

Поглощение света и плазмон-экситонное взаимодействие в трехслойных наностержнях с золотой сердцевиной и внешней оболочкой из молекулярных J- и H-агрегатов красителей

Б.И.Шапиро, Е.С.Тышкунова, А.Д.Кондорский, В.С.Лебедев

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований оптических свойств гибридных наночастиц стержнеобразной формы, состоящих из золотой сердцевины, промежуточного пассивного органического слоя и внешнего слоя упорядоченных молекулярных агрегатов цианиновых красителей. Показано, что используемые красители способны к образованию во внешней оболочке гибридной наноструктуры не только упорядоченных J-агрегатов, но и H-агрегатов, которые отличаются углом упаковки молекул красителя в агрегате и обладают иными спектральными характеристиками. Получены спектры поглощения синтезированных трехслойных наностержней и определены их размеры. Установлены существенные различия оптических свойств исследуемых композитных наноструктур в зависимости от типа молекулярного агрегата, образующегося во внешней оболочке системы. На основе компьютерного моделирования методом FDTD дано количественное объяснение полученных экспериментальных данных и выяснены характерные особенности плазмон-экситонного взаимодействия в исследуемых системах.

Ключевые слова: нанопластика, гибридные металлоорганические наноструктуры, локализованные плазмоны, молекулярные J- и H-агрегаты, экситоны Френкеля, плазмон-экситонное взаимодействие.

1. Введение

При решении широкого круга фундаментальных и прикладных проблем фотоники, оптоэлектроники и оптики ближнего поля большой интерес представляет исследование спектральных и нелинейно-оптических свойств разнообразных гибридных наноструктур и их взаимодействия с излучением оптического диапазона. Гибридные наноструктуры и новые композитные материалы широко используются для создания фотонных и оптоэлектронных устройств будущего поколения, таких как нанолазеры [1–4], солнечные батареи [5–9] и светоизлучающие диоды [10–13]. Композитные материалы применяются в оптических нановолноводах с металлическим покрытием [14–17] и в гибридных плазмонных волноводах [18, 19]. Различные типы наноструктур и гибридных наноструктур создаются также с целью резкого увеличения напряженности электрического поля и для обеспечения его субволновой локализации. К ним, в частности, относятся сужающиеся металлизированные оптические зонды ближнего поля с диэлектрической [20–24] или полупроводниковой [25–28] сердцевиной, а также структуры, предназначенные для проведения флуоресцентных исследований в видимом диапазоне [29] и для генерации терагерцевого излучения в массиве плазмонных наночастиц [30]. Уникальные опти-

ческие свойства разнообразных композитных наночастиц и наноструктур различной формы и размеров являются привлекательными для приложений в биологии и медицине (см., напр., [31, 32]).

В последние годы существенно активизировались исследования и практические разработки в области органической оптоэлектроники и нанопластики (см. [33, 34]). Такого рода исследования тесно связаны с работами по созданию гибридных наноструктур и наноматериалов, содержащих органическую и неорганическую компоненты. Это обусловлено более низкой стоимостью для многих приложений органических материалов по сравнению с их неорганическими аналогами. Кроме того, часто органические материалы обладают уникальными оптическими и электрофизическими свойствами. В качестве неорганической компоненты гибридных наноструктур и композитных материалов в настоящее время особенно интенсивно используются разнообразные квантоворазмерные наноструктуры, в том числе коллоидные полупроводниковые квантовые точки (см. обзор [35]), нанопластики [36, 37] и наносвитки [38]. Это связано с возможностями их использования при создании оптоэлектронных и светоизлучающих устройств [39–42] с целью их применения для разработки экономичных и стабильных источников света, предназначенных для освещения, индикации и отображения информации.

Другое интенсивно развивающееся в настоящее время направление исследований и разработок лежит на стыке нанопластики и органической фотоники. Интенсивно исследуются, в частности, спектральные характеристики разнообразных гибридных металлоорганических наноструктур, органическая компонента которых представляет собой упорядоченные молекулярные агрегаты цианиновых красителей. Высокоорганизованные агрегаты – это нековалентно связанные органические молекулы красителей, в которых благодаря трансляционному порядку электронные возбуждения отдельных молекул обобщест-

Б.И.Шапиро, Е.С.Тышкунова. Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Россия, 119571 Москва, просп. Вернадского, 86; e-mail: bishapiro@mail.ru, ringing-jump@mail.ru

А.Д.Кондорский, 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: kondor@sci.lebedev.ru, vlebedev@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 2 июня 2015 г., после доработки – 18 октября 2015 г.

влютятся, образуя экситоны Френкеля [43–45]. Такие наноструктуры обладают уникальными оптическими свойствами, в том числе большой силой осциллятора перехода, ультракоротким радиационным временем жизни и большой нелинейной восприимчивостью. Поэтому они рассматриваются в качестве органической компоненты при создании фотонных и оптоэлектронных устройств будущего поколения. Наряду с этим они нашли практическое применение для спектральной сенсбилизации классических фотографических материалов на основе галогенидов серебра [46, 47].

Известны два основных типа упорядоченных агрегатов цианиновых красителей: J-агрегаты и H-агрегаты [43, 44]. Структуры J- и H-агрегатов различаются углом упаковки молекул в агрегате. При этом угол у H-агрегатов больше, чем у J-агрегатов [46–48]. Последним соответствует упаковка молекул типа «кирпичной кладки», а H-агрегатам – упаковка типа «стремянки». Угол упаковки определяет направление преимущественного роста агрегатов: у J-агрегатов он происходит вдоль длинной оси молекулы, а у H-агрегатов – в направлении, перпендикулярном длинной оси. Образование J-агрегатов приводит к батохромному сдвигу, а H-агрегатов – к гипсохромному сдвигу полос поглощения относительно молекулярной полосы.

Основная часть работ в области оптики и спектроскопии металлоорганических наноструктур и материалов была выполнена для гибридных систем, в которых органическую компоненту составляли именно J-, а не H-агрегаты красителей. Ряд работ был посвящен, в частности, изучению эффектов взаимодействия френкелевских экситонов, возникающих в J-полосе красителей, с поверхностными плазмонами в гибридных металлоорганических наноструктурах с планарной геометрией (например, в тонких металлических пленках, покрытых упорядоченными молекулярными J-агрегатами, а также в органических полупроводниках (цианиновых красителях, внедренных в полимерную матрицу), нанесенных на металлическую пленку [49–52]). В этом случае электромагнитная связь экситонов Френкеля осуществляется с плазмонами, распространяющимися вдоль плоской поверхности раздела металл–диэлектрик или металл–полупроводник.

Имеется также большая группа экспериментальных и теоретических работ по исследованию спектральных характеристик гибридных наноструктур, состоящих из металлического ядра и внешней оболочки упорядоченных молекулярных J-агрегатов цианиновых красителей. К ним, в частности, относится серия работ по двухслойным (см. [53–62] и ссылки в них) и трехслойным [63–65] металлоорганическим наночастицам сферической формы, а также композитным металлоорганическим структурам в форме нанопалочек [66–69]. В этих работах изучались эффекты электромагнитной связи молекулярных экситонов с локализованными плазмонами на примере систем, состоящих из золотого или серебряного ядра и J-агрегатов нескольких различных цианиновых красителей. Наряду с этим значительный интерес представляют исследования оптических свойств гибридных наночастиц и нанопалочек с металлическим ядром, внешняя оболочка которых сформирована из упорядоченных молекулярных H-агрегатов [48].

Известно, что некоторые цианиновые красители в водных растворах образуют оба типа агрегатов. Например, в недавней работе [70] установлено, что краситель триэтиламмониевая соль 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-6,6'-дихлор-

9-метил-тиакарбоцианинбетаина в определенном интервале концентраций наряду с H-агрегатами образует J-агрегаты, поскольку энергии образования двух форм агрегатов близки друг к другу. К числу подобных красителей относится выбранный нами для исследований краситель Dye1 (триэтиламмониевая соль 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-6,6'-диметокси-8,10-диметилен-тиакарбоцианинбетаина), H-полоса которого находится в окрестности $\lambda = 520$ нм, а J-полоса – около $\lambda = 725$ нм, поэтому он является уникальным. Для этого красителя эффекты плазмон-экситонного взаимодействия могут быть исследованы с использованием в качестве металлической сердцевинки гибридной системы одних тех же золотых наночастиц в форме наностержней с длиной около 50 нм, для которых наблюдаются две плазмонные полосы с максимумами около 525 и 750 нм, относящиеся к двум различным (поперечной и продольной) плазмонным модам. Таким образом, спектральное положение H-полосы выбранного нами красителя близко к максимуму коротковолновой плазмонной полосы при $\lambda = 525$ нм, а положение его длинноволновой J-полосы близко к максимуму длинноволновой плазмонной полосы при $\lambda = 750$ нм.

Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое исследование спектральных характеристик таких трехслойных металлоорганических наностержней Au/TMA/J-агрегат и Au/TMA/H-агрегат, внешняя оболочка которых синтезирована из красителя, способного одновременно к образованию упорядоченных J- и H-агрегатов. Промежуточный органический слой TMA (N,N,N-триметил-(11-меркаптоундецил)аммоний хлорида) в таких гибридных структурах выполняет роль пассивной диэлектрической прокладки между золотой сердцевинкой системы и ее внешним слоем, сформированным из упорядоченных молекулярных агрегатов красителя.

2. Методика и результаты эксперимента

Для изготовления золотых наностержней первоначально получали зародышевый раствор восстановлением водного раствора HAuCl_4 боргидридом натрия по методике [71]. К 0.65 мл 0.01 М водного раствора HAuCl_4 , смешанного с 17 мл 0.1 М водного раствора поверхностно-активного вещества – N-цетил-N,N,N-триметиламмоний бромида (СТАВ (фирма Sigma-Aldrich Co)), – добавляли 0.6 мл 0.01 М водного раствора NaBH_4 , предварительно охлажденного льдом. После приготовления зародышевый раствор выдерживали в термостате в течение 2 ч при 30 °С. Для получения стержнеобразных наночастиц золота к 0.4 мл 0.01 М водного раствора HAuCl_4 , смешанного с 9.5 мл 0.1 М водного раствора СТАВ, добавляли 70 мкл 0.01 М водного раствора AgNO_3 и 64 мкл 0.1 М водного раствора L-аскорбиновой кислоты [72–74]. Затем к полученной смеси добавляли 20 мкл зародышевого раствора. Полученную смесь выдерживали без перемешивания в термостате в течение 3 ч при 30 °С, после чего полученный гидрозолю центрифугировали при 13000 об./мин в течение 20 мин, а жидкость декантировали от осадка. Отметим, что вещества HAuCl_4 и AgNO_3 использовались в виде реактивов квалификации «ч» и «хч». Применяемый нами для получения гибридных металлоорганических наночастиц цианиновый краситель (триэтиламмониевая соль-3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-6,6'-диметокси-8,10-диметилен-тиакарбоцианинбетаина) был синтезирован в ИОХ НАН Украины.

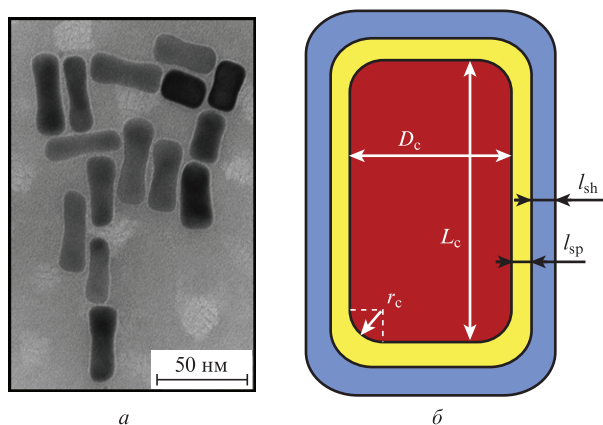


Рис.1. Изображения двухкомпонентных наночастиц, Au/TMA, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) (а), а также схематическая структура трехкомпонентных наночастиц, Au/TMA/Dye, стержнеобразной формы, состоящих из золотой сердцевинки с продольным размером L_c , диаметром D_c и радиусом закругления на концах стержня r_c , внешней оболочки упорядоченных молекулярных агрегатов красителя толщиной l_{sh} и промежуточного пассивного органического слоя толщиной l_{sp} (б).

Для получения золотых наностержней, покрытых пассивной органической оболочкой ТМА (N,N,N-триметил-(11-меркаптоундецил) аммоний хлорида) (фирма ProChimia), осадок редиспергировали в 10 мл 2×10^{-3} М водного раствора ТМА, а затем золь перемешивали с умеренной скоростью на магнитной мешалке в течение 2 ч. От избытка ТМА избавлялись декантацией жидкости от осадка после центрифугирования гидрозоля при 13 000 об./мин в течение 20 мин. Двухкомпонентные системы – наностержни, состоящие из металлической золотой сердцевинки и покрытые органической оболочкой ТМА, – обозначаются нами здесь как Au/TMA. Их изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на микроскопе JEOL JEM-2100, приведены на рис.1,а.

Для получения трехкомпонентных наноразмерных систем Au/TMA/Dye1, состоящих из золотой сердцевинки, пассивного органического слоя ТМА и внешнего слоя молекулярных агрегатов, к 4 мл гидрозоля двухкомпонентных стержнеобразных наночастиц Au/TMA добавляли 1 мл 5×10^{-5} М водного раствора цианинового красителя Dye1. Спектральные характеристики этого красителя (и двух других исследованных в работе красителей Dye2 и Dye3) приведены в табл.1, а схематическое строение синтезированных трехкомпонентных наночастиц, Au/TMA/Dye1, стержнеобразной формы представлено на рис.1,б.

Спектры поглощения водных растворов исследуемых гибридных наностержней регистрировались в работе на спектрофотометре Beckman (США) в стеклянных кюветках толщиной 1 см. Для приготвления всех водных растворов использовали бидистиллат. Спектры поглощения

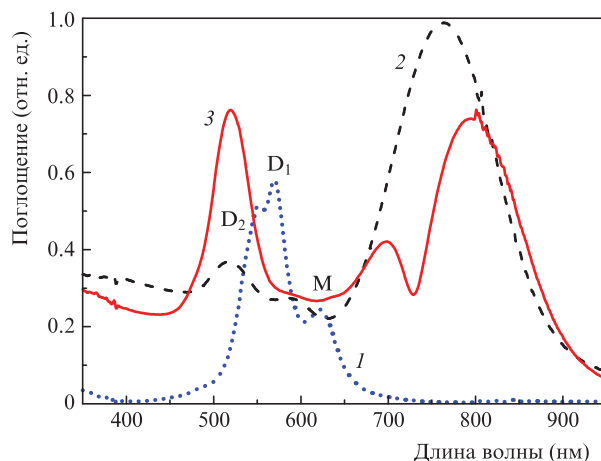


Рис.2. Спектры поглощения водного раствора красителя Dye1 при концентрации 1×10^{-5} М (1), а также золь двухкомпонентных наностержней Au/TMA (2) и золь трехкомпонентных наностержней Au/TMA/Dye1 (3).

красителя Dye1 в водном растворе и стержнеобразных частиц золота, покрытых пассивным органическим слоем ТМА, а также спектр стержнеобразных частиц золота, покрытых промежуточным пассивным слоем ТМА с адсорбированным цианиновым красителем (Au/TMA/Dye1) показаны на рис.2. Характерно, что спектр самого красителя в водном растворе (кривая 1) имеет три максимума поглощения, относящихся к мономеру (М) и к двум димерам (D_1 и D_2). Кривая 2 на рис.2 относится к спектру двухкомпонентных частиц Au/TMA в водном растворе, т.е. к спектру плазмонных колебаний наностержней золота с тонкой оболочкой из пассивного органического слоя ТМА. Эта кривая имеет два максимума поглощения при $\lambda = 525$ и 750 нм, которые возникают из-за наличия у золотого наностержня двух плазмонных мод – поперечной (коротковолновой) и продольной (длинноволновой) соответственно. Кривая 3 на рис.2 представляет результаты для спектра поглощения трехкомпонентных частиц Au/TMA/Dye1. Видно, что в спектре поглощения частиц Au/TMA/Dye1 наблюдается провал поглощения в плазмонной полосе с $\lambda_{max} = 750$ нм за счет плазмон-экситонного взаимодействия с J-агрегатом красителя (минимум при $\lambda = 725$ нм). Наоборот, в области коротковолновой плазмонной полосы при $\lambda \approx 520-525$ нм имеет место значительный рост поглощения. Следует отметить, что эта полоса отсутствует в спектре водного раствора красителя (см. кривую 1 на рис.2). Таким образом, она возникает только при адсорбции красителя Dye1 на наностержнях золота, покрытых слоем ТМА.

Возникает закономерный вопрос: появление узкой полосы поглощения H-агрегата в окрестности коротковолновой («поперечной») плазмонной полосы – это специфич-

Табл.1. Структура и спектральные свойства исследованных в работе красителей.

Краситель	Молекулярная масса (г/моль)	Длина волны λ_{max} в C_2H_5OH (нм)	Коэффициент экстинкции в C_2H_5OH (л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)
Dye1 (триэтиламмониевая соль 3,3'-ди-(γ-сульфопропил)-6,6'-диметокси-8,10-диметилен-тиакарбоцианинбетаина)	740	629	14.2×10^4
Dye2 (триэтиламмониевая соль 3,3'-ди-(γ-сульфопропил)-5-хлор-4',5'-бензо-тиамонометинцианинбетаина)	694	445	8.3×10^4
Dye3 (триэтиламмониевая соль 3,3'-ди-(γ-сульфопропил)-4',5'-[1'',5''-диметилинда-(3'',2'')]-тиаизооломонометинцианинбетаина)	694	466	2.9×10^4

ка самой полосы либо структуры молекулярного агрегата красителя? Нами установлено, что наблюдаемый в коротковолновой части спектра рост фотопоглощения трехкомпонентных частиц Au/TMA/Dye1 не является исключительной особенностью этой плазмонной «поперечной» моды. Для этого нами были проведены дополнительные спектроскопические эксперименты с композитными металлоорганическими наночастицами (Au/TMA/Dye2 и Au/TMA/Dye3) сферической формы, синтезированными с использованием двух других цианиновых красителей Dye2 и Dye3 (см. табл.1), имеющих максимумы поглощения света вблизи спектрального пика плазмонной моды сферических наночастиц золота ($\lambda_{\max} = 520$ нм). Эти красители были синтезированы в Госниихимфотопроекте (г. Москва).

Сферические наночастицы золота, составляющие ядра гибридных наночастиц Au/TMA/Dye2 и Au/TMA/Dye3, были получены по методике [75]. Для этого смесь (50 мг $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1.0 г (1.2 мл) олеиламина и 1 мл толуола) добавляли к кипящему при 140 °C раствору 1.7 г (2.9 мл) олеиламина в 49 мл толуола без перемешивания. После добавления золотохлористоводородной кислоты с олеиламином в толуоле в течение нескольких минут цвет раствора постепенно изменялся на насыщенно красный, что свидетельствовало об образовании наночастиц золота. Коллоидный раствор кипятили в течение двух часов, после чего полученную суспензию золотых наночастиц, покрытых олеиламином, охлаждали до комнатной температуры. К 10 мл полученной суспензии добавляли 25 мл метанола для осаждения продукта. Частицы отделялись от избытка олеиламина с помощью центрифугирования в течение 15 мин при 6500 об./мин. Осадок редиспергировали в 15 мл толуола, после чего добавляли 1 мл раствора TMA в метаноле (30 мМ). Затем центрифугировали смесь в течение 10 мин при 6000 об./мин. Полученный осадок трижды промывали этилацетатом. Наконец, высушенный твердый осадок (Au/TMA) редиспергировали в бидистиллированной воде до оптической плотности около 0.4 при 350 нм (в сантиметровой кювете). Для получения J-агрегатов на поверхности золотых наночастиц, покрытых слоем TMA, к четырем объемам полученного гидрозоля наночастиц Au/TMA добавляли один объем водного раствора красителя Dye2 с концентрацией 5×10^{-5} М.

В результате проведенных исследований было показано, что в спектрах фотопоглощения синтезированных таким образом сферических наночастиц Au/TMA/Dye2 в окрестности плазмонной полосы наблюдается провал в поглощении при $\lambda = 488$ нм (рис.3). Такая ситуация является типичной в случае сильной электромагнитной связи плазмона в ядре сферической металлоорганической наночастицы с экситоном Френкеля, локализованным в ее внешней J-агрегатной оболочке. Как следует из результатов наших исследований, аналогичным образом ведет себя и краситель Dye3 при его использовании в качестве внешнего органического слоя молекулярных J-агрегатов в гибридных сферических наночастицах Au/TMA/Dye3. В этом случае в спектре фотопоглощения таких трехкомпонентных наночастиц также наблюдается характерный провал при $\lambda = 512$ нм, который расположен вблизи плазмонной полосы золотых наночастиц и полосы поглощения молекулярного J-агрегата (см. рис.4).

Таким образом, сопоставление представленных на рис.2–4 результатов определенно показывает, что плаз-

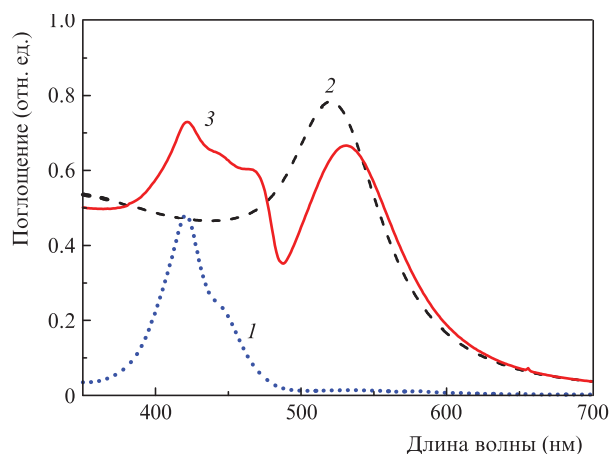


Рис.3. Спектры поглощения водного раствора красителя Dye2 при концентрации 2×10^{-5} М (1), а также золя двухкомпонентных сферических частиц Au/TMA (2) и золя трехкомпонентных наносфер Au/TMA/Dye2 (3).

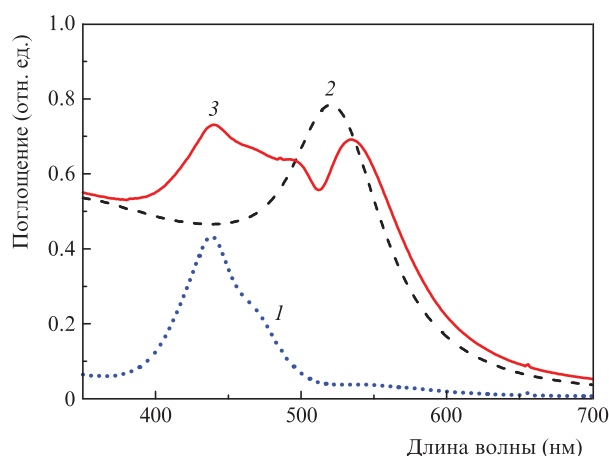


Рис.4. Спектры поглощения водного раствора красителя Dye3 при концентрации 2×10^{-5} М (1), а также золя двухкомпонентных сферических частиц Au/TMA (2) и золя трехкомпонентных наносфер Au/TMA/Dye3 (3).

мон-экситонное взаимодействие, вызванное электромагнитной связью J-агрегатов красителей с золотой сердцевиной металлоорганических наносистем различной формы, однотипным образом проявляется в спектральных областях, расположенных вблизи коротковолновой (для наносфер) и длинноволновой (для наностержней) плазмонных полос, и сопровождается провалом фотопоглощения в этих полосах. Поэтому характер и специфика взаимодействия плазмонов с френкелевскими экситонами агрегатов красителей связана в данном случае не с типом плазмонной моды, а, несомненно, со спецификой органических упорядоченных наноструктур – молекулярных J- или H-агрегатов.

В этом контексте следует еще раз напомнить, что согласно современным представлениям J- и H-агрегаты цианиновых красителей образуются из димеров по «блочному» механизму (см., напр., [48, 76]), который показан схемой на рис.5. Различие между J- и H-агрегатами заключается в упаковке молекул: для первых характерна упаковка типа «кирпичной кладки» (рис.5,а), а для вторых – типа «стремянки» (рис.5,б).

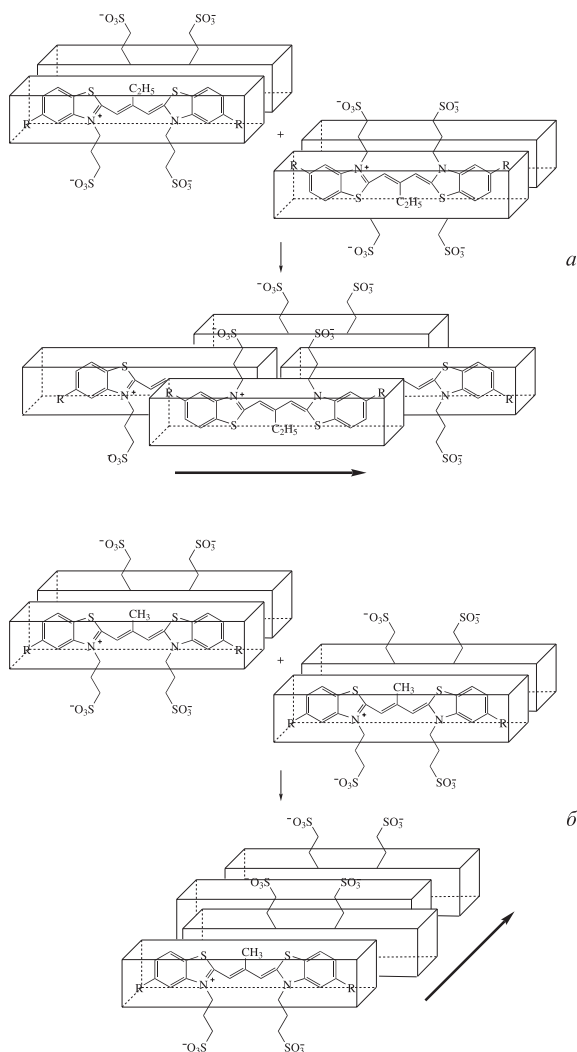


Рис.5. Схемы формирования упорядоченных молекулярных J- (а) и H-агрегатов (б) цианиновых красителей. Темные стрелки указывают направления роста агрегатов.

3. Математическое моделирование и сравнение теории с экспериментом

Для анализа и объяснения полученных спектральных данных нами было проведено математическое моделирование спектров поглощения света исследуемыми наноструктурами. Результирующие спектры поглощения, регистрируемые в коллоидном растворе, определялись как

$$\sigma(\omega) = \sum_j c_j \sigma_j(\omega), \tag{1}$$

где $\sigma_j(\omega)$ – сечения поглощения отдельных его компонент, а c_j – весовые факторы, пропорциональные их концентрации в растворе.

При проведении численного моделирования спектров поглощения синтезированных в работе наностержней для решения уравнений Максвелла использовался метод FDTD [77]. На базе библиотеки с открытым исходным кодом MEEP [78, 79] была разработана компьютерная программа, которая позволяет рассчитывать сечения поглощения с учетом вкладов всех мультиполей.

Оптические свойства материалов, составляющих исследуемые наноструктуры, определяются их диэлектри-

Табл.2. Параметры (2) для материалов, составляющих трехкомпонентный металлоорганический наностержень Au/TMA/Dye1.

Материал	ϵ_∞	ω_n (эВ)	γ_n (эВ)	f_n
Золото	3.795	$\omega_1 \approx 0$	0.174	$72.56/\omega_1^2$
		0.309	0.0136	14.76
		0.468	0.0207	2.118
		1.198	0.525	0.9847
		3.431	0.851	0.7029
		2.674	0.554	0.3370
		2.956	0.681	0.5667
TMA	2.19	0	0	0
J-агрегат	2	1.710	0.0130	0.0484
H-агрегат	2	2.291	0.128	0.455

ческими проницаемостями. В наших расчетах мы использовали стандартное представление в виде

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{n=1}^N \frac{f_n \omega_n^2}{\omega_n^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_n}, \tag{2}$$

где ϵ_∞ – диэлектрическая проницаемость при частоте $\omega \rightarrow \infty$, а ω_n, γ_n, f_n – частота, ширина и амплитуда n -го ($n = 1, \dots, N$) резонанса.

Выбор параметров функции (2), описывающей диэлектрическую проницаемость, для золота с учетом вкладов свободных и связанных электронов и размерного эффекта, обусловленного рассеянием электронов на границе раздела золотого стержня и пассивного органического слоя, осуществлялся следующим образом. Первоначально параметры в (2) были подобраны так, чтобы наилучшим образом описывать экспериментальные данные о действительной и мнимой частях диэлектрической проницаемости, полученные в работе [80]. Далее эти параметры были скорректированы для описания экспериментальных данных [55] для сечения поглощения света двухслойной наностержней, Au/TMA, с диаметром ядра 16 нм. Отметим, что поскольку все эксперименты с гибридными металлоорганическими наноструктурами проводились нами в водных растворах, то для диэлектрической проницаемости ϵ_h окружающей среды (растворителя) нами в видимом диапазоне спектра использовалось значение 1.78.

Установленные по результатам расчетов параметры диэлектрических проницаемостей исследуемых материалов приведены в табл.2.

Форма исследуемых наноструктур показана на рис.1,а. Их геометрические параметры были определены по результатам просвечивающей электронной микроскопии. Средний диаметр D_c золотых сердцевин наностержней составлял 14 нм, радиусы закругления $r_c = 2$ нм. Разброс по длинам наностержней приводит к неоднородному уширению в длинноволновой области спектра (рис.6). Для описания этого уширения были проведены расчеты сечений поглощения для набора наностержней с различными длинами золотой сердцевины. Вклады сечений, полученные для наностержней разной длины, учитывались как отдельные слагаемые в формуле (1). Таким образом, были определены распределения по длинам металлических ядер, представленные на рис.7. Отношение концентраций наноструктур с H-агрегатной оболочкой к числу наноструктур с J-агрегатной оболочкой составляет 7 : 10.

Толщина промежуточного пассивного слоя по данным просвечивающей электронной микроскопии соста-

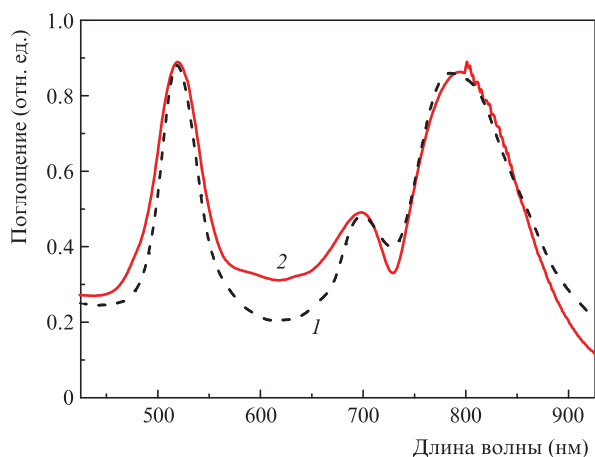


Рис.6. Результаты моделирования спектра поглощения света в растворе наностержней Au/TMA/Dye1 (1) и экспериментальные данные (2).

вила $l_{sp} = 1$ нм. Значения толщин внешних слоев, l_J и l_H , для случаев J- и H-агрегатов были получены так же, как и параметры функции, описывающей диэлектрическую проницаемость этих материалов, т.е. путем их подбора для наилучшего описания экспериментальных результатов по спектрам поглощения света. В случае исследуемых гибридных наностержней с внешними оболочками, сформированными из J- и H-агрегатов, для этих параметров нами были получены значения $l_J = 5$ нм и $l_H = 8$ нм. Эти толщины внешней оболочки молекулярных агрегатов находятся в согласии со значениями, указанными в ряде работ по изучению структуры и спектральных свойств гибридных наночастиц с металлическим ядром и внешним агрегатным слоем цианиновых красителей (см., напр., [81–83]).

Важно отметить, что одновременный подбор толщин слоев и значительной части параметров функции, описывающей диэлектрическую проницаемость материала, по результатам только спектроскопических наблюдений не приводит к существенной неоднозначности в определении параметров, поскольку из-за эффектов сильной плазмон-экситонной связи влияние разных параметров носит качественно различный характер, определяя общее поведение, количество и конкретные значения длин волн наблюдаемых спектральных особенностей. В частности, в результате варьирования приведенной силы осциллято-

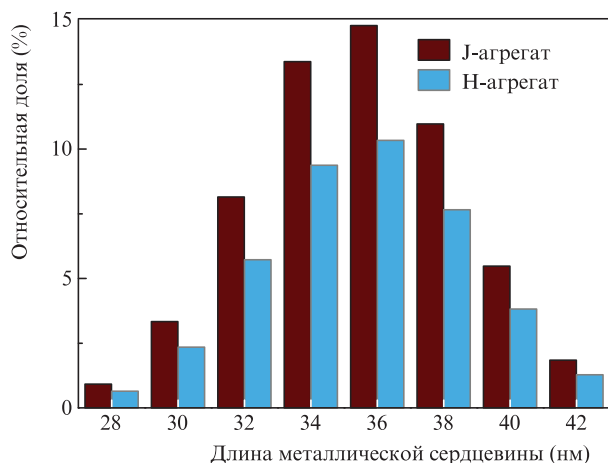


Рис.7. Распределение по длинам металлической сердцевинки наностержней Au/TMA/Dye1 с J- и H-агрегатной оболочками.

ров перехода как в J-, так и в H-полосе красителя при сохранении других параметров агрегата (таких, как центр полосы поглощения, ее ширина и ϵ_∞ , см. (2)) нами показано, что амплитуда резонанса весьма сильно влияет на результирующий характер спектра поглощения света. Наряду с этим, действительная часть диэлектрической функции материалов (в частности, константа ϵ_∞) слабо влияет на характер спектра поглощения растворов красителей, однако играет важную роль в формировании спектров фотопоглощения композитных металлоорганических наноструктур. Анализ результатов расчетов позволяет заключить, что относительно малое изменение физических параметров исследуемых наносистем приводит к существенному изменению характера их спектров.

Проведено сравнение результатов моделирования спектра поглощения раствора трехкомпонентных наностержней Au/TMA/Dye1 с экспериментальной кривой зависимости поглощательной способности раствора наностержней от длины световой волны λ (см. рис.6). В результате моделирования оптических свойств гибридных металлоорганических наностержней методом FDTD достигнуто хорошее согласие теории с экспериментом.

4. Выводы

В заключение суммируем наиболее существенные результаты работы:

1. Исследованы оптические свойства цианинового красителя, способного к образованию мономеров M, димеров D₁ и D₂, а также упорядоченных молекулярных агрегатов J- и H-типов одновременно на поверхности золотых наночастиц, покрытых тонким пассивным органическим слоем TMA. С использованием этого красителя разработана методика получения гибридных наночастиц, Au/TMA/J-агрегат и Au/TMA/H-агрегат, стержнеобразной формы. Определены геометрические параметры и изучены спектроскопические свойства синтезированных гибридных наностержней.

2. Для исследуемого красителя экспериментально установлены характерные отличия друг от друга оптических свойств гибридных наноструктур Au/TMA/J-агрегат и Au/TMA/H-агрегат (см. рис.2). В спектре поглощения наностержней Au/TMA/Dye1 обнаружен провал в окрестности $\lambda \approx 725$ нм в результате сильной электромагнитной связи френкелевского экситона J-агрегата красителя и продольного плазмона наностержня. Наоборот, в области коротковолновой полосы при $\lambda \approx 520$ –525 нм, которая связана с поперечным плазмоном в наностержне, имеет место рост поглощения.

3. Продемонстрированы существенные качественные и количественные отличия поведения спектров поглощения металлоорганических наночастиц стержнеобразной формы от детально исследованного ранее поведения спектров гибридных двухслойных и трехслойных сферических частиц [56–65].

4. В рамках метода FDTD выполнено компьютерное моделирование спектров поглощения металлоорганических наночастиц Au/TMA/J-агрегат и Au/TMA/H-агрегат стержнеобразной формы. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментом. Дано объяснение и надежное количественное описание полученных в работе экспериментальных данных.

5. В результате моделирования спектров поглощения по имеющимся экспериментальным данным получены па-

раметры функций, описывающих диэлектрическую проницаемость. Эти параметры определяют оптические свойства J- и H-агрегатов исследованного в работе красителя. Также найдены параметры функции, описывающей диэлектрическую проницаемость золотых частиц стержнеобразной формы. Такие параметры учитывают вклады свободных и связанных электронов, а также размерный эффект, обусловленный рассеянием электронов на границе металла и органической прокладки ТМА.

6. Полученные в работе результаты по оптическим свойствам металлоорганических наноструктур стержнеобразной формы представляют непосредственный практический интерес для активно проводимых в настоящее время фундаментальных и прикладных исследований в области органической и гибридной органической и неорганической оптоэлектроники и нанопластики.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 14-22-00273). Авторы статьи выражают глубокую благодарность Ю.Л.Сломинскому и А.И.Толмачеву (ИОХ НАН Украины) за предоставление цианинового красителя Dye1, а также Т.Г.Земляной (Госнихимфотопроект, Москва) за предоставление цианиновых красителей Dye2 и Dye3.

- Ma R., Oulton R.F., Sorger V.J., Zhang X. *Laser Photon. Rev.*, **7**, 1 (2012).
- Röder R., Wille M., Geburt S., Rensberg J., Zhang M., Lu J.G., Capasso F., Buschlinger R., Peschel U., Ronning C. *Nano Lett.*, **13**, 3602 (2013).
- Liu X., Zhang Q., Yip J.N., Xiong Q., Sum T.C. *Nano Lett.*, **13**, 5336 (2013).
- Khurgin J.B., Sun G. *Nature Photon.*, **8**, 468 (2014).
- Skompska M. *Synthetic Metals*, **160**, 1 (2010).
- Reiss P., Couderc E., De Girolamo J., Pron A. *Nanoscale*, **3**, 446 (2011).
- Lunt R.R., Osedach T.P., Brown P.R., Rowehl J.A., Bulović V. *Adv. Mater.*, **23**, 5712 (2011).
- Guo C., Lin Y.-H., Witman M.D., Smith K.A., Wang C., Hexemer A., Strzalka J., Gomez E.D., Verduzco R. *Nano Lett.*, **13**, 2957 (2013).
- Chang L.-Y., Lunt R.R., Brown P.R., Bulović V., Bawendi M.G. *Nano Lett.*, **13**, 994 (2013).
- Shirasaki Y., Supran G.J., Bawendi M.G., Bulović V. *Nature Photon.*, **7**, 13 (2013).
- Витухновский А.Г., Ващенко А.А., Лебедев В.С., Васильев Р.Б., Брунков П.Н., Бычковский Д.Н. *ФТП*, **47**, 962 (2013).
- I-Ann Lei, Dai-Fu Lai, Trong-Ming Don, Wen-Chang Chen, Yang-Yen Yu, Wen-Yen Chiu. *Mater. Chem. Phys.*, **144**, 41 (2014).
- Vitukhnovsky A.G., Lebedev V.S., Selyukov A.S., Vashchenko A.A., Vasiliev R.B., Sokolikova M.S. *Chem. Phys. Lett.*, **619**, 185 (2015).
- Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **32**, 727 (2002).
- Jones R., Rong H., Liu A., Fang A.W., Hak D., Cohen O. *Opt. Express*, **13**, 519 (2005).
- Kuznetsova T.I., Lebedev V.S. *Phys. Rev. E*, **78**, 016607 (2008).
- Gramotnev D.K., Bozhevolnyi S.I. *Nature Photon.*, **8**, 13 (2014).
- Chen Z.-X., Wu Z.-J., Ming Y., Zhang X.-J., Lu Y.-Q. *AIP Adv.*, **4**, 017103 (2014).
- Wei W., Zhang X., Ren X. *Nanoscale Res. Lett.*, **9**, 599 (2014).
- Naber A., Molenda D., Fischer U.C., Maas H.-J., Höppener C., Lu N., Fuchs H. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 210801 (2002).
- Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **33**, 931 (2003).
- Kuznetsova T.I., Lebedev V.S., Tselik A.M. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **6**, 338 (2004).
- Novotny L., Stranick S.J. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **57**, 303 (2006).
- Huber C., Trügler A., Hoheneste U., Priore Y., Kautek W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 2289 (2014).
- Yatsui T., Isumi K., Kourogi M., Ohtsu M. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2257 (2002).
- Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **79**, 70 (2004).
- Kuznetsova T.I., Lebedev V.S. *Phys. Rev. B*, **70**, 035107 (2004).
- Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **34**, 361 (2004).
- Kravets V.G., Zorinants G., Burrows C.P., Schedin F., Geim A.K., Barnes W.L., Grigorenko A.N. *Nano Lett.*, **10**, 874 (2010).
- Polyushkin D.K., Hendry E., Stone E.K., Barnes W.L. *Nano Lett.*, **11**, 4718 (2011).
- Khlebtsov B.N., Liu Z., Ye J., Khlebtsov N.G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **167**, 64 (2015).
- Chen K., Lin C.C., Vela J., Fang N. *Anal. Chem.*, **87**, 4096 (2015).
- Agranovich V.M., Gartstein Yu.N., Litinskaya M. *Chem. Rev.*, **111**, 5179 (2011).
- Витухновский А.Г. *УФН*, **183**, 653 (2013).
- Васильев Р.Б., Дирин Д.Н., Гаськов А.М. *Успехи химии*, **80**, 1190 (2011).
- Mahler B., Nadal B., Bouet C., Patriache G., Dubertret V. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 18591 (2012).
- Ващенко А.А., Витухновский А.Г., Лебедев В.С., Селюков А.С., Васильев Р.Б., Соколик М.С. *Письма в ЖЭТФ*, **100**, 94 (2014).
- Васильев Р.Б., Соколик М.С., Витухновский А.Г., Амброзевич С.А., Селюков А.С., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **45**, 853 (2015).
- Anikeeva P.O., Madigan C.F., Halpert J.E., Bawendi M.G., Bulović V. *Phys. Rev. B*, **78**, 085434 (2008).
- Ващенко А.А., Лебедев В.С., Витухновский А.Г., Васильев Р.Б., Саматов И.Г. *Письма в ЖЭТФ*, **96**, 118 (2012).
- Chen Z., Nadal B., Mahler B., Aubin H., Dubertret V. *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 295 (2014).
- Селюков А.С., Витухновский А.Г., Лебедев В.С., Ващенко А.А., Васильев Р.Б., Соколик М.С. *ЖЭТФ*, **147**, 687 (2015).
- Kobayashi T. (Ed.) *J-Aggregates* (Singapore: World Scientific, 1996).
- Шапиро Б.И. *Успехи химии*, **75**, 484 (2006).
- Шапиро Б.И. *Российские нанотехнологии*, **3**, 72 (2008).
- Джеймс Т.Х. *Теория фотографического процесса* (Л.: Химия, 1980).
- Шапиро Б.И. *Теоретические начала фотографического процесса* (М.: Эдиториал УРСС, 2000).
- Шапиро Б.И., Соколова Л.С., Кузьмин В.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л., Брикс Ю.Л. *Российские нанотехнологии*, **7**, 28 (2012).
- Bellessa J., Bonnand C., Plenet J.C. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 036404 (2004).
- Bonnand C., Bellessa J., Plenet J.C. *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 1683 (2006).
- Symonds C., Bonnand C., Plenet J.C., Bréhier A., Parashkov R., Laurent J.S., Deleporte E., Bellessa J. *New J. Phys.*, **10**, 065017 (2008).
- Cade N.I., Ritman-Meer T., Richards D. *Phys. Rev. B*, **79**, 241404 (2009).
- Wiederrecht G.P., Wurtz G.A., Bouhelier A. *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 171 (2008).
- Lebedev V.S., Vitukhnovsky A.G., Yoshida A., Kometani N., Yonezawa Y. *Colloids Surf. A*, **326**, 204 (2008).
- Yoshida A., Yonezawa Y., Kometani N. *Langmuir*, **25**, 6683 (2009).
- Лебедев В.С., Медведев А.С., Васильев Д.Н., Чубич Д.А., Витухновский А.Г. *Квантовая электроника*, **40**, 246 (2010).
- Lekeufack D.D., Brioude A., Coleman A.W., Miele P., Bellessa J., Zeng L.D., Stadelmann P. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 253107 (2010).
- Лебедев В.С., Медведев А.С. *Квантовая электроника*, **42**, 701 (2012).
- Vujačić A., Vasić V., Dramićanin M., Sovili S.P., Bibić N., Hranisavljević J., Wiederrecht G.P. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 4655 (2012).
- Lebedev V.S., Medvedev A.S. *J. Russ. Laser Res.*, **34**, 303 (2013).
- Zengin G., Johansson G., Johansson P., Antosiewicz T.J., Käll M., Shegai T. *Scientific Reports*, **3**, 3074 (2013).
- Antosiewicz T.J., Apell S.P., Shegai T. *ACS Photonics*, **1**, 454 (2014).
- Yoshida A., Kometani N. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2867 (2010).
- Медведев А.С., Лебедев В.С. *Кр. сообщ. физ.*, № 6, 23 (2010).
- Лебедев В.С., Медведев А.С. *Квантовая электроника*, **43**, 1065 (2013).

66. Wurtz G.A., Evans P.R., Hendren W., Atkinson R., Dickson W., Pollard R.J., Zayats A.V., Harrison W., Bower C. *Nano Lett.*, **7**, 1297 (2007).
67. Yoshida A., Uchida N., Kometani N. *Langmuir*, **25**, 11802 (2009).
68. Шапи́ро Б.И., Кольцова Е.С., Витухновский А.Г., Чубич Д.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л. *Российские нанотехнологии*, **6**, 83 (2011).
69. Kondorskiy A.D., Kislov K.S., Lam N.T., Lebedev V.S. *J. Rus. Laser Res.*, **36**, 175 (2015).
70. Некрасов А.Д., Шапи́ро Б.И., Кузьмин В.А. *Химия высоких энергий*, **48**, 109 (2014).
71. Sau T.K., Murphy C.J. *Langmuir*, **20**, 6414 (2004).
72. Murphy C.J., Sau T.K., Gole A.M., Orendorff C.J., Gao J., Gou L., Hunyadi S.E., Li T. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13857 (2005).
73. Nikoobakht B., El-Sayed M.A. *Chem. Mater.*, **15**, 1957 (2003).
74. Nishioka K., Niidome Y., Yamada S. *Langmuir*, **23**, 10353 (2007).
75. Misawa K., Ono H., Kobayashi T. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 577 (1993).
76. Avakyan A.G., Shapiro B.I., Alfimov M.V. *Dyes and Pigments*, **109**, 21 (2014).
77. Taflove A., Hagness S.C. *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method* (Norwood: Artech House, 2005).
78. Oskooi A.F., Roundy D., Ibanescu M., Bermel P., Joannopoulos J.D., Johnson S.G. *Comp. Phys. Comm.*, **181**, 687 (2010).
79. <http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep>.
80. Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 470 (1972).
81. DeLacy B.G., Miller O.D., Hsu C.W., Zander Z., Lacey S., Yagloski R., Fountain A.W., Valdes E., Anquillare E., Soljačić M., Johnson S.G., Joannopoulos J.D. *Nano Lett.*, **15**, 2588 (2015).
82. Gülen D. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 13825 (2010).
83. Chen H., Shao L., Woo K.C., Wang J., Lin H.-Q. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 14088 (2012).