega_0^2\omega_p^2](1 + 2\zeta), \quad (21)$$

$$C_0 = -\omega_0^4\omega_p^2[2\epsilon_h(1 - \zeta) + (f + \epsilon_j^\infty)(1 + 2\zeta)], \quad (22)$$

где

$$j = 2\epsilon_h\epsilon_j^\infty; \quad m = 2[(\epsilon_j^\infty)^2 + \epsilon_h\epsilon_m^\infty]; \quad k = \epsilon_m^\infty\epsilon_j^\infty. \quad (23)$$

Рассмотрим предельные случаи уравнения (18). Если сила осциллятора перехода в оболочке равна нулю ($f = 0$) и $\zeta \neq 0$, получаем следующее решение:

$$\omega^2 = \frac{\omega_p^2(\delta + \mu\zeta)}{\kappa + \rho\zeta}, \quad \delta = 2\epsilon_h + \epsilon_j^\infty, \quad \mu = 2(\epsilon_j^\infty - \epsilon_h), \quad (24)$$

где $\kappa = 2j + m + k$ и $\rho = j - m + 2k$. Решение (24) соответствует случаю металлической частицы радиусом r_1 с диэлектрической проницаемостью (13), покрытой слоем пассивного диэлектрика толщиной $l = r_2 - r_1$ с постоянной диэлектрической проницаемостью ϵ_j^∞ и окруженной средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_h . Если толщина оболочки $l = 0$, то в (24) можно положить $\zeta = 1$, что дает $\omega^2 = \omega_p^2/(2\epsilon_h + \epsilon_m^\infty)$. Это соответствует частоте Фрелиха ($\omega_{\text{Fr}} = \omega_p/\sqrt{3}$ при $\epsilon_h = \epsilon_m^\infty = 1$), т.е. собственной частоте дипольной плазмонной резонансной моды однородной металлической сферы.

Другое предельное выражение, $\omega^2 = \omega_0^2[1 + f/(2\epsilon_h + \epsilon_j^\infty)]$, можно получить из (18), положив $\zeta = 0$ ($r_1 = 0$). Частота, определяемая этим выражением, совпадает с решением уравнения $\text{Re}[\epsilon_J(\omega)/\epsilon_h] = -2$, т.е. соответствует резонансной частоте однородной сферической частицы из органического красителя с диэлектрической проницаемостью (17). Следует однако иметь в виду, что случай малых отношений $\zeta = (r_1/r_2)^3$ для нас малоинтересен, поскольку мы исследуем эффекты плазмон-экситонного взаимодействия в реальных физических системах, представляющих собой металлическое ядро, покрытое относительно тонким слоем молекулярного J-агрегата.

Для дальнейшего анализа с помощью подстановки $y = x + C_2/(3C_3)$ удобно привести уравнение (18) к канонической форме $y^3 + py + q = 0$, где $p = -a^2/3 + b$, $q = 2(a/3)^3 - ab/3 + c$, а коэффициенты $a = C_2/C_3$, $b = C_1/C_3$ и $c = C_0/C_3$ вычисляются по формулам (19)–(22). Поскольку все коэффициенты C_i и p, q – действительные числа, то количество действительных корней исходного уравнения (18) зависит от знака величины $Q = (p/3)^3 + (q/2)^2$. Из приведенного нами анализа следует, что Q отрицательно во всех рассматриваемых случаях и, следовательно, p тоже отрицательно. Поэтому уравнение (18) имеет три различных действительных корня за исключением предельных случаев $\zeta = 0$ и 1. Удобно записать выражения для этих корней ($x_i \equiv \omega_i^2$) в тригонометрическом виде [47]:

$$\omega_1^2 = -\frac{a}{3} + 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\beta}{3}\right), \quad (25)$$

$$\omega_{2,3}^2 = -\frac{a}{3} - 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\beta}{3} \pm \frac{\pi}{3}\right),$$

где $\cos\beta = -q/[2\sqrt{-(p/3)^3}]$. Эти выражения задают частоты гибридных мод и определяют положения трех максимумов в спектре поглощения двухслойных наночастиц металл/Я-агрегат. Очевидно, что они применимы только в квазистатическом приближении и могут быть использованы при условии, что межзонные переходы в металлическом ядре не вносят существенного вклада в диэлектрическую проницаемость $\epsilon_m(\omega)$.

Все три корня, определяемые выражениями (25), оказываются положительными. Корень ω_1^2 соответствует «высокоэнергетической» гибридной моде композитной системы. Два других корня ($\omega_{2,3}^2$) определяют «низкоэнергетическую» и «среднеэнергетическую» моды. Согласно (19)–(23) собственные частоты гибридных мод зависят от плазменной частоты ω_p , резонансной частоты ω_0 и приведенной силы осциллятора f , а также от отношения $\zeta = (r_1/r_2)^3$. Для наглядности приведем конкретные выражения для коэффициентов a , b и c в формуле (25) в случае, когда $\epsilon_h = \epsilon_m^\infty = \epsilon_j^\infty = 1$. Тогда $j = 2$, $m = 4$, $k = 1$, а соотношения для a , b и c существенно упрощаются:

$$a = -\frac{1}{3} [3(f + 2)\omega_0^2 + \omega_p^2], \quad c = -\frac{\omega_0^4 \omega_p^2}{9} [3 + f(1 + 2\zeta)], \quad (26)$$

$$b = \frac{\omega_0^2}{9} \{ \omega_0^2 [2f^2(1 - \zeta) + 9(f + 1)] + \omega_p^2 [f^2(1 + 2\zeta) + 6] \}. \quad (27)$$

В общем случае коэффициенты a , b , c и частоты гибридных мод зависят также от диэлектрической проницаемости окружающей частицы среды ϵ_h и констант ϵ_m^∞ , ϵ_j^∞ .

8. Зависимости частот гибридных мод и интенсивностей максимумов пиков фотопоглощения от силы осциллятора перехода в Я-полосе красителя

Рассмотрим влияние приведенной силы осциллятора перехода f в Я-полосе оболочки красителя на положения максимумов и интенсивности пиков в спектрах поглощения частиц Ag/Я-агрегат (рис.9 и 10). Соответствующие точные численные расчеты были выполнены нами для различных значений внутреннего (r_1) и внешнего (r_2) ра-

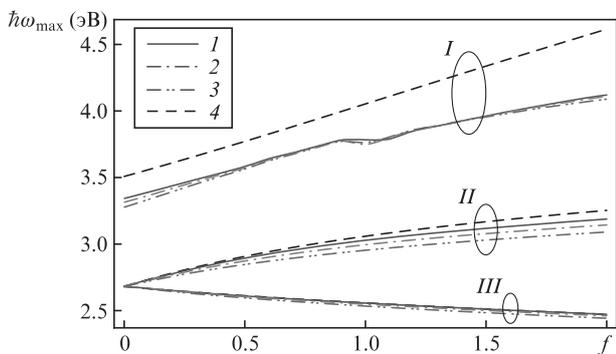


Рис.9. Спектральные положения максимумов «высокоэнергетического» (I), «среднеэнергетического» (II) и «низкоэнергетического» (III) пиков поглощения частиц Ag/Я-агрегат в зависимости от приведенной силы осциллятора f при геометрических параметрах системы $r_1 = 10$ нм, $r_2 = 12$ нм (1), $r_1 = 15$ нм, $r_2 = 18$ нм (2), $r_1 = 20$ нм, $r_2 = 24$ нм (3) и фиксированном отношении $r_1/r_2 = 5/6$. Кривые 4 – соответствующие аналитические результаты, полученные по формулам (18)–(22).

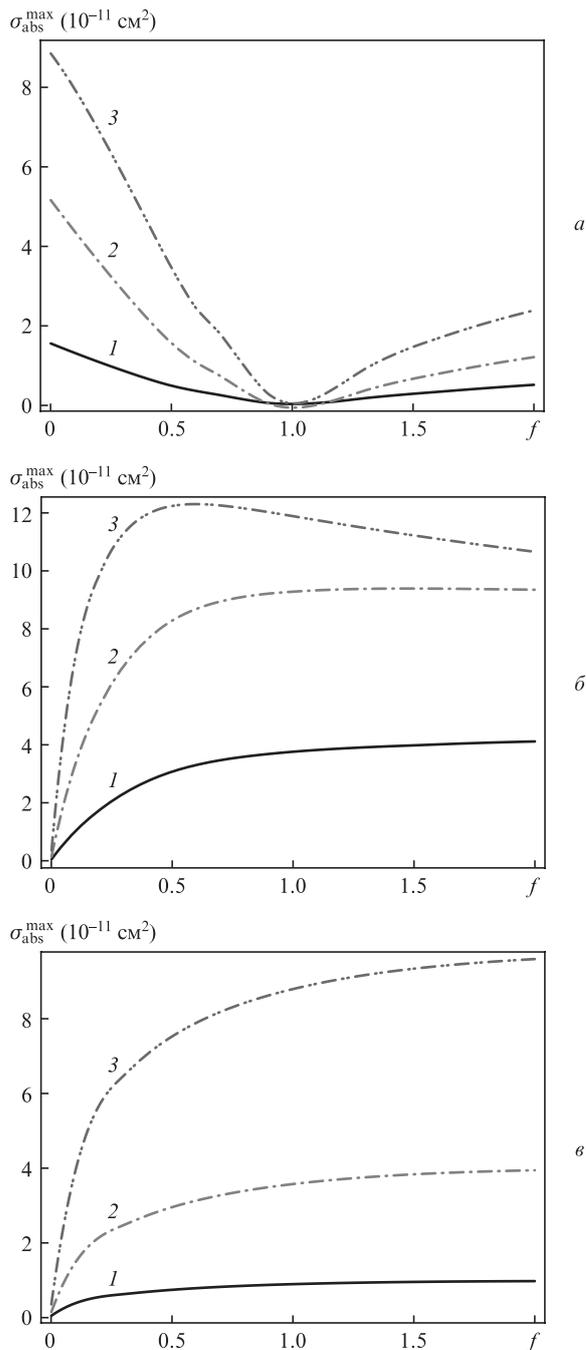


Рис.10. Максимальные сечения поглощения частиц Ag/Я-агрегат в зависимости от приведенной силы осциллятора f при геометрических параметрах системы $r_1 = 10$ нм, $r_2 = 12$ нм (1), $r_1 = 15$ нм, $r_2 = 18$ нм (2) и $r_1 = 20$ нм, $r_2 = 24$ нм (3) для «высокоэнергетического» (а), «среднеэнергетического» (б) и «низкоэнергетического» (е) пиков.

диусов частицы, причем r_1 и r_2 выбраны такими, чтобы их отношение оставалось неизменным ($r_1/r_2 = 5/6$). На рис.9 показаны результаты расчетов частот гибридных мод частицы, проведенных в рамках простой аналитической модели предыдущего раздела. Значения всех оптических констант, относящихся к Я-агрегатной оболочке (кроме силы осциллятора f), приняты нами равными соответствующим величинам для ТС-красителя (см. табл.1).

Поскольку радиус ядра для зависимостей на рис.9 и 10 не превышает 20 нм, то все мультипольные резонансы высокого порядка (квадрупольный, октупольный и др.) не

вносят заметного вклада в сечение поглощения. Поэтому гибридные моды композитной системы возникают здесь только в результате взаимодействия френкелевского экситона J-агрегатной оболочки красителя и дипольного плазмонного резонанса в ядре из серебра. Если $f \neq 0$, то, как и следовало ожидать, в спектре поглощения системы Ag/J-агрегат наблюдаются три различных пика, что находится в полном согласии с аналитической моделью. Из рис.9 и 10 видно, что эти пики ведут себя по-разному при изменении силы осциллятора. Увеличение f приводит к относительно небольшому отрицательному сдвигу «низкоэнергетического» пика, в то время как сдвиги «среднеэнергетического» и «высокоэнергетического» пиков оказываются положительными. При $f \rightarrow 0$ «низкоэнергетический» и «среднеэнергетический» пики сдвигаются друг к другу, образуя единый пик. Соответствующее максимальное сечение поглощения стремится к нулю при уменьшении f (рис.10,б,в). При этом частота «высокоэнергетического» пика снижается при уменьшении f и становится равной ~ 3.3 эВ при $f = 0$ (рис.9). Интенсивность этого пика не стремится к нулю при $f \rightarrow 0$ (рис.10,а). Таким образом, спектр поглощения при $f = 0$ состоит всего из одного пика. Это соответствует случаю металлической частицы, покрытой тонким пассивным слоем с постоянной диэлектрической проницаемостью ϵ_f^{∞} и окруженной внешней средой с проницаемостью ϵ_h (см. формулу (24) и рис.1).

Сравнение результатов, представленных на рис.9 показывает, что предложенная нами аналитическая модель расчета частот гибридных мод наночастиц неплохо описывает все основные закономерности в поведении максимумов пиков поглощения в зависимости от приведенной силы осциллятора. Некоторые количественные расхождения результатов расчета по этой модели и точного численного расчета имеются только для «высокоэнергетического» пика, лежащего вблизи переходов электронов между валентной d-зоной и sp-зоной проводимости серебра ($\hbar\omega_g = 3.7$ эВ). В этом спектральном диапазоне диэлектрическая проницаемость серебра не может быть адекватно описана только формулой Друде. Поэтому для надежного количественного описания этой гибридной моды при энергиях фотонов, близких к границе межзонных переходов, аналитический подход следует дополнить корректным учетом вклада в диэлектрическую проницаемость связанных электронов. Это и сделано нами в точных численных расчетах, представленных на рис.9 и 10, в которых, наряду со вкладом межзонных переходов в Ag, учитываются ширина Γ линии J-пика поглощения оболочки красителя и коэффициенты затухания свободных (γ_{intra}) и связанных (γ_{inter}) электронов в ядре из серебра.

Обсудим более детально зависимости максимальных сечений поглощения от силы осциллятора f . Как уже было упомянуто, интенсивности «низкоэнергетического» и «среднеэнергетического» пиков становятся равными нулю при $f \rightarrow 0$ (рис.10,б,в). Интенсивность «низкоэнергетического» пика монотонно растет с увеличением силы осциллятора для всех рассматриваемых геометрических параметров. Интенсивность «среднеэнергетического» пика растет для $r_1 = 10$ нм, $r_2 = 12$ нм (кривая 1) и $r_1 = 15$ нм, $r_2 = 18$ нм (кривая 2). Для значений $r_1 = 20$ нм, $r_2 = 24$ нм (кривая 3) она достигает максимума при $f = 0.5$, а затем убывает с увеличением f . Интенсивность «высокоэнергетического» пика при $f = 0$ такая же, как и пика плазмон-

ного резонанса металлической частицы, покрытой тонким пассивным слоем с постоянной диэлектрической проницаемостью ϵ_f^{∞} и окруженной внешней средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_h . Интенсивность этого пика уменьшается при увеличении силы осциллятора и становится равной нулю при $f \approx 1.1$ (рис.10,а). Дальнейшее увеличение f приводит к росту интенсивности «высокоэнергетического» пика. Этот провал можно объяснить, используя формулы (9) и (12) квазистатического приближения. Когда сила осциллятора принимает определенное значение ($f \approx 1.1$), числитель мнимой части поляризуемости гибридной частицы (а следовательно, и сечение поглощения) становится равным нулю. Это происходит при энергиях фотонов $\hbar\omega \approx 3.8$ эВ, соответствующих положению «высокоэнергетического» максимума.

Все эти закономерности процесса поглощения света частицами Ag/J-агрегат иллюстрирует рис.11, на котором приведены результаты расчета сечения σ_{abs} в зависимости от длины волны λ и силы осциллятора перехода f в J-полосе красителя. Видно, что «низкоэнергетический» и «среднеэнергетический» пики смещаются друг к другу при уменьшении f от 3 до 0. Интенсивности обоих пиков уменьшаются, и в конечном итоге формируется единый слабоинтенсивный пик с максимумом при $\lambda = 479$ нм, который исчезает при $f \rightarrow 0$. В то же время расположенный в УФ области спектра пик сдвигается в красную область при уменьшении f . Его максимум соответствует $\lambda = 371$ нм при $f = 0$. Максимальная интенсивность «высокоэнергетического» пика уменьшается практически до нуля при $f = 1.1$ и $\lambda = 325$ нм, а затем снова начинает возрастать.

Результаты, представленные на рис.11, были получены для частицы относительно малого размера ($r_1 = 10$ нм и $r_2 = 12$ нм), при котором спектральное поведение определяется взаимодействием френкелевского экситона и дипольного плазмона. При существенном увеличении радиуса частицы френкелевский экситон взаимодействует как с дипольным, так и с квадрупольным плазмоном. Это приводит к появлению нескольких дополнительных пиков в спектрах фотопоглощения гибридных наночастиц. Данный эффект иллюстрирует рис.12, на котором приведено сечение поглощения частиц Ag/J-агрегат с геометрическими параметрами $r_1 = 30$ нм и $r_2 = 33$ нм как функция длины световой волны λ и силы осциллятора перехода f .

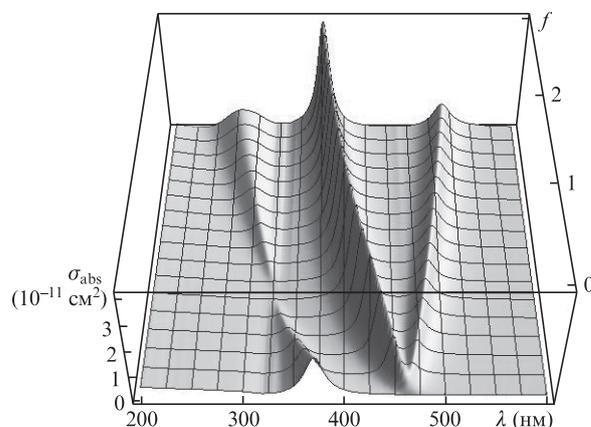


Рис.11. Сечения поглощения частиц Ag/J-агрегат в водном растворе в зависимости от длины световой волны в вакууме λ и приведенной силы осциллятора f молекулярного J-агрегата при радиусе ядра $r_1 = 10$ нм и внешнем радиусе частицы $r_2 = 12$ нм.

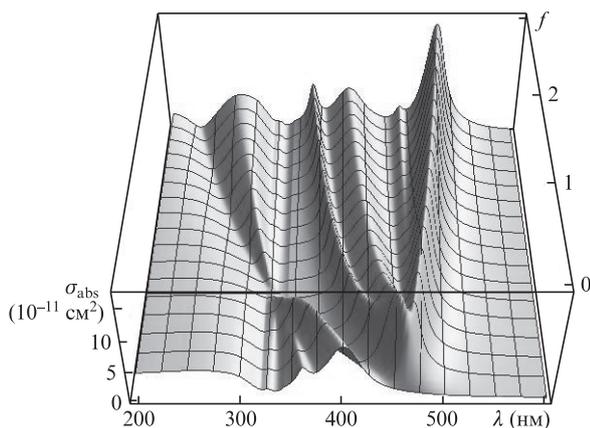


Рис.12. Сечения поглощения частиц Ag/J-агрегат в водном растворе в зависимости от длины волны света в вакууме λ и приведенной силы осциллятора f молекулярного J-агрегата при радиусе ядра $r_1 = 30$ нм и внешнем радиусе частицы $r_2 = 33$ нм.

9. Заключение

В работе представлены результаты расчетов сечений поглощения и рассеяния света металлическими частицами (Ag, Au, Cu, Al), покрытыми различными цианиновыми красителями (ТС, ОС, РС). Показано, что в зависимости от геометрических параметров и оптических констант материалов ядра и оболочки общее количество пиков в спектрах экстинкции может быть различным, а их интенсивности могут быть близкими или сильно различаться (рис.2–4). Это – результат различного влияния плазмон-экситонного взаимодействия в такого рода системах в режимах слабой и сильной связи.

Особое внимание в работе уделено исследованию размерных эффектов. Их влияние на оптические свойства систем металл/J-агрегат сильно зависит от внешнего радиуса частицы r_2 . В предельном случае малых значений r_2 сечение поглощения определяется вкладом электрического дипольного члена и может быть адекватно описано в рамках квазистатического приближения. При этом вклад рассеяния в сечение экстинкции пренебрежимо мал (рис.8,а). Тогда, помимо очевидного роста сечения при увеличении объема частицы ($\sigma_{\text{abs}} \propto r_2^3$), влияние размерных эффектов на спектры поглощения сводится к двум факторам.

Во-первых, из-за электромагнитной связи между ядром и оболочкой поляризуемость гибридной системы является функцией не только их диэлектрических проницаемостей, но и отношения $(r_1/r_2)^3$ внутреннего и внешнего радиусов концентрических сфер (см. формулы (9) и (12)). Поэтому, варьируя данное отношение, можно существенно изменять положение максимумов и распределение интенсивности в спектрах экстинкции композитных частиц.

Во-вторых, диэлектрическая проницаемость ядра зависит от его размера, т. к. в отличие от объемного металла в этом случае модифицируется диэлектрическая проницаемость ϵ_{intra} . Это происходит из-за рассеяния свободных электронов на поверхности металлического ядра. Эффект оказывается особенно существенным, если радиус частицы значительно меньше средней длины свободного пробега электрона l_{∞} в объемном металлическом образце. В случае гибридных частиц с ядром из серебра этот эффект сильно влияет на ширины и максимальные интенсивности спектральных пиков, если радиус части-

цы ($r \sim 5$ нм) на порядок меньше длины $l_{\infty}^{\text{Ag}} = 52$ нм. Для частиц с ядром из золота роль размерного эффекта существенна, но значительно меньше, чем для частиц с ядром из серебра. Это обусловлено в основном меньшим значением $l_{\infty}^{\text{Au}} = 13$ нм в объемном образце из золота.

Простые формулы (9) и (12) квазистатического приближения неприменимы для адекватного количественного описания процесса поглощения, если размер частицы больше 10–15 нм (рис.2 и 3). При дальнейшем увеличении размера частицы спектры фотопоглощения имеют более сложный вид из-за влияния дополнительных мультипольных плазмонных резонансов. Этот факт иллюстрируется на примере спектров поглощения частиц Ag/ТС с радиусом $r_2 = 33$ нм (рис.4,а). Здесь помимо пиков гибридной системы, образующихся при взаимодействии френкелевского экситона с дипольным плазмоном, есть еще один пик, обусловленный возбуждением квадрупольного плазмона в металлическом ядре. В рассмотренных примерах этот пик наиболее интенсивен при $r_2 = 45$ нм (рис.4,б).

Некоторые дополнительные особенности в спектрах экстинкции возникают из-за конкуренции вкладов процессов поглощения и рассеяния при увеличении размера частицы (рис.8). Для частиц серебра, покрытых J-агрегатом красителя, сечение экстинкции в основном определяется поглощением при внешнем радиусе, меньшем 25–35 нм, а вклад рассеяния доминирует при больших радиусах частицы. Для гибридных частиц с ядром из золота вклад рассеяния доминирует при внешнем радиусе частицы $r_2 \geq 55$ –60 нм.

Проведенные расчеты показали, что частоты гибридных мод композитной наночастицы, определяющие положение пиков в спектрах поглощения и рассеяния, сильно зависят от приведенной силы осциллятора перехода f в J-полосе органического красителя (рис.9). Изменение f приводит также к значительному перераспределению интенсивностей пиков (рис.10). В работе найдены области длин волн и сил осцилляторов, в которых возникают минимумы и максимумы фотопоглощения (рис.11 и 12). Кроме того, продемонстрировано существенное изменение спектров поглощения и экстинкции наночастиц металл/J-агрегат при изменении радиуса ядра и толщины оболочки. Все это указывает на возможность управления эффективностью и характером плазмон-экситонного взаимодействия, а также оптическими свойствами гибридных наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-02-00713-а) и программ «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения» и «Фундаментальные аспекты физики и технологии полупроводниковых лазеров как основных элементов фотоники и квантовой электроники» Отделения физических наук РАН.

1. Wood V., Panzer M.J., Caruge J.-M., Halpert J.E., Bawendi M.G., Bulović V. *Nano Lett.*, **10**, 24 (2010).
2. Brown P.R., Lunt R.R., Zhao N., Osedach T.P., Wanger D.D., Chang L.-Yi., Bawendi M.G., Bulović V. *Nano Lett.*, **11**, 2955 (2011).
3. Yatsui T., Sangu S., Kawazoe T., Ohtsu M., An S.J., Yoo J., Yi G.-C. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 223110 (2007).
4. Ohtsu M. (Ed.) *Nanophotonics and Nanofabrication* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2009).
5. Cai W., Shalaev V. *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications* (New York: Springer, 2010).
6. Hill M.T., et al. *Nature Photon.*, **1**, 589 (2007).
7. Zimmler M.A., Bao J., Capasso F., Müller S., Ronning C. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 051101 (2008).

8. Ambati M., Nam S.H., Ulin-Avila E., Genov D.A., Bartal G., Zhang X. *Nano Lett.*, **8**, 3998 (2008).
9. Noginov M.A., Zhu G., Belgrave A.M., Bakker R., Shalaei V.M., Narimanov E.E., Stout S., Herz E., Suteewong T., Wiesner U. *Nature*, **460**, 1110 (2009).
10. Biju V., Itoh T., Anas A., Sujith A., Ishikawa M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **391**, 2469 (2008).
11. Oldenburg S.J., Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J. *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 243 (1998).
12. Prodan E., Nordlander P. *J. Chem. Phys.*, **120**, 5444 (2004).
13. Brandl D.W., Mirin N.A., Nordlander P. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12302 (2006).
14. Шапиро Б.И. *Успехи химии*, **75**, 484 (2006).
15. Kometai N., Tsubonishi M., Fujita T., Asami K., Yonezawa Y. *Langmuir*, **17**, 578 (2001).
16. Sato T., Tsugawa F., Tomita T., Kawasaki M. *Chem. Lett.*, **30**, 402 (2001).
17. Hranisavljevic J., Dimitrijevic N.M., Wurtz G.A., Wiederrecht G.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4536 (2002).
18. Wurtz G.A., Hranisavljevic J., Wiederrecht G.P. *J. Microsc.*, **210**, 340 (2003).
19. Wiederrecht G.P., Wurtz G.A., Hranisavljevic J. *Nano Lett.*, **4**, 2121 (2004).
20. Wiederrecht G.P., Wurtz G.A., Bouhelier A. *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 171 (2008).
21. Lebedev V.S., Vitukhnovsky A.G., Yoshida A., Kometai N., Yonezawa Y. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **326**, 204 (2008).
22. Лебедев В.С., Медведев А.С., Васильев Д.Н., Чубич Д.Н., Витухновский А.Г. *Квантовая электроника*, **40**, 246 (2010).
23. Uwada T., Toyota R., Masuhara H., Asahi T. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1549 (2007).
24. Wurtz G.A., Evans P.R., Hendren W., Atkinson R., Dickson W., Pollard R.J., Zayats A.V. *Nano Lett.*, **7**, 1297 (2007).
25. Yoshida A., Yonezawa Y., Kometai N. *Langmuir*, **25**, 6683 (2009).
26. Шапиро Б.И., Кольцова Е.С., Витухновский А.Г., Чубич Д.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л. *Российские нанотехнологии*, **6**, 83 (2011).
27. Mastroianni A.J., Claridge S.A., Alivisatos A.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8455 (2009).
28. Fan J.A., He Y., Bao K., Wu C., Bao J., Schade N.B., Manoharan V.N., Shvets G., Nordlander P., Liu D.R., Capasso F. *Nano Lett.*, **11**, 4859 (2011).
29. Pillai S., Catchpole K.R., Trupke T., Zhang G., Zhao J., Green M.A. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 161102 (2006).
30. Catchpole K.R., Polman A. *Opt. Express*, **16**, 21793 (2008).
31. Atwater H.A., Polman A. *Nat. Mater.*, **9**, 205 (2010).
32. Борен К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М.: Мир, 1986).
33. Aden A.L., Kerker M. *J. Appl. Phys.*, **22**, 1242 (1951).
34. Güttler A. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **11**, 65 (1952).
35. Ruppin R., Englman R. *J. Phys. C*, **1**, 630 (1968).
36. Fuller K.A. *Opt. Lett.*, **18**, 257 (1993).
37. Irimajiri A., Hanai T., Inouye A. *J. Theor. Biol.*, **78**, 251 (1979).
38. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995).
39. Пайнс Д., Нозьер Ф. *Теория квантовых жидкостей* (М.: Мир, 1967).
40. Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
41. Palik E.D. (Ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids II* (San Diego: Academic Press, 1991).
42. Kay G.W.C., Laby T.H. *Tables of Physical and Chemical Constants* (Essex–New York: Longman Scientific & Technical, 1995).
43. Yoshida A., Kometai N. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2867 (2010).
44. Owens R.W., Smith D.A. *Langmuir*, **16**, 562 (2000).
45. Chowdhury M.H., Ray K., Gray S.K., Pond J., Lakowicz J.R. *Anal. Chem.*, **81**, 1397 (2009).
46. Creighton J.A., Eadon D.G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 3881 (1991).
47. Корн Г., Корн Т. *Справочник по математике для научных работников и инженеров* (М.: Наука, 1973).