

Эффекты ближнепольной электромагнитной связи в димерах наночастиц с серебряным ядром и оболочкой из органического красителя в J-агрегатном состоянии

А.Д.Кондорский, В.С.Лебедев

Проведено теоретическое исследование влияния плазмон-экситонного взаимодействия на спектры поглощения пар близкорасположенных двухслойных гибридных наночастиц, состоящих из металлического ядра и оболочки из органического красителя в J-агрегатном состоянии. Продемонстрирован эффект частотной конверсии плазмонных линий вследствие ближнепольного взаимодействия плазмонов с экситонами Френкеля органической оболочки, который приводит к появлению дополнительных спектральных линий в длинноволновой части спектра системы гибридных частиц. При этом формы и относительные интенсивности дополнительных линий точно воспроизводят особенности оригинального спектра плазмонных полос поглощения непокрытых металлических наночастиц. Обнаруженное явление может быть использовано для создания новых типов высокочувствительных наносенсоров, функционирующих на основе плазмон-экситонных эффектов и принципах оптики ближнего поля.

Ключевые слова: нанопластика, димеры металлоорганических наночастиц, молекулярные J-агрегаты, экситоны Френкеля, локализованные плазмоны, плазмон-экситонное взаимодействие, ближнепольная электромагнитная связь, спектры фотопоглощения.

1. Введение

В настоящее время интенсивно проводятся исследования оптических свойств разнообразных гибридных наноструктур, а также изучение эффектов их взаимодействия со световыми полями, в том числе с полями, локализованными на нанометровых масштабах. Эти исследования представляют большой интерес для развития ряда фундаментальных направлений фотоники и плазмоники, субволновой оптики и физики квантово-размерных систем и проводятся в тесной взаимосвязи с разработками фотонных, оптоэлектронных и светоизлучающих устройств будущего поколения. Отметим, в частности, исследования в области фотонных и плазмонных нанолазеров [1–3], оптических переключателей [4, 5] и элементов памяти [6, 7], нанопотонных интегральных схем [8, 9]. Плазмонные, экситонные и гибридные наноструктуры в виде нанопластики используются для локализации полей на нанометровых масштабах, подобно тому, как это происходит в нановолноводах [10–13] и оптических зондах ближнего поля [14–19]. Более того, при определенной геометрии и структуре композитных плазмонных систем, состоящих, например, из последовательности металлических нанодисков разного размера, напряженности локальных оптических полей в результате их каскадного усиления могут быть чрезвычайно высокими [20].

Особое место занимают исследования и разработки в области гибридной органо/неорганической фотоники и оптоэлектроники [21–25], которые проводились чрезвычайно интенсивно в последние годы по различным на-

правлениям на стыке науки о новых материалах, физики квантово-размерных структур, наноплазмоники, оптики ближнего поля и фотохимии. В качестве примера здесь можно отметить серию работ по исследованию процессов электролюминесценции в гибридных светоизлучающих диодах на квантовых точках (Quantum Dot – QD) или нанопластинках (Nanoplatelet – NPL). Это так называемые QD-OLED [26, 27] и NPL-OLED [28–30], в которых плоский неорганический слой коллоидных полупроводниковых квантово-размерных структур, расположенный вблизи границы электронного и дырочного транспортных органических слоев светодиода, выполняет роль его активного (излучающего) элемента.

Другое крупное направление в гибридной органо/неорганической фотонике составляют работы по изучению оптических свойств композитных наносистем, состоящих из металлических наночастиц и сложных молекулярных комплексов, в том числе упорядоченных молекулярных J- или H-агрегатов цианиновых красителей. Эти агрегаты отличаются друг от друга углом упаковки молекул в агрегате, что приводит к существенному различию их оптических свойств.

Оптические свойства металлических наночастиц различной формы и размеров, связанные с возникновением в них плазмонных резонансов, хорошо известны (см., напр., [31, 32]). Характерная особенность молекулярных агрегатов красителей состоит в том, что в них благодаря трансляционному порядку электронные возбуждения отдельных молекул обобществляются, образуя экситоны Френкеля. J-агрегаты цианиновых красителей имеют очень узкую оптическую полосу поглощения, обладают резонансной флуоресценцией с малым стоксовым сдвигом, аномально большой силой осцилляторов и большой нелинейно-оптической восприимчивостью. Поэтому они привлекают к себе большой интерес исследователей в плане их использования для решения ряда фундаментальных и прикладных задач наноплазмоники. Последние до-

А.Д.Кондорский, В.С.Лебедев. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: kondor@sci.lebedev.ru, vlebedev@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 2 июля 2018 г., после доработки – 1 августа 2018 г.

стижения в области изучения структуры и оптических свойств молекулярных агрегатов красителей отражены в обзорных статьях в [33, 34].

В формировании уникальных оптических свойств гибридных металлоорганических наноструктур ключевую роль играют как металлическая, так и молекулярная подсистемы. Их взаимодействие вызывает так называемые плекситонные (плазмон-экситонные) эффекты [35, 36], возникающие в результате электромагнитной связи экситонов Френкеля с локализованными или бегущими поверхностными плазмонами, генерируемыми в металлической подсистеме под действием света. Плекситонные эффекты в композитных планарных системах, содержащих J-агрегаты красителей, нанесенные на плоскую металлическую подложку, исследовались в серии работ Vellesa с соавторами (см., напр., [37, 38]). В случае взаимодействия экситонов Френкеля с локализованными поверхностными плазмонами наиболее активно плекситонные эффекты исследовались экспериментально и теоретически в двухслойных и трехслойных металлоорганических наночастицах различных размеров и формы, состоящих из металлического (Ag, Au) ядра и внешней J-агрегатной оболочки (см. [39–45] и приведенные там ссылки), а также в металлических наноболочках, покрытых слоем J-агрегатов [46]. Основной акцент в последнее время был сделан на анализе оптических свойств металлоорганических наноструктур в режиме сильной электромагнитной связи экситонов с плазмонами [47–49]. В режиме сильной плекситонной связи формируются гибридные состояния всей системы с качественно новыми свойствами по сравнению со свойствами каждой из ее отдельных компонент.

Наряду с этим, в последние годы заметно активизировались работы по изучению эффектов ближнепольной электромагнитной связи в системах из нескольких плазмонных наночастиц (димеры, тримеры, квадруплеты) или в их одномерных и двумерных массивах (см., напр., [32, 50–55]). Значительное внимание уделялось, в частности, изучению свойств плазмонных димеров [56–58]. Кроме того, недавно в литературе появились отдельные экспериментальные работы по изучению спектров поглощения и рассеяния света в системах из нескольких плекситонных наночастиц или в их массивах [59–64]. Несмотря на это, в отличие от случая одиночных металлоорганических наночастиц, физические механизмы плазмон-экситонного взаимодействия и общие закономерности в характере ближнепольной электромагнитной связи в такого рода системах остаются практически невыясненными. Таким образом, теоретический анализ разнообразных плекситонных явлений и эффектов ближнепольной электромагнитной связи в гибридных наносистемах, состоящих из нескольких металлоорганических наночастиц, является актуальной для нанофотоники задачей.

В настоящей работе выполнено компьютерное моделирование спектральных свойств пар близкорасположенных (в том числе и частично сливающихся) двухслойных гибридных наночастиц, состоящих из серебряного ядра, покрытого слоем органического красителя в J-агрегатном состоянии (рис.1). Основная цель исследований – определение оптических свойств димеров наночастиц металл/J-агрегат и установление новых эффектов в их плекситонном взаимодействии и ближнепольной электромагнитной связи гибридных частиц, составляющих димер. Поэтому для сравнения результатов и для более глубокого понимания влияния внешнего слоя молекулярных J-агрегатов

наночастиц системы на ее оптические свойства нами также были выполнены аналогичные расчеты и в случае соответствующих по размерам и конфигурации пар плазмонных серебряных частиц без органического покрытия.

2. Теоретическая модель

Исследуемые димеры состоят из двухслойных металлоорганических наночастиц, которые представляют собой концентрические сферы с серебряным ядром радиусом $R = 10$ нм и оболочкой из молекулярных J-агрегатов цианинового красителя TC [натриевая соль 3,3'-дисульфопропил-5-5'-дихлоротиацинина] толщиной $h = 5$ нм. Расстояние L между центрами концентрических сфер варьировалось в широких пределах. На рис.1 представлены конфигурации изучаемой наносистемы при $L = 16, 20$ и 24 нм. При $L < 20$ нм серебряные ядра наночастиц, составляющих димер, частично сливаются. При расчетах спектральных свойств пар серебряных наночастиц без органического покрытия их радиусы приняты равными радиусам серебряных ядер гибридных наночастиц. Поскольку при этом у «голых» серебряных наночастиц, составляющих плазмонный димер, оболочка отсутствует, то при расстояниях между центрами сфер $L > 20$ нм частицы оказывались полностью отделенными друг от друга. Окружающей средой как для гибридного плекситонного димера, так и для плазмонного димера была вода.

При проведении компьютерного моделирования спектров поглощения исследуемых в работе плекситонных и плазмонных димеров наночастиц для решения уравнений Максвелла нами использовался метод конечных разностей во временной области (Finite Difference Time Domain Method – FDTD [65]). На базе библиотеки с открытым исходным кодом MEEP [66] была разработана компьютерная программа, которая позволяет рассчитывать сечения поглощения и рассеяния света как изолированными гибридными наночастицами, так и их димерами с учетом вкладов всех мультиполей.

Для расчета сечений поглощения и рассеяния света димером, состоящим из двух двухслойных наночастиц ядро-оболочка, была принята следующая теоретическая модель. Расчетная область представляла собой паралле-

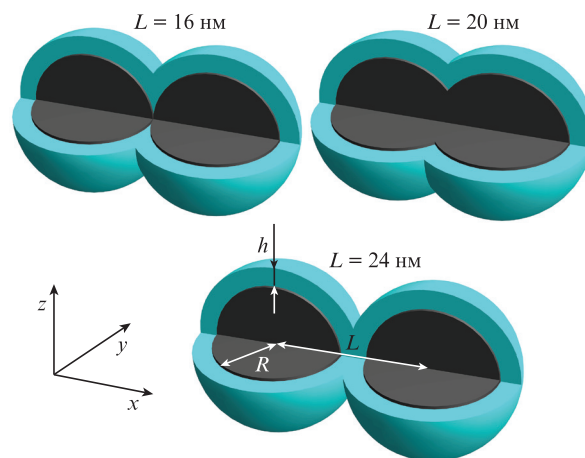


Рис.1. Схематическое изображение исследуемых плекситонных систем, состоящих из двух близкорасположенных двухслойных наночастиц с серебряным ядром радиусом R и оболочкой из J-агрегатов цианинового красителя толщиной h (L – расстояние между центрами наночастиц).

лепипед, внутри которого располагались сам димер, источники поля, а также точки наблюдения. Область расчета окружал поглощающий слой, оптические характеристики которого подбирались такими, чтобы приходящее из расчетной области излучение полностью поглощалось (без отражения). Для описания димера использовалась функция, определяющая диэлектрические свойства материала в зависимости от координаты. При этом каждой точке расчетной области приписывались необходимые оптические свойства. В зависимости от конкретного значения координаты это была диэлектрическая проницаемость металлического ядра исследуемого димера (Ag), его J-агрегатной оболочки или окружающей среды (воды). На одной из граней расчетной области находились источники, создающие плоскую электромагнитную волну, падающую внутрь расчетной области и обладающую заданной зависимостью электрического поля от времени. Для изучения поля, рассеянного димером, он был окружен параллелепипедом, на гранях которого в узлах регулярной сетки располагались точки наблюдения. В процессе компьютерного моделирования значения электрического и магнитного полей, рассчитанные для этих точек, сохранялись в виде зависимостей от времени.

Расчет эффективных сечений поглощения (σ_{abs}) и рассеяния (σ_{scat}) проводился следующим образом: временная зависимость излучения источника плоской волны задавалась в виде короткого импульса, обладающего гауссовым спектром с центральной частотой, лежащей в видимой области спектра. Для приведенных здесь расчетов в качестве центральной использовалась длина волны 500 нм. Длительность импульса составляла обычно около трех колебаний несущей частоты, что оказалось достаточным для получения результатов для всего видимого спектрального диапазона и ближней ИК области. Интервал времени, на котором рассчитывалась динамика полей в исследуемой области, определялся скоростью затухания рассеянного наноструктурой поля и обычно во много раз превышал длительность возбуждающего импульса. В процессе компьютерного моделирования вычислялись зависимости полей от времени в точках наблюдения, расположенных вокруг наночастицы. После окончания расчета с помощью быстрого преобразования Фурье в точках наблюдения определялись комплексные спектральные компоненты электрических и магнитных полей – $E_{\omega}(\mathbf{r})$ и $H_{\omega}(\mathbf{r})$ соответственно.

Поскольку для вычисления сечений поглощения и рассеяния света димером необходимо установить искажение, которое он вносит в процесс распространения плоской волны, то для каждого димера проводились два расчета – один с ним и один без него. Обозначим фурье-компоненты полей в точках наблюдения, полученные при компьютерном моделировании процессов рассеяния и поглощения света димером, как $E_{\omega}^{(\text{str})}(\mathbf{r})$, $H_{\omega}^{(\text{str})}(\mathbf{r})$ и $E_{\omega}^{(\text{emp})}(\mathbf{r})$, $H_{\omega}^{(\text{emp})}(\mathbf{r})$. Тогда выражения для сечений могут быть записаны следующим образом:

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{\int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \mathbf{S}_{\omega}^{(\text{str})}(\mathbf{r}) d\mathbf{s}}{|\mathbf{S}_{\omega}^{(\text{emp})}(\mathbf{r}_{\text{cnt}})|}, \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{scat}}(\omega) = \frac{\int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \mathbf{S}_{\omega}^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) d\mathbf{s}}{|\mathbf{S}_{\omega}^{(\text{emp})}(\mathbf{r}_{\text{cnt}})|}. \quad (2)$$

Интегрирование проводится по поверхности, окружающей димер (граням параллелепипеда с точками наблюдения). Здесь $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ – вектор нормали к этой поверхности, направленный наружу; $\mathbf{S}_{\omega}^{(\text{str})}(\mathbf{r})$ – вектор Пойнтинга для полей, полученных при расчете процессов рассеяния и поглощения света димером; $\mathbf{S}_{\omega}^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ – вектор Пойнтинга для разности полей, полученных при расчете с димером и без него; $\mathbf{S}_{\omega}^{(\text{emp})}(\mathbf{r}_{\text{cnt}})$ – вектор Пойнтинга, рассчитанный для случая распространения света в отсутствие димера в центре расчетной области, \mathbf{r}_{cnt} :

$$\mathbf{S}_{\omega}^{(\text{str})}(\mathbf{r}) = \frac{c}{8\pi} [\mathbf{E}_{\omega}^{(\text{str})}(\mathbf{r}) \times (\mathbf{H}_{\omega}^{(\text{str})}(\mathbf{r}))^*]; \quad (3)$$

$$\mathbf{S}_{\omega}^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) = \frac{c}{8\pi} [(\mathbf{E}_{\omega}^{(\text{str})}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_{\omega}^{(\text{emp})}(\mathbf{r})) \times (\mathbf{H}_{\omega}^{(\text{str})}(\mathbf{r}) - \mathbf{H}_{\omega}^{(\text{emp})}(\mathbf{r}))^*]; \quad (4)$$

$$\mathbf{S}_{\omega}^{(\text{emp})}(\mathbf{r}_{\text{cnt}}) = \frac{c}{8\pi} [\mathbf{E}_{\omega}^{(\text{emp})}(\mathbf{r}_{\text{cnt}}) \times (\mathbf{H}_{\omega}^{(\text{emp})}(\mathbf{r}))^*]; \quad (5)$$

c – скорость света в вакууме.

Для наблюдения исследуемых нами эффектов наиболее удобным является расположение пары частиц на поверхности, при падении света перпендикулярно ей, поэтому моделировался случай равновероятной ориентации димера в различных направлениях на плоскости. Расчет сечений проводился отдельно для каждого из двух направлений поляризации падающего излучения: для поляризации света вдоль оси вращения системы (вдоль оси x) и для поляризации света перпендикулярно этой оси (вдоль оси y). Полученные результаты усреднялись далее по формуле

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} (\sigma_x + \sigma_y). \quad (6)$$

Найденные таким образом сечения поглощения или рассеяния соответствуют случаю падения естественно поляризованного света перпендикулярно плоскости, на которой расположены изучаемые нами димеры плекситонных (Ag/J-агрегат) или плазмонных (Ag) наночастиц.

Оптические свойства материалов, составляющих исследуемые димеры металлоорганических наночастиц, определяются их диэлектрическими функциями. Локальная частотно-зависимая диэлектрическая функция благородного металла может быть представлена 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:

$$\varepsilon_{\text{intra}}(\omega) = \varepsilon_{\infty}^{\text{m}} - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{intra}}}. \quad (7)$$

Здесь $\omega_{\text{p}} = (4\pi n_e e^2 / m_e)^{1/2}$ – плазменная частота; γ_{intra} – коэффициент затухания ($1/\gamma_{\text{intra}}$ – соответствующее время релаксации); $\varepsilon_{\infty}^{\text{m}}$ – высокочастотная ($\omega \rightarrow \infty$) часть диэлектрической проницаемости, связанная с вкладом ионных остовов кристаллической решетки, тогда как учет вклада свободных электронов дает $\varepsilon_{\infty}^{\text{m}} = 1$.

Поскольку размер металлических (Ag) ядер наночастиц, составляющих исследуемый димер, выбран нами

меньше средней длины свободного пробега электронов l_∞ в объемном металле, то (как и в предыдущих работах [67–70] по изучению плекситонных эффектов в одиночных металлоорганических наночастицах) мы будем учитывать в расчетах величины $\varepsilon_{\text{intra}}$ размерный эффект, обусловленный рассеянием свободных электронов на поверхности «голой» металлической частицы или на границе раздела металл/J-агрегат. Это приводит к зависимости коэффициента затухания γ_{intra} и, соответственно, диэлектрической функции $\varepsilon_{\text{intra}}(\omega, R)$ как от частоты, так и от радиуса металлической частицы. Для эффективного коэффициента затухания можно использовать известное феноменологическое выражение [71]

$$\gamma_{\text{intra}}^{(R)} = \gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}} + \xi \frac{v_F}{R}, \quad (8)$$

где ξ – безразмерная константа порядка единицы, величина которой определяется из сравнения с экспериментальными данными по поглощению света металлическими частицами; $\gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}} = v_F/l_\infty$ – частота затухания в объемном металле, определяемая скоростью Ферми v_F и средней длиной свободного пробега электрона l_∞ .

Вклад связанных электронов (электронных переходов между валентной d-зоной и sp-зоной проводимости для благородных металлов) может быть рассчитан в приближении случайных фаз [72]. Поскольку на вклад связанных электронов размерный эффект оказывает слабое влияние, то для описания обоих вкладов в диэлектрическую функцию металлического ядра с учетом размерного эффекта можно использовать выражение

$$\varepsilon_m(\omega, R) = \varepsilon_{\text{bulk}}(\omega) + \omega_p^2 \left(\frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}}} - \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{intra}}^{(R)}} \right), \quad (9)$$

следуя подходу, изложенному в [71]. Здесь $\varepsilon_{\text{bulk}}$ – диэлектрическая проницаемость объемного металла, полученная из экспериментальных данных для Ag [73, 74]; $\gamma_{\text{intra}}^{(R)}$ – частота рассеяния электронов (8) на поверхности металлической частицы (или на границе раздела металлического ядра и органической оболочки в случае гибридной частицы). Ниже мы приводим параметры, необходимые для расчета по формуле Друде вклада свободных электронов в диэлектрическую проницаемость Ag в массивных образцах и далее для вычисления по формуле (9) частотно- и размерно-зависимой диэлектрической функции $\varepsilon_{\text{Ag}}(\omega, R)$ серебряной наночастицы с использованием имеющихся экспериментальных данных для $\varepsilon_{\text{bulk}}$. В соответствии с результатами, приведенными в работах [75–77], они имеют следующие значения: $n_e = 5.85 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $\hbar\omega_p = 8.98 \text{ эВ}$, $v_F = 1.4485 \times 10^8 \text{ см/с}$, $l_\infty = 53.3 \text{ нм}$.

Для демонстрации размерно-зависимого поведения диэлектрической функции серебряной сферической наночастицы с размерами, меньшими средней длины свободного пробега электрона в объемном металле, на рис.2 представлены зависимости от длины волны действительной и мнимой частей ε для трех значений радиуса частицы: $R = 5, 10$ и 100 нм . Видно, что действительная часть диэлектрической функции серебра слабо зависит от размера частицы во всем исследованном спектральном диапазоне. В то же время, мнимая часть $\text{Im}\varepsilon$ существенным образом зависит от размера наночастицы, особенно в области длин волн, где доминирующим оказывается вклад свободных электронов в диэлектрическую функцию (т.е. при $\lambda \gtrsim 320 \text{ нм}$ для Ag).

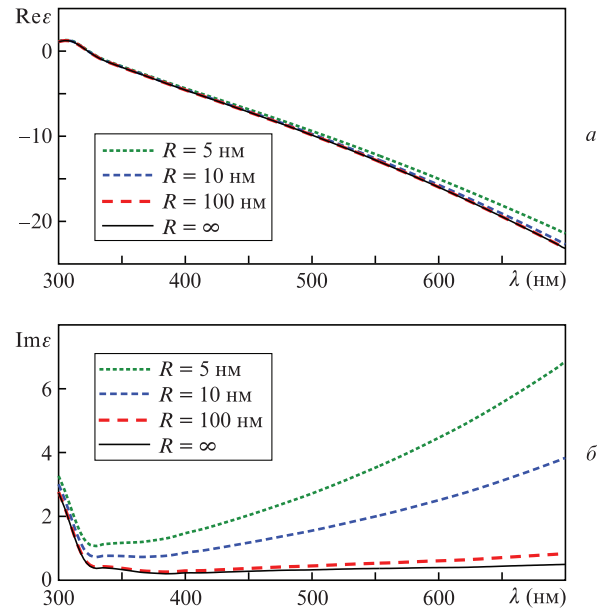


Рис.2. Действительная (а) и мнимая (б) части диэлектрической функции серебра для различных радиусов наночастицы и для массивных образцов (кривая $R = \infty$ – экспериментальные данные [73, 74] для Ag, полученные для образцов с размерами, значительно превышающими среднюю длину свободного пробега электрона l_∞).

При рассмотрении эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в композитных наносистемах металл/J-агрегат частотно-зависимую диэлектрическую функцию $\varepsilon_J(\omega)$ J-агрегатной оболочки красителя будем описывать, как и обычно, в модели ангармонического осциллятора:

$$\varepsilon_J(\omega) = \varepsilon_J^\infty + \frac{f\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}. \quad (10)$$

Здесь параметры лоренцевского контура J-полосы красителя определяются из экспериментальных данных; ω_0 – частота перехода, соответствующая центру полосы; Γ – ширина контура; f – приведенная сила осциллятора; ε_J^∞ – диэлектрическая проницаемость вдали от центра J-полосы поглощения. Для J-агрегатов исследуемого в настоящей работе цианинового красителя ТС эти параметры по данным работы [42] имеют следующие значения: $\varepsilon_J^\infty = 1$, $\hbar\omega_0 = 2.61 \text{ эВ}$ ($\lambda_0 = 475 \text{ нм}$), $\Gamma = 0.066 \text{ эВ}$, $f = 0.95$. Отметим, что модель ангармонического осциллятора в целом разумно описывает спектры J-агрегатов красителей за исключением их асимметричной части.

Для получения более точных результатов в широком спектральном диапазоне (в том числе для корректного воспроизведения асимметрии левого и правого крыльев J-полосы поглощения) мнимая часть диэлектрической функции J-агрегатов цианиновых красителей может быть восстановлена из экспериментальных данных по спектрам экстинкции света, а ее действительная часть – рассчитана с помощью соотношения Крамерса–Кронига. Асимметрия контура J-полосы поглощения может быть также воспроизведена по имеющимся экспериментальным данным путем добавления в формулу для диэлектрической функции $\varepsilon_J(\omega)$ дополнительных слагаемых вида (10). Как уже отмечалось, все численные расчеты проводились нами для изолированных наночастиц и их димеров, находящихся в воде (окружающая среда). Поэтому при расчетах для диэлектрической проницаемости окру-

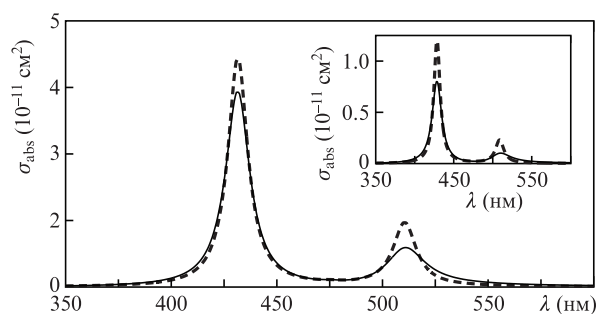


Рис.3. Зависимости сечения поглощения света изолированными гибридными металлоорганическими наночастицами ядро–оболочка (Ag/J-агрегат цианинового красителя TC) в водном растворе от длины световой волны в вакууме. Сплошная кривая – результаты расчета, полученные при $R = 10$ нм и $h = 5$ нм с использованием формул (9) и (10), штриховая кривая – с использованием справочных данных для диэлектрической функции объемного серебряного образца. На вставке приведены результаты аналогичных расчетов при $R = 5$ нм и $h = 2.5$ нм.

жающей среды в видимом диапазоне спектра нами использовалось значение $\epsilon_w = 1.78$.

На рис.3 приведены результаты расчетов зависимости сечения поглощения света σ_{abs} изолированными металлоорганическими наночастицами Ag/J-агрегат от длины световой волны в вакууме λ . Вычисления проводились с использованием общих формул модифицированной теории Ми для двух концентрических сфер [67] с радиусами ядра $R = 10$ нм и толщиной оболочки $h = 5$ нм. При этом в расчетах были использованы параметры молекулярного J-агрегата цианинового красителя TC, определяющие диэлектрическую функцию (10) внешней органической оболочки. Для серебряного ядра применялась функция $\epsilon_{\text{Ag}}(\omega, R)$ (см. (9)); полученное сечение поглощения света изображено сплошной кривой на рис.3. Аналогичные расчеты сечения фотопоглощения были выполнены нами и без учета размерного эффекта (штриховая кривая), т.е. при использовании для диэлектрической проницаемости металлического ядра функции $\epsilon_{\text{Ag}}^{\text{bulk}}(\omega)$ объемного серебряного образца. Сравнение полученных результатов показывает определенное количественное влияние размерного эффекта на спектральные свойства изолированных металлоорганических наночастиц Ag/J-агрегат. Видно, что даже в случае относительно слабой плекситонной электромагнитной связи ядра с оболочкой гибридной наночастицы размерный эффект, обусловленный рассеянием свободных электронов на границе раздела металлического ядра и J-агрегатной оболочки красителя, заметно изменяет интенсивности и ширины спектральных пиков двухслойной наночастицы. Размерный эффект в диэлектрической функции металлического ядра гибридной металлоорганической наночастицы становится еще более существенным при уменьшении радиуса ядра R . Это наглядным образом демонстрируют наши расчеты при $R = 5$ нм и $h = 2.5$ нм, результаты которых приведены на вставке рис.3. В этом контексте отметим, что подробный количественный анализ влияния размерного эффекта в диэлектрической функции металлической компоненты (Ag или Au) изолированных гибридных металлоорганических наночастиц на их оптические свойства проводился в работах [40, 67]. Аналогичные исследования для наночастиц с металлической оболочкой и диэлектрическим или полупроводниковым ядром были выполнены в работах [69, 78, 79].

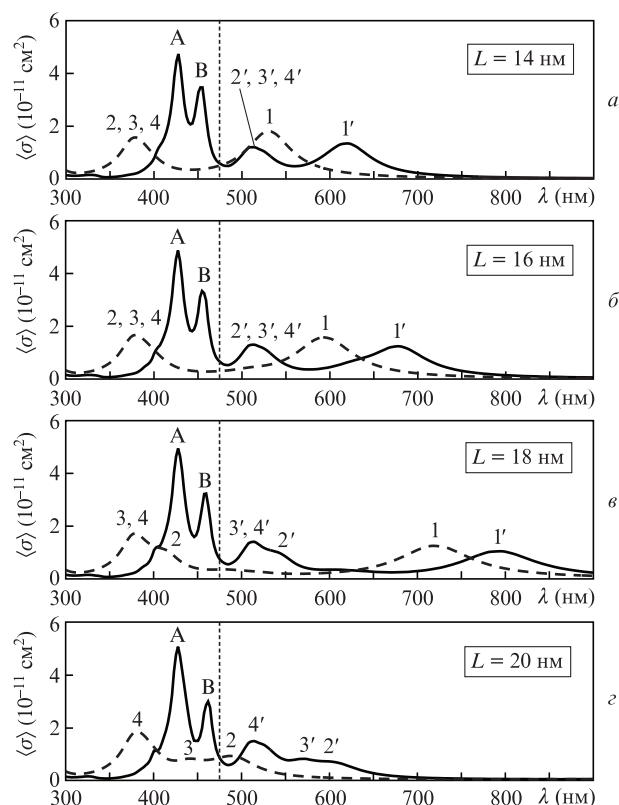


Рис.4. Спектральные зависимости усредненных по двум значениям поляризации сечений поглощения света плекситонными димерами, состоящими из двухслойных наночастиц Ag/TC (сплошные кривые), и плазмонными димерами, состоящими из двух «голых» серебряных частиц (штриховые кривые), при разных L . Вертикальный пунктир – положение спектрального максимума полосы поглощения J-агрегата органического красителя TC.

3. Результаты и их обсуждение

На рис.4 и 5 представлены результаты расчетов спектров поглощения света плекситонными димерами, состоящими из двухслойных металлоорганических наночастиц Ag/J-агрегат цианинового красителя TC. Там же приведены результаты наших расчетов, выполненных для плазмонных димеров, состоящих из «голых» серебряных наночастиц. Для удобства анализа спектров исследуемых систем на рис.6 и 7 показаны спектры поглощения света этими системами, рассчитанные отдельно для двух взаимно перпендикулярных поляризаций падающего излучения: вдоль оси вращения системы (ось x на рис.1) и перпендикулярно этой оси (ось y на рис.1). Сравнение положений пиков в сечениях поглощения, полученных для поляризаций света вдоль осей x и y , с сечениями, усредненными по двум возможным ориентациям димера, позволяет определить вклады «продольных» (σ_x) и «поперечных» (σ_y) электромагнитных мод в результирующие спектры исследуемых систем.

Как видно из рисунков, спектр фотопоглощения димера, образованного двумя одинаковыми двухслойными металлоорганическими наночастицами, состоит из двух групп плекситонных пиков. Полосы первой группы помечены буквами A, B, C и D. При изменении расстояния между центрами наночастиц, спектральные положения этих пиков изменяются слабо. Интенсивность доминирующей полосы поглощения (A) медленно растет с увеличением расстояния L . Интенсивность второй полосы этой

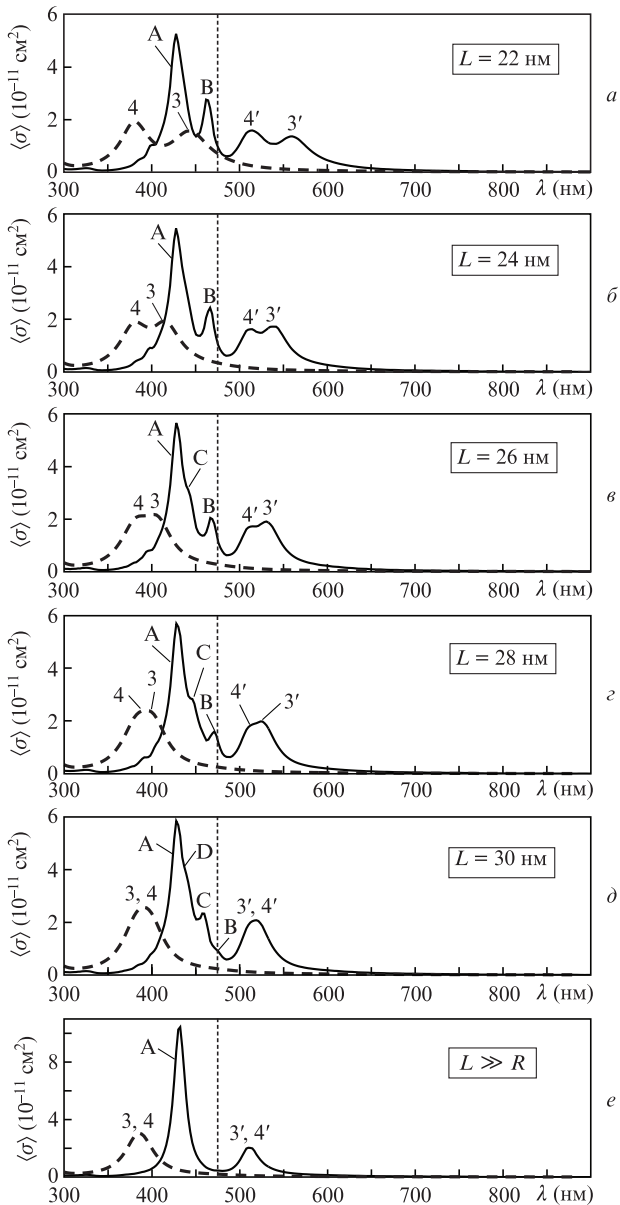


Рис.5. То же, что и на рис.4, но для других значений L (а–д), а также соответствующие результаты расчета для невзаимодействующих частиц, полученные при $L \gg R$ (е).

группы (В) медленно падает при увеличении L , и данная линия окончательно исчезает при разрыве контактного взаимодействия между наночастицами. Линии С и D заметно выделяются при $L = 28–30$ нм, когда органические оболочки соприкасаются или слабо перекрываются. Расщепление линии А на А, С и D при касании органических оболочек, по-видимому, аналогично наблюдаемому расщеплению плазмонных линий 2, 3 и 4 «голых» серебряных наночастиц при $L = 18–20$ нм, что также соответствует случаю соприкосновения наночастиц.

Вторая группа плекситонных пиков в спектре поглощения системы двухслойных металлоорганических наночастиц обозначена цифрами 1', 2', 3' и 4'. Эти линии располагаются с длинноволновой стороны относительно линий первой группы, а также относительно положения спектрального максимума полосы поглощения J-агрегата органического красителя ТС ($\lambda = 475$ нм). Важной особенностью этих пиков является то, что их формы, взаимные расположения и относительные высоты весьма точно

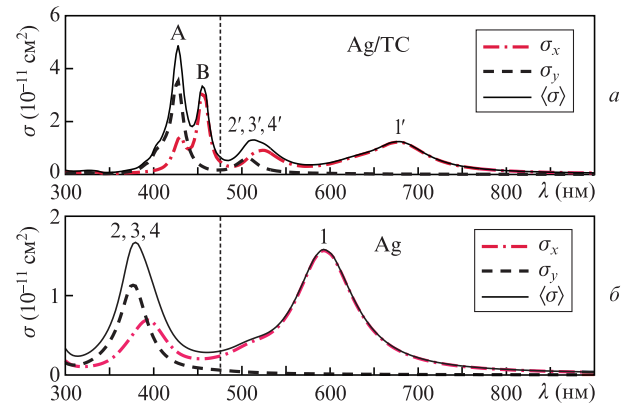


Рис.6. Спектральные зависимости поглощения света системами, состоящими из двух двухслойных наночастиц Ag/ТС (а) и из двух «голых» серебряных наночастиц (б), при различных поляризациях падающего излучения и $L = 16$ нм. Штрих-пунктирные кривые – сечения поглощения при поляризации света вдоль оси вращения системы (ось x на рис.1), штриховые кривые – сечения поглощения при поляризации света, перпендикулярной оси вращения системы (ось y на рис.1), сплошные кривые – сечения поглощения, полученные в результате усреднения по двум значениям поляризации света в плоскости $xу$ (см. рис.1 и формулу (6)). Вертикальная пунктирная линия указывает положение спектрального максимума полосы поглощения J-агрегата органического красителя ТС.

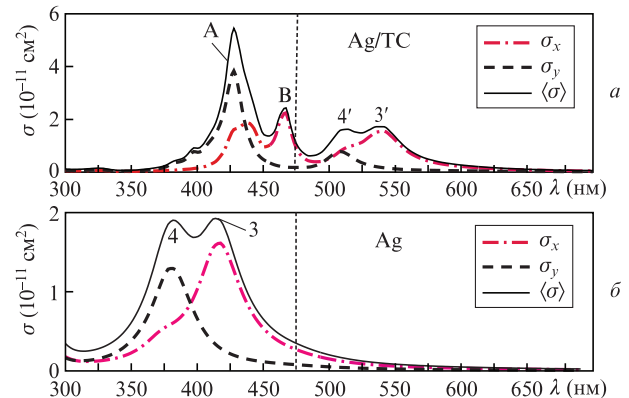


Рис.7. То же, что и на рис.6, но при $L = 24$ нм.

повторяют аналогичные параметры плазмонных пиков систем металлических наночастиц с теми же геометрическими параметрами, но без органического покрытия (линии 1, 2, 3 и 4). Таким образом, ближнепольное электромагнитное взаимодействие плазмонов металлического ядра с экситонами Френкеля органической оболочки приводит к частотной конверсии плазмонных линий ядер в длинноволновую область спектра двухслойных наночастиц. Обнаружение и исследование этого эффекта является основным результатом настоящей работы.

Сравним изменения параметров спектральных линий 1–4 плазмонного димера, состоящего из «голых» серебряных наночастиц, с изменениями параметров спектральных линий 1'–4' плекситонного димера, составленного из пары одинаковых двухслойных наночастиц Ag/ТС, при увеличении расстояния L между центрами наночастиц. При $L = 14$ нм (см. рис.4,а) в спектре плазмонного серебряного димера присутствуют две основные полосы: полоса 1 и сливающаяся группа линий 2, 3 и 4. В то же время в спектре плекситонного димера из наночастиц Ag/ТС также наблюдаются две полосы: 1' и сливающиеся линии 2', 3' и 4'. Важно отметить, что как относительные

высоты, так и взаимное расположение этих полос в спектре плекситонного димера повторяют конфигурацию полос в спектре пары «голых» серебряных наночастиц (без J-агрегатной оболочки).

Эта закономерность становится особенно заметной при увеличении расстояния между центрами ядер наночастиц (см. рис.4 и 5). Далее для удобства интерпретации полученных спектров будем называть плазмонные пики, наблюдаемые в системе, которая состоит из пары серебряных наночастиц, основными пиками, а повторяющие их конфигурацию плекситонные пики, расположенные в длинноволновой части спектра димеров, которые состоят из двухслойных наночастиц, – изображениями. Эти обозначения являются условными и используются нами только для удобства идентификации спектральных особенностей в спектрах исследуемых гибридных и металлических димеров наночастиц.

Пик 1 соответствует продольной плазмонной моде в вытянутой наноструктуре, образованной частично сливающимися серебряными ядрами (см. рис.6). При увеличении расстояния между центрами частиц этот пик сдвигается в инфракрасную область и исчезает при разрыве электрического контакта между ядрами, т.е. при $L > 20$ нм. Аналогичным образом ведет себя и изображение 1' пика 1. Сначала положение максимума пика 1' сдвигается вправо по шкале длин волн с увеличением расстояния L между частицами димера, а затем этот пик просто исчезает при разрыве контакта между ядрами системы.

Главный плазмонный пик серебряного ядра – линия 4 – соответствует поперечной моде серебряных ядер (см. рис.6 и 7), поэтому его спектральное положение и величина сечения фотопоглощения слабо зависят от расстояния между центрами серебряных ядер. Аналогичные выводы можно сделать и относительно его изображения – пика 4'.

С увеличением расстояния L от 14 до 20 нм полоса в спектре пары серебряных наночастиц, образованная слиянием линий 2, 3 и 4, расщепляется. Особенно ярко это расщепление проявляется, когда металлические ядра соприкасаются. Это, по-видимому, связано с наличием острых углов между поверхностями наночастиц вблизи точки их соприкосновения. Возникающие пики 2 и 3 относятся к продольным модам (см. рис.6 и 7). В отличие от продольной плазмонной моды 1, существующей при наличии электрического контакта между серебряными ядрами, моды 2 и 3 возникают благодаря ближнепольному взаимодействию между серебряными ядрами.

При расстояниях $L > 20$ нм между серебряными наночастицами (и, соответственно, между ядрами двухслойных наночастиц Ag/TC) теряется электрический контакт, и взаимодействие осуществляется за счет ближнепольной электромагнитной связи. Линия 2 исчезает, и остаются линии 3 и 4, соответствующие продольной и поперечной электромагнитным модам системы. При дальнейшем увеличении расстояния L эффективность взаимодействия падает, и пики 3 и 4 начинают быстро сближаться, сливаясь друг с другом при $L \gg R$ (см. рис.5,е).

Изображения плазмонных пиков двух «голых» серебряных наночастиц в спектрах плекситонного димера, образованного парой наночастиц Ag/TC (линии 1'–4'), в мельчайших деталях повторяют эволюцию расщепления основных плазмонных пиков 1–4. Это особенно отчетливо видно на рис.4,в,г и 5,а,б, когда спектр плазмонных линий серебряных наночастиц оказывается достаточно сложным и содержит большое число отдельных линий.

При этом важно отметить, что частотная конверсия плазмонных спектральных линий пары серебряных ядер в длинноволновую область происходит как для продольных, так и для поперечных электромагнитных мод (см. рис.6 и 7). Таким образом, можно сделать вывод, что в рассматриваемой металлоорганической наносистеме плазмонные моды взаимодействуют с экситонами Френкеля практически независимо.

Представленный нами анализ спектров позволяет интерпретировать в терминах «основных» линий и их «изображений» и спектры одиночных металлоорганических наночастиц (см. рис.5,е). Действительно, линии 3', 4' являются изображениями линий 3, 4. Этот факт сложно установить на примере одиночной сферически симметричной системы, поскольку моды, соответствующие пикам 3, 4, оказываются вырожденными. Деформация формы металлического ядра или достаточно сильное ближнепольное электромагнитное взаимодействие с другой системой может снимать это вырождение, демонстрируя описанный выше эффект возникновения плекситонных изображений основных плазмонных линий.

4. Заключение

В работе проведено компьютерное моделирование спектральных свойств димеров близкорасположенных двухслойных гибридных наночастиц, состоящих из серебряного ядра и оболочки из органического красителя TC в J-агрегатном состоянии. Анализ изменений спектров поглощения, возникающих при варьировании расстояния между центрами наночастиц, показал, что ближнепольное взаимодействие плазмонных мод серебряных ядер с экситонами Френкеля органической оболочки приводит к частотной конверсии плазмонных линий в длинноволновую область спектра. Этот эффект вызывает появление дополнительных спектральных полос, форма и относительные интенсивности которых достаточно точно повторяют спектральные особенности плазмонных полос «голых» серебряных ядер. Сделан вывод, что в исследуемой гибридной системе металлоорганических наночастиц плазмонные моды взаимодействуют с экситонами Френкеля практически независимо. Обнаруженное явление частотной конверсии позволяет по-новому интерпретировать и спектры одиночных металлоорганических наночастиц, в которых плазмонные моды металлических ядер оказываются вырожденными из-за наличия сферической симметрии. Данный эффект может быть использован для создания новых типов наносенсоров, в которых спектральные положения гибридных плазмон-экситонных резонансов в наноструктурах чувствительны к изменениям электромагнитных свойств окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-22-00273).

1. Wang S., Wang X.-Y., Li B., Chen H.-Z., Wang Y.-L., Dai L., Oulton R.F., Ma R.-M. *Nature Commun.*, **8**, 1889 (2017).
2. Wang Z., Meng X., Kildishev A.V., Boltasseva A., Shalae V.M. *Laser Photon. Rev.*, **11**, 1700212 (2017).
3. Xavier J., Vincent S., Meder F., Vollmer F. *Nanophotonics*, **7**, 1 (2018).
4. Agrawal A., Susut C., Stafford G., Bertocci U., McMorrان B., Lezec H.J., Talin A.A. *Nano Lett.*, **11**, 2774 (2011).
5. Xu T., Walter E.C., Agrawal A., Bohn C., Velmurugan J., Zhu W., Lezec H.J., Talin A.A. *Nature Commun.*, **7**, 10479 (2016).

6. Rezvanova A.A., Frolova L.A., Troshin P.A. *Mendeleev Commun.*, **26**, 26 (2016).
7. Mosciatti T., Bonacchi S., Gobbi M., Ferlauto L., Liscio F., Giorgini L., Orgiu E., Samori P. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 6563 (2016).
8. Piracha A.H., Rath P., Ganesan K., Kühn S., Pernice W.H.P., Praver S. *Nano Lett.*, **16**, 3341 (2016).
9. Dai D. *J. Lightwave Technol.*, **35**, 572 (2017).
10. Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **32**, 727 (2002) [*Quantum Electron.*, **32**, 727 (2002)].
11. Kuznetsova T.I., Lebedev V.S. *Phys. Rev. E*, **78**, 016607 (2008).
12. Chen Z.-X., Wu Z.-J., Ming Y., Zhang X.-J., Lu Y.-Q. *AIP Adv.*, **4**, 017103 (2014).
13. Fang Y., Sun M. *Light: Sci. Appl.*, **4**, 294 (2015).
14. Kuznetsova T.I., Lebedev V.S., Tsvetlik A.M. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **6**, 338 (2004).
15. Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **79**, 70 (2004) [*JETP Lett.*, **79**, 62 (2004)].
16. Kuznetsova T.I., Lebedev V.S. *Phys. Rev. B*, **70**, 035107 (2004).
17. Gramotnev D.K., Bozhevolnyi S.I. *Nature Photon.*, **8**, 13 (2014).
18. Казанцев Д.В., Кузнецов Е.В., Тимофеев С.В., Шелаев А.В., Казанцева Е.А. *УФН*, **187**, 277 (2017) [*Phys. Usp.*, **60**, 259 (2017)].
19. Bazylewski P., Ezugwu S., Fanchini G. *Appl. Sci.*, **7**, 973 (2017).
20. Kravets V.G., Zoriniant G., Burrows C.P., Schedin F., Casiraghi C., Klar P., Geim A.K., Barnes W.L., Grigorenko A.N. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 246806 (2010).
21. Agranovich V.M., Gartstein Yu.N., Litinskaya M. *Chem. Rev.*, **111**, 5179 (2011).
22. Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 696 (2011).
23. Алешин А.Н. *УФН*, **183**, 657 (2013) [*Phys. Usp.*, **56**, 627 (2013)].
24. Витухновский А.Г. *УФН*, **183**, 653 (2013) [*Phys. Usp.*, **56**, 623 (2013)].
25. Пушкарев А.П., Бочкарев М.Н. *Успехи химии*, **85**, 1338 (2016).
26. Ващенко А.А., Лебедев В.С., Витухновский А.Г., Васильев Р.Б., Саматов И.Г. *Письма в ЖЭТФ*, **96**, 118 (2012) [*JETP Lett.*, **96**, 113 (2012)].
27. Shirasaki Y., Supran G.J., Bawendi M.G., Bulović V. *Nature Photon.*, **7**, 13 (2013).
28. Chen Z., Nadal B., Mahler B., Aubin H., Dubertret B. *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 295 (2014).
29. Ващенко А.А., Витухновский А.Г., Лебедев В.С., Селюков А.С., Васильев Р.Б., Соколикowa М.С. *Письма в ЖЭТФ*, **100**, 94 (2014) [*JETP Lett.*, **100**, 86 (2014)].
30. Vitukhnovsky A.G., Lebedev V.S., Selyukov A.S., Vashchenko A.A., Vasiliev R.D., Sokolikova M.C. *Chem. Phys. Lett.*, **619**, 185 (2015).
31. Lindquist N.C., Nagpal P., McPeak K.M., Norris D.J., Oh S.-H. *Rep. Prog. Phys.*, **75**, 036501 (2012).
32. Jiang N., Zhuo X., Wang J. *Chem. Rev.*, **118**, 3054 (2018).
33. Bricks J.L., Slominskii Yu.L., Panas I.D., Demchenko A.P. *Methods and Applications in Fluorescence*, **6**, 012001 (2018).
34. Hestand N.J., Spano F.C. *Chem. Rev.*, **118**, 7069 (2018).
35. Törmä P., Barnes W.L. *Rep. Prog. Phys.*, **78**, 013901 (2015).
36. Cao E., Lin W., Sun M., Liang W., Song Y. *Nanophoton.*, **7**, 145 (2018).
37. Bellessa J., Symonds C., Vynck K., Lemaitre A., Brioude A., Beaur L., Plenet J.C., Viste P., Felbacq D., Cambri E., Valvin P. *Phys. Rev. B*, **80**, 033303 (2009).
38. Bellessa J., Symonds C., Laverdant J., Benoit J.-M., Plenet J.C., Vignoli S. *Electronics*, **3**, 303 (2014).
39. Wiederrecht G.P., Wurtz G.A., Bouhelier A. *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 171 (2008).
40. Lebedev V.S., Vitukhnovsky A.G., Yoshida A., Kometani N., Yonezawa Y. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **326**, 204 (2008).
41. Лебедев В.С., Медведев А.С., Васильев Д.Н., Чубич Д.А., Витухновский А.Г. *Квантовая электроника*, **40**, 246 (2010) [*Quantum Electron.*, **40**, 246 (2010)].
42. Yoshida A., Kometani N. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2867 (2010).
43. Antosiewicz T.J., Apell S.P., Shegai T. *ACS Photon.*, **1**, 454 (2014).
44. Laban B., Vodnik V., Vasić V. *Nanospectroscopy*, **1**, 5460 (2015).
45. 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).
46. Fofang N.T., Park T.-H., Neumann O., Mirin N.A., Nordlander P., Halas N.J. *Nano Lett.*, **8**, 3481 (2008).
47. Balci S. *Opt. Lett.*, **38**, 4498 (2013).
48. Шапиро Б.И., Тышкунова Е.С., Кондорский А.Д., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **45**, 1153 (2015) [*Quantum Electron.*, **45**, 1153 (2015)].
49. Todisco F., De Giorgi M., Esposito M., De Marco L., Zizzari A., Bianco M., Dominici L., Ballarini D., Arima V., Gigli G., Sanvitto D. *ACS Photon.*, **5**, 143 (2018).
50. Fan J.A., Bao K., Wu C., Bao J., Bardhan R., Halas N.J., Manoharan V.N., Shvets G., Nordlander P., Capasso F. *Nano Lett.*, **10**, 4680 (2010).
51. Ye J., Wen F., Sobhani H., Lassiter J.B., Van Dorpe P., Nordlander P., Halas N.J. *Nano Lett.*, **12**, 1660 (2012).
52. Lovera A., Gallinet B., Nordlander P., Martin O.J.F. *ACS Nano*, **7**, 4527 (2013).
53. Schlather A.E., Large N., Urban A.S., Nordlander P., Halas N.J. *Nano Lett.*, **13**, 3281 (2013).
54. Hu Q., Jin D., Xiao J., Nam S.H., Liu X., Liu Y., Zhang X., Fang N.X. *PNAS*, **114**, 10017 (2017).
55. Bazgir M., Novin S.N., Zarrabi F.B., Heydari S., Arezoomand A.S. *Electromagnetics*, **38**, 207 (2018).
56. Romero I., Aizpurua J., Bryant G.W., Garcia de Abajo F.J. *Opt. Express*, **14**, 9988 (2006).
57. Slablab A., Xuan L.L., Zielinski M., de Wilde Y., Jacques V., Chauvat D., Roch J.F. *Opt. Express*, **20**, 220 (2012).
58. Flauraud V., Bernasconi G.D., Butet J., Alexander D.T.L., Martin O.J.F., Brugger J. *ACS Nano*, **11**, 3485 (2017).
59. Todisco F., D'Agostino S., Esposito M., Fernández-Domínguez A.I., De Giorgi M., Ballarini D., Dominici L., Tarantini I., Cuscuná M., Sala F.D., Gigli G., Sanvitto D. *ACS Nano*, **9**, 9691 (2015).
60. Wang H., Toma A., Wang H.Y., Bozzola A., Miele E., Haddadpour A., Veronis G., De Angelis F., Wang L., Chen Q.D., Xu H.L., Sun H.B., Zaccaria R.P. *Nanoscale*, **8**, 13445 (2016).
61. Ferdele S., Jose B., Foster R., Keyes T.E., Rice J.H. *Opt. Mater.*, **72**, 680 (2017).
62. Liu B., Yan H., Stosch R., Wolfram B., Bröring M., Bakin A., Schilling M., Lemmens P. *Nanotechnology*, **28**, 195201 (2017).
63. Song G., Feng X., Duan G.-Y., Chen Y.-Y., Wang C., Zhang P.-F., Yu L. *Plasmonics*, **13**, 1403 (2017).
64. Ralević U., Isić G., Vasić Anicijević D., Laban B., Bogdanović U., Lazović V.M., Vodnik V., Gajić R. *Appl. Surface Sci.*, **434**, 540 (2018).
65. Taflove A., Hagness S.C. *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method* (Norwood: Artech House, 2005). <https://mEEP.readthedocs.io>.
66. Лебедев В.С., Медведев А.С. *Квантовая электроника*, **42**, 701 (2012) [*Quantum Electron.*, **42**, 701 (2012)].
67. Lebedev V.S., Medvedev A.S. *J. Russ. Laser Res.*, **34**(4), 303 (2013).
68. Лебедев В.С., Медведев А.С. *Квантовая электроника*, **43**, 1065 (2013) [*Quantum Electron.*, **43**, 1065 (2013)].
69. Kondorskiy A.D., Kislov K.S., Lam N.T., Lebedev V.S. *J. Russ. Laser Res.*, **36**, 175 (2015)].
70. Kreibitz U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995).
71. Пайнс Д., Нозьер Ф. *Теория квантовых жидкостей* (М.: Мир, 1967).
72. Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
73. Babar S., Weaver J.H. *Appl. Opt.*, **54**, 477 (2015).
74. *Handbook of Optical Constants of Solids II*. Ed. by E.D.Palik (San Diego: Academic, 1991).
75. Haynes W.M. *Handbook of Chemistry Physic* (Boca Raton: CRC Press, 2014).
76. Gall D. *J. Appl. Phys.*, **119**, 085101 (2016).
77. Хлебцов Н.Г. *Квантовая электроника*, **38**, 504 (2008) [*Quantum Electron.*, **38**, 504 (2008)].
78. Khlebtsov B.N., Liu Z., Ye J., Khlebtsov N.G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **167**, 64 (2015).