

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук

---

На правах рукописи

УДК 535.015

**Медведев Антон Сергеевич**

**Теоретическое исследование спектров поглощения и  
рассеяния света гибридными металлоорганическими  
наночастицами**

Специальность 01.04.05 – оптика

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Москва – 2013 г.**

Работа выполнена в Оптическом отделе  
им. Г.С. Ландсберга Отделения оптики  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Физического института им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
и на Кафедре квантовой радиофизики  
Московского физико-технического института  
(государственного университета)

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук  
Лебедев Владимир Сергеевич,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук,  
Оптический отдел им. Г.С. Ландсберга, заведующий сектором

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук  
Наумов Андрей Витальевич,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Институт спектроскопии Российской академии наук »,  
Отдел молекулярной спектроскопии, заведующий отделом

доктор физико-математических наук  
Овчинников Олег Владимирович,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего профессио-  
нального образования «Воронежский государственный университет», ка-  
федра Оптики и спектроскопии, заведующий кафедрой

**Ведущая организация:** Национальный исследовательский  
ядерный университет «МИФИ»

Защита состоится «28» октября 2013 года в 12 часов на заседании Диссер-  
тационного совета № Д 002.023.03 при Физическом институте  
им. П.Н. Лебедева РАН по адресу:  
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53, ФИАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2013 года.

Учёный секретарь  
Диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

Шиканов А. С.

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность работы

В настоящее время в ведущих международных и российских научных и технологических центрах интенсивно проводятся фундаментальные и прикладные исследования оптических свойств гибридных наночастиц и разнообразных структур нанометрового масштаба, а также эффектов их взаимодействия со световыми полями. Исследования оптических свойств гибридных наноструктур и разработки разнообразных устройств на их основе лежат в русле наиболее актуальных направлений индустрии наносистем и материалов. В частности, разработка новых физических принципов функционирования и создание энергоэффективных и быстродействующих нанофотонных устройств необходима для их применения в информационных технологиях, телекоммуникациях и других высокотехнологических отраслях промышленности. Передача и обработка сигналов в таких устройствах осуществляется путем переноса энергии между наночастицами, локализованными на нанометровых масштабах световыми полями.

Поэтому многие актуальные проблемы и задачи нанофотоники в настоящее время тесно связаны с изучением и моделированием спектральных характеристик гибридных наноструктур и созданных на их основе наноматериалов. Особое внимание в диссертации сосредоточено на исследовании и расчетах оптических свойств наносистем, состоящих из металлических или полупроводниковых наночастиц и сложных молекулярных комплексов, упорядоченных молекулярных J-агрегатов красителей. Молекулярные J-агрегаты – это нанокластеры нековалентно связанных молекул цианиновых красителей, в которых благодаря трансляционному порядку электронные возбуждения отдельных молекул обобществляются, образуя экситоны Френкеля. Композитные двух- и трехслойные металлоорганические наночастицы ядро-оболочка "core-shell" обладают уникальными оптическими свойствами.

Благодаря этому имеются достаточно веские основания рассматривать металлоорганические наночастицы и металлоорганические нанооболочки в качестве перспективных объектов нанофотоники и молекулярной оптоэлектроники. Особое внимание в диссертации уделено исследованию резонансных эффектов взаимодействия в них френкелевских экситонов с дипольными и мультипольными локализованными плазмонами. Этот круг вопросов представляет особый

интерес для современной наноплазмоники в связи с интенсивно проводимыми в последние годы работами фундаментального и прикладного характера по изучению плазмон-экситонной связи в наносистемах различного состава и геометрии.

До недавнего времени эффекты взаимодействия френкелевских экситонов с поверхностными плазмонами исследовались в основном в гибридных металлоорганических наноструктурах с планарной геометрией. В этом случае электромагнитная связь экситонов Френкеля осуществляется с плазмонами, распространяющимися вдоль плоской поверхности раздела металл/диэлектрик или металл/полупроводник. В ряде статей была продемонстрирована J-агрегация цианинового красителя на сферической поверхности наночастиц благородного металла в водном растворе. Это открыло принципиально новую возможность изучать эффекты когерентной связи молекулярных экситонов с локализованными плазмонами. Актуальной задачей является также разработка методик компьютерного моделирования подобного рода гибридных наночастиц и композитных наноматериалов, а также создание численных алгоритмов и конкретных программ расчета их разнообразных физических параметров. Это касается, в первую очередь, адаптации уже разработанных численных методов решения задач электродинамики (широко используемых в радиофизике) под поставленные в диссертации задачи в области нанооптики и нанофотоники. Речь здесь идет, в первую очередь, о методе конечных разностей во временной области (Finite Difference Time Domain Method – FDTD).

### **Цели работы и решаемые задачи**

Цель работы состоит в проведении численных расчетов и анализе спектров поглощения и рассеяния света металлоорганических наночастиц различного состава, формы и размеров и в изучении на этой основе эффектов взаимодействия экситонов Френкеля с дипольными и мультипольными локализованными плазмонами. Задачами данной работы являются:

1) Разработка численных алгоритмов расчета пространственной структуры электромагнитных полей, тензоров поляризуемостей и спектральных характеристик двух- и трехкомпонентных наночастиц сферической, сфероидальной и сложной формы.

2) Проведение численных расчетов структуры полей и сечений поглощения и рассеяния света исследуемыми гибридными металлоорганическими наночастицами.

3) Разработка аналитической модели расчета собственных частот гибридных мод композитной системы и сравнение ее результатов с численными расчетами положений спектральных пиков фотопоглощения и рассеяния света.

4) Выяснение основных закономерностей в эффектах взаимодействия френкелевских экситонов с дипольными и мультипольными локализованными поверхностными плазмонами в режимах слабой и сильной связи.

5) Исследование роли размерных явлений и выяснение их влияния на оптические свойства исследуемых гибридных наноструктур. Оценка влияния нелокальных эффектов на спектр поглощения света.

6) Сравнение результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными и объяснение результатов экспериментов по спектрам экстинкции гибридных металлоорганических наночастиц.

7) Разработка эффективных способов управления оптическими свойствами, характером и величиной константы плазмон-экситонного взаимодействия в изучаемых гибридных наноструктурах.

### **Научная новизна**

В работе в широком диапазоне длин волн и геометрических параметров системы получены новые теоретические данные по спектральным характеристикам гибридных двухкомпонентных и трехкомпонентных металлоорганических наночастиц различной формы и размеров.

Это позволило впервые получить самосогласованную физическую картину изучаемых процессов поглощения и рассеяния света такого рода гибридными наночастицами и установить влияние на их оптические свойства эффектов взаимодействия экситонов Френкеля как с электро-дипольными плазмонами, так и с локализованными плазмонами более высокого порядка мультипольности.

Оригинальным результатом работы является разработка простой аналитической модели расчета гибридных мод двухкомпонентных сферических наночастиц с металлическим ядром, покрытых внешним слоем молекулярных J-агрегатов красителей. Новым является также детальный анализ распределения интенсивностей и положений максимумов спектральных пиков исследуемых наносистем, основанный на точных численных расчетах для частиц сферической и сфероидальной формы.

Проведенные в диссертации расчеты впервые позволили установить влияние разнообразных размерных явлений на ширины пиков и распределение ин-

тенсивностей в спектрах поглощения света гибридными металлоорганическими наночастицами.

Новые результаты работы получены также при изучении влияния формы наночастицы на характер спектров поглощения и рассеяния света и на связанные с этим эффекты плазмон-экситонного взаимодействия в гибридных металлоорганических наноструктурах.

Для расчета спектральных характеристик гибридных наноструктур и изучения перечисленных выше эффектов в диссертации разработаны специальные численные алгоритмы расчетов пространственной структуры полей, поляризуемостей, а также сечений поглощения и рассеяния света.

### **Научная и практическая ценность**

В целом, значимость работы для нанофотоники связана с получением новых результатов в области изучения оптических свойств гибридных наноструктур, синтезированных на основе металлов и молекулярных J-агрегатов красителей. Полученные результаты позволили дать адекватное объяснение ряда экспериментально наблюдаемых явлений. Значительная часть полученных теоретических результатов непосредственно сориентирована на постановку новых экспериментов по изучению оптических свойств гибридных металлоорганических наноструктур.

Для наноплазмоники интерес представляют полученные в диссертации новые результаты по эффектам электромагнитной связи экситонов Френкеля в гибридных металлоорганических наночастицах с локализованными в металле поверхностными плазмонами различного порядка мультипольности. В этой связи важным представляются также и полученные в диссертации результаты, касающиеся выяснения роли размерных явлений в процессах с участием гибридных металлоорганических наночастиц.

Для создания гибридных наноструктур и наноматериалов с заданными оптическими свойствами практически значимыми являются предложенные в работе способы управления их спектральными характеристиками. Практически важным для решения ряда аналогичных задач являются разработанные методики и численные алгоритмы расчетов полей и спектральных характеристик наночастиц различного размера и формы.

### Положения, выносимые на защиту:

1) Варьирование геометрических параметров 2-х- и 3-х слойных металлоорганических наночастиц приводит к радикальному перераспределению интенсивностей спектральных пиков поглощения и рассеяния света, к сильному смещению положений их максимумов и к изменению общего количества пиков. Это позволяет управлять спектральными характеристиками таких наночастиц и указывает пути создания на их основе гибридных наноструктур с заданными оптическими свойствами.

2) Влияние размерных эффектов на характер спектров поглощения и рассеяния металлоорганических наночастиц сводится к трем основным факторам: 1) зависимости дипольных поляризуемостей от общего объема частицы, а также от отношения ее внутреннего и внешнего радиусов; 2) увеличению роли эффектов взаимодействия мультипольных плазмонов с экситонами Френкеля при возрастании размеров частицы; 3) влиянию размера ядра частицы или толщины металлической нанооболочки на ее диэлектрическую функцию из-за увеличения коэффициента затухания свободных электронов при их рассеянии на границе ядра и оболочки, когда размер частицы становится меньше длины свободного пробега электрона в объемном металлическом образце.

3) Изменение формы гибридной наночастицы от сферической до сфероидальной или гантелеобразной приводит к появлению новых закономерностей в спектрах поглощения и рассеяния света. Возникающие при этом особенности в поведении спектров связаны, в частности, с расщеплением пиков локализованного плазмонного резонанса в металлическом ядре частицы (или в металлической нанооболочке) на продольный и поперечный и с их взаимодействием с экситонами Френкеля во внешнем J-агрегатном слое. Распределение интенсивности в максимумах и направление смещения новых пиков сильно зависит от поляризации падающего света.

4) Характер спектров поглощения и рассеяния света металлоорганическими наночастицами и возникновение того или иного режима плазмон-экситонной связи существенно зависит от величины силы осциллятора перехода в J-полосе красителя и от расстояния  $\Delta\lambda$  между центром полосы поглощения молекулярного J-агрегата и максимумом пика плазмонного резонанса в металлическом ядре (или промежуточном металлическом слое) частицы. Режим сильной плазмон-экситонной связи реализуется, когда соответствующие длины волн указанных пиков близки. Это приводит к появлению спектрального минимума (в окрестно-

сти максимума J-полосы поглощения красителя) и двух практически равных по интенсивности пиков фотопоглощения гибридной частицы.

5) Разработанный подход и проведенные численные расчеты позволяют дать адекватное объяснение имеющихся экспериментальных данных по спектрам фотопоглощения гибридных наночастиц, содержащих металлическую компоненту и упорядоченные молекулярные J-агрегаты красителей, и создают теоретическую основу для постановки новых экспериментов, направленных на изучение эффектов взаимодействия локализованных плазмонов с экситонами Френкеля в металлоорганических наноструктурах различной формы, размеров и состава.

### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались на кафедре "Квантовая радиофизика" МФТИ, на научных семинарах в Оптическом отделе им. Г.С. Ландсберга и в отделе Люминесценции им. С.И. Вавилова ФИАН, а также на следующих российских и международных конференциях, симпозиумах и школах-семинарах: на Международной конференции "Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований" (КР-80, Москва, 2008); на XX Конференции по фундаментальной атомной спектроскопии (ФАС-XX, Воронеж, 2013); на III Симпозиуме по когерентному излучению полупроводниковых соединений и структур (Москва-Звенигород, 2011); на 53 и 55 научных конференциях МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук" (Москва-Долгопрудный-Жуковский, 2010 и 2012); на III Всероссийской молодежной школе-семинаре с Международным участием "Инновационные Аспекты Фундаментальных Исследований по Актуальным Проблемам Физики" (ФИАН, Москва - Технопарк ФИАН, г. Троицк, Московская обл., 2009); на XIII Школе молодых ученых "Актуальные проблемы физики" и IV Школе-семинаре "Инновационные аспекты фундаментальных исследований" (Москва-Звенигород, 2010); на XIV Школе молодых ученых "Актуальные проблемы физики" (Звенигород, 2012).

### **Публикации по теме диссертации**

Результаты настоящей работы в 17 публикациях, из которых 5 – статьи соответствующие списку ВАК.

## Личный вклад автора

Диссертация представляет собою результат самостоятельной научной работы автора, выполненной под руководством его научного руководителя. Личный вклад автора диссертации состоит, в частности, в самостоятельном проведении всех численных расчетов, в активном участии в обсуждении постановки решаемых конкретных задач, в совместном с соавторами анализе всех полученных результатов работы и в совместном написании статей. В целом, в представленных в диссертации результатах вклад автора является решающим.

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав основного текста и заключения. Общий объем диссертации – 141 стр., включая 60 рисунков и 2 таблицы. Список литературы содержит 118 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** диссертации содержит обоснование актуальности темы исследований, цели и конкретные задачи работы. Описывается научная новизна и практическая ценность диссертации. Формулируются основные положения, выносимые на защиту.

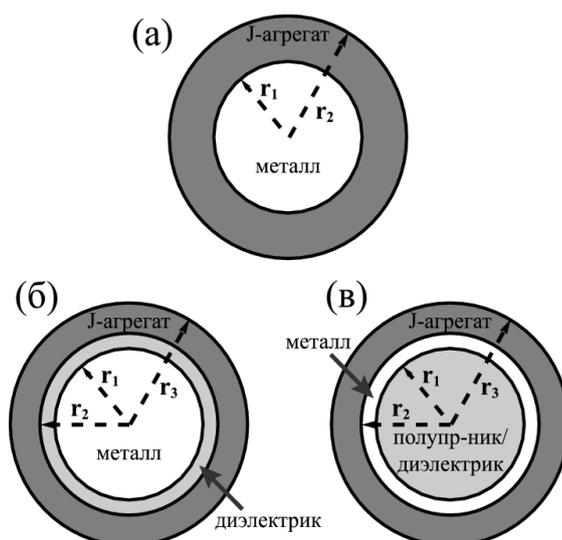


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемых сферически-симметричных частиц.

**Глава 1** содержит краткий обзор состояния теоретических и экспериментальных исследований по теме диссертации, включая проведенные ранее исследования оптических свойств чисто металлических наночастиц и наноструктур, молекулярных J-агрегатов органических красителей и синтезированных на их основе композитных наноструктур, а также в области изучения эффектов их взаимодействия со световыми полями. Кратко обсуждаются основные методы создания и экспериментального исследования спектральных характеристик гибридных наночастиц и нанооболочек. Дан обзор существующих теоретических подходов и методов описания свойств наносистем и их численного моделирования. Приведено точное решение задачи для однородной сферы и указан способ обобщения этого решения на случай многослойной сферической системы. Приведены решения задачи для однородного цилиндра и для двухслойного конфокального сфероида. Среди численных методов моделирования особое внимание уделяется методу конечных разностей во временной области (FDTD).

**Глава 2** посвящена исследованию эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в поглощении и рассеянии света гибридными наночастицами, состоящими из металлического ядра и J-агрегатной оболочки органического красителя (Рис. 1а).

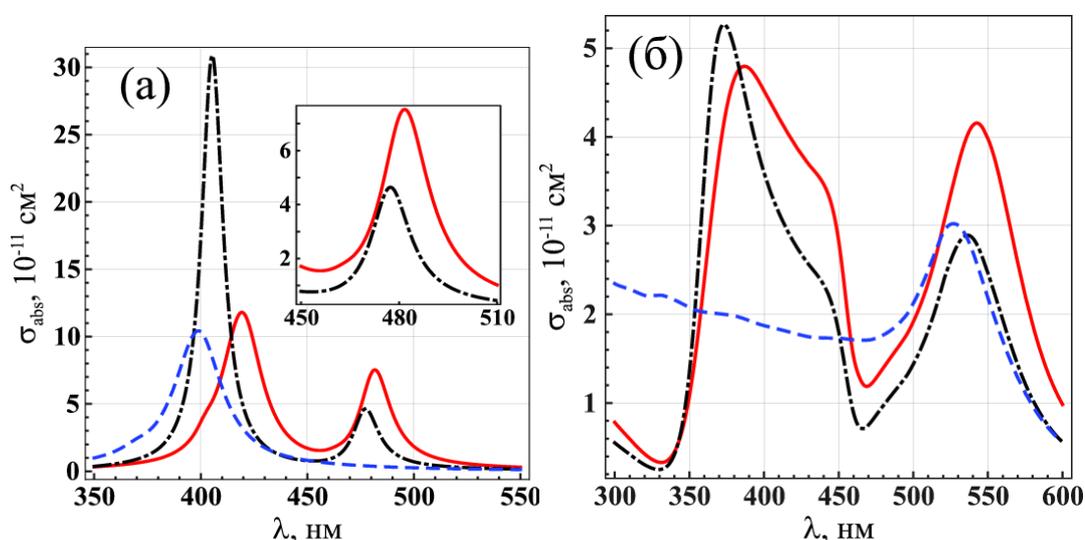


Рис. 2. Сечение фотопоглощения частицами Ag/ТС (а) и Au/ТС (б) в водном растворе. Радиус ядра 20 нм; толщина оболочки 3 нм. Сплошные кривые – расчет по точным формулам модифицированной теории Ми. Штрих-пунктирные кривые – в квазистатическом приближении. Штриховые кривые – результаты для непокрытых металлических частиц ( $r = 20$  нм).

Приведены результаты расчетов сечений поглощения и рассеяния света металлическими частицами (Ag, Au, Cu, Al), покрытыми различными цианиновыми красителями (ТС, ОС, PIC) (см. Рис. 1а). 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 по величине и сильно отличаться друг от друга (см. Рис. 2). Это есть результат различного влияния плазмон-экситонного взаимодействия в такого рода системах в режимах слабой и сильной связи.

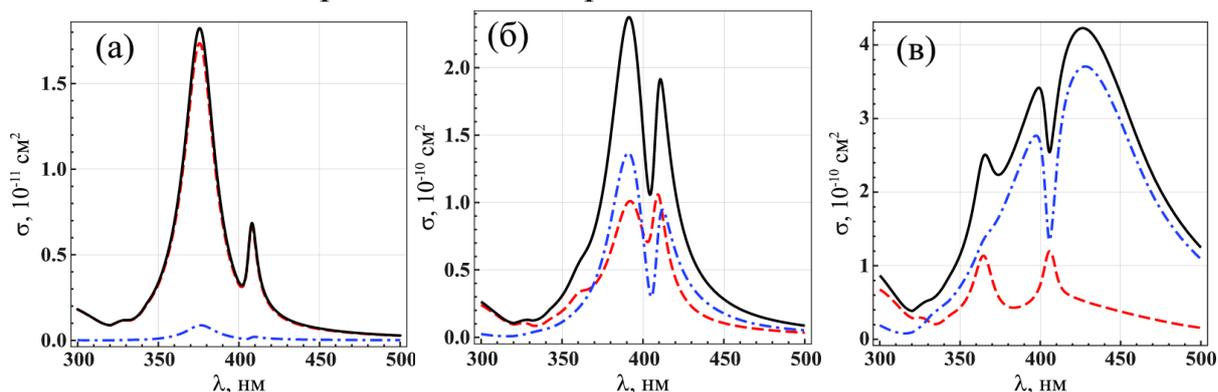


Рис. 3. Сечения экстинкции (сплошные кривые), поглощения (штриховые кривые) и рассеяния (штрих-пунктирные кривые) света частицами Ag/ОС в водном растворе для геометрических параметров:  $r_1 = 10$  нм,  $r_2 = 11$  нм (а);  $r_1 = 25$  нм,  $r_2 = 27$  нм (б);  $r_1 = 40$  нм,  $r_2 = 44$  нм (в).

Исследованы размерные эффекты. 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 процесса рассеяния в сечение экстинкции пренебрежимо мал (см. Рис. 3а). Тогда, помимо очевидного роста величины сечения при увеличении объема частицы ( $\sigma_{\text{abs}} \sim r_2^3$ ) влияние размерных эффектов на поведение спектров 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. Поэтому варьируя это отношение можно существенным образом модифицировать положения максимумов и распределение интенсивности в спектрах экстинкции композитных частиц.

Во-вторых, диэлектрическая проницаемость ядра зависит от его размера, так как в отличие от объемного металла в этом случае модифицируется друдевская диэлектрическая функция. Это происходит из-за рассеяния свободных электронов на поверхности металлического ядра. Эффект оказывается особенно существенным, если радиус частицы значительно меньше, чем средняя длина свободного пробега электрона,  $l_\infty$  в объемном металлическом образце. В случае гибридных частиц с серебряным ядром, эффект сильно влияет на ширины и максимальные интенсивности спектральных пиков, когда радиус частицы ( $r \sim 5$  нм) становится на порядок меньше величины  $l_\infty = 52$  нм. Для частиц с золотым ядром роль размерного эффекта существенна, но значительно слабее, чем для частиц с серебряным ядром. Это следствие меньшего значения  $l_\infty = 13$  нм в объемном золотом образце.

Формулы квазистатического приближения становятся неприменимыми для адекватного количественного описания процесса поглощения, когда размер частицы становится больше  $\sim 10 - 15$  нм (см. Рис. 2). При дальнейшем увеличении размера частицы спектры фотопоглощения выглядят более сложным образом из-за влияния дополнительных мультипольных плазмонных резонансов. Например, для частиц Ag/TC с радиусом  $r_2 = 33$  нм наблюдается дополнительный пик, обусловленный возбуждением квадрупольного плазмона в металлическом ядре. Этот пик становится особенно интенсивным при значении радиуса частицы  $r_2 = 45$  нм.

Некоторые дополнительные особенности в спектрах экстинкции возникают из-за конкуренции вкладов процессов поглощения и рассеяния при увеличении размера частицы (см. Рис. 3). Для серебряных частиц, покрытых J-агрегатом красителя, сечение экстинкции в основном определяется процессом поглощения при внешнем радиусе, меньшем  $25 - 35$  нм. Вклад процесса рассеяния становится доминирующим при больших значениях радиуса частицы. Для гибридных частиц с золотым ядром процесс рассеяния становится доминирующим при внешнем радиусе частицы  $r_2 > 55 - 60$  нм.

Проведенные расчеты показали, что частоты гибридных мод композитной наночастицы, определяющие положения пиков в спектрах поглощения и рассеяния, сильно зависят от приведенной силы осциллятора,  $f$ , в J-полосе органического красителя (см. Рис. 4). Изменение величины  $f$  приводит также к значительному перераспределению интенсивностей пиков по спектру. Найдены области длин волн и сил осцилляторов, в которых возникают минимумы и максимумы фотопоглощения (см. Рис. 4). 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 эффективного управления величиной и характером плазмон-экситонного взаимодействия и оптическими свойствами гибридных наночастиц.

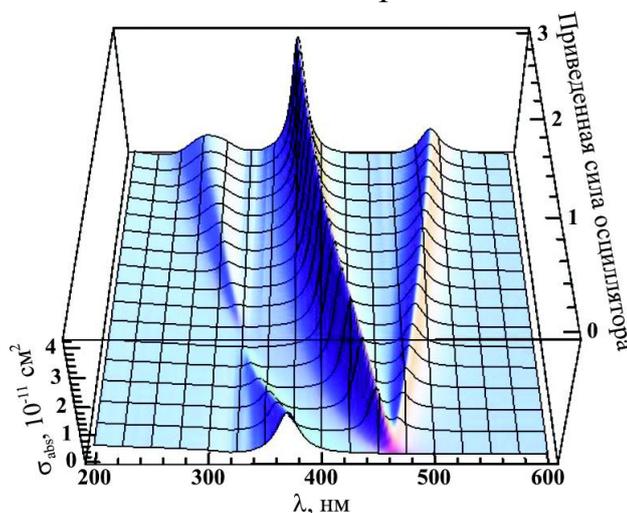


Рис. 4. Сечения поглощения частиц Ag/J-агрегат в водном растворе в зависимости от длины световой волны в вакууме и приведенной силы осциллятора молекулярного J-агрегата. Радиус ядра  $r_1 = 10$  нм; внешний радиус частицы  $r_2 = 12$  нм.

**Глава 3** посвящена исследованию эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в поглощении и рассеянии света трехслойными металлоорганическими частицами. Рассмотрены частицы двух типов: (1) представляющие из себя металлическое ядро (Ag) и оболочку из цианинового красителя в J-агрегатном состоянии (ТС), отделенные друг от друга промежуточным пассивным диэлектрическим слоем (ТМА); (2) металлические наноболочки с диэлектрическим ( $\text{SiO}_2$ ) или полупроводниковым (GaN, Si) ядром, покрытые молекулярным J-агрегатом красителя (NK2567, ТС, ОС) (Рис. 1б,в).

Отличием систем первого типа от рассмотренных ранее двухслойных частиц металл/J-агрегат является наличие пассивного промежуточного слоя. Установлено, что варьирование толщины этого слоя  $l_s$  (который создает пространственное разделение поверхности металлического ядра частицы и молекулярного J-агрегата красителя) приводит к существенной модификации спектров поглощения света (см. Рис. 5). Изменяется не только взаимное расположение пиков и их относительная интенсивность, но и общее количество спектральных максимумов. При малых значениях толщины  $l_s$  пассивной диэлектрической прокладки, ТМА, изменение других геометрических параметров (радиуса металлического

ядра  $r_1$  и толщины J-агрегатной оболочки  $l_j$ ) существенно влияет на спектральные свойства исследуемых систем. При больших значениях толщины промежуточного слоя  $l_s$  (т.е. при пространственном разделении активных компонент гибридной наночастицы) сечения фотопоглощения и рассеяния света зависят, в основном, только от полного размера частицы, слабо реагируя на изменение величин  $r_1$  и  $l_j$  при постоянном внешнем радиусе. Это свидетельствует об изменении характера плазмон-экситонного взаимодействия в такого рода гибридных системах при введении дополнительного промежуточного слоя. В целом, полученные результаты показывают, что введение пассивного промежуточного слоя дает дополнительный способ влияния на оптические свойства композитных наносистем. Расчеты успешно воспроизводят качественный вид спектров поглощения света, наблюдаемый в эксперименте, и дают разумные количественные результаты.

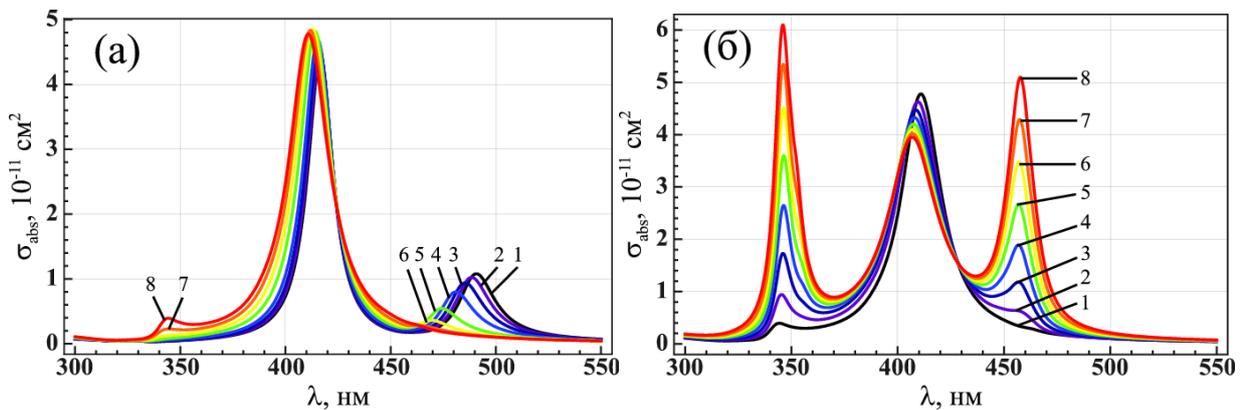


Рис. 5. Спектральные зависимости сечений поглощения света наночастицами Ag/TMA/ТС в водном растворе при различных значениях толщины промежуточного слоя  $l_s$  и фиксированных значениях радиуса ядра (10 нм) и толщины внешней J-агрегатной оболочки (3 нм). Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 на панели а соответствуют значениям  $l_s$ , равным 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4 и 5 нм. Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 на панели б соответствуют значениям  $l_s$ , равным 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 и 19 нм.

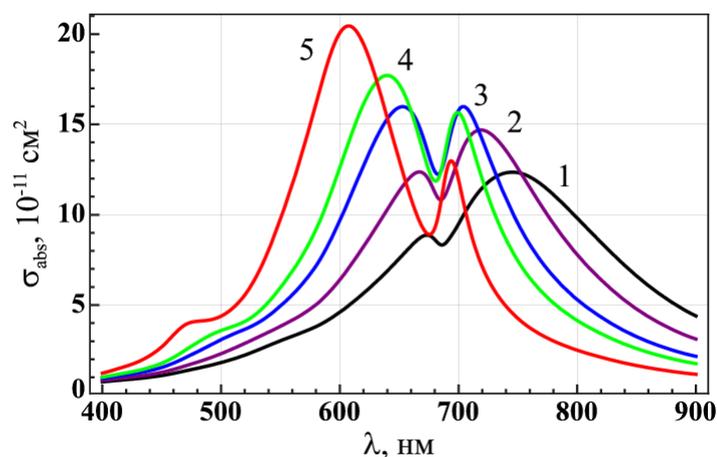


Рис. 6. Спектры фотопоглощения частиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$  в водном растворе с фиксированными значениями радиуса ядра (30 нм) и толщины внешней J-агрегатной оболочки (3 нм). Толщины внутренней металлической оболочки полагались равными:  $l_{\text{Ag}} = 3.5$  нм (1),  $l_{\text{Ag}} = 4$  нм (2),  $l_{\text{Ag}} = 4.6$  нм (3),  $l_{\text{Ag}} = 5$  нм (4),  $l_{\text{Ag}} = 6$  нм (5).

Трехкомпонентные частицы второго типа, благодаря возможности варьирования в широком диапазоне спектральных свойств наноболочки и подстраивания частоты ее плазмонного резонанса к частоте максимума J-полосы поглощения внешней органической оболочки, оказываются удобным объектом для исследования наносистем в режиме сильной плазмон-экситонной связи. При этом в области соответствующих резонансных частот наблюдается два приблизительно равных по величине спектральных пика, чувствительных к изменению геометрических параметров системы (Рис. 6). Продemonстрировано также, что характер трансформации спектров при варьировании оптических констант внешней оболочки (например, величины приведенной силы осциллятора,  $f$ , в J-полосе красителя) существенно зависит от соотношения между частотами резонансного поглощения наноболочки и молекулярного J-агрегата. Если частота плазмонного резонанса в металлической наноболочке больше частоты  $\omega_J$  экситонного возбуждения J-агрегатной оболочки, то при увеличении  $f$  соответствующий плазмонный пик смещается в коротковолновую область спектра. Если же частота плазмонного резонанса меньше частоты  $\omega_J$ , то этот пик поглощения смещается в область больших длин волн.

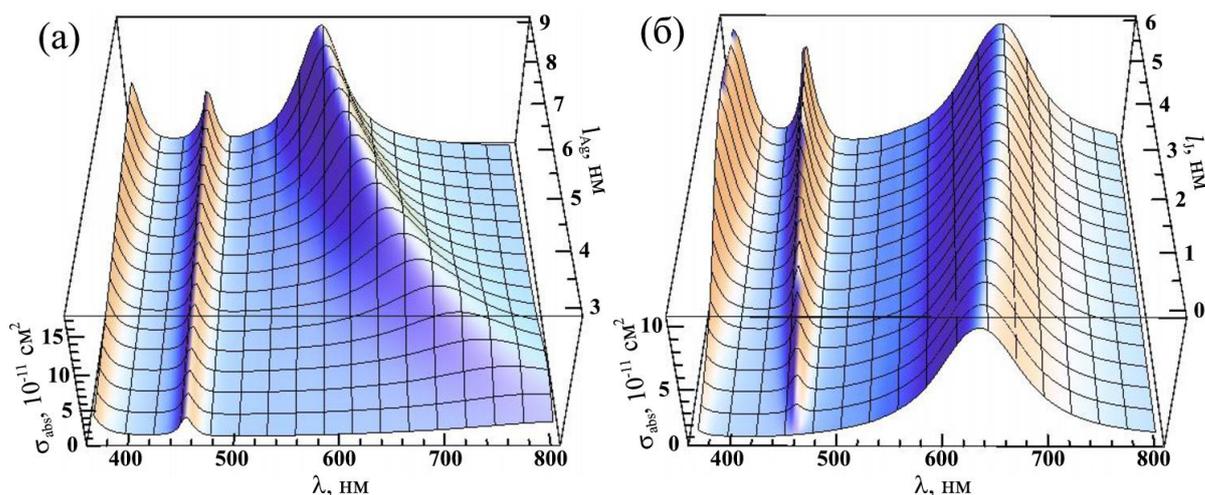


Рис. 7. Спектры поглощения наночастиц GaN/Ag/ТС. Геометрические параметры системы: радиус ядра  $r = 20$  нм, толщина серебряной оболочки,  $l_{Ag}$ , изменяется от 3 нм до 9 нм, толщина J-агрегатной оболочки  $l_J = 3$  нм (панель а); радиус ядра  $r = 20$  нм, толщина серебряной оболочки,  $l_{Ag} = 6$  нм, толщина J-агрегатной оболочки,  $l_J$ , изменяется от 0 нм до 6 нм (панель б).

На примере гибридной наносистемы GaN/Ag/ТС исследована зависимость оптических свойств металлических наноболочек с полупроводниковым ядром, покрытых молекулярным J-агрегатом цианинового красителя. Продемонстрирована сильная зависимость положения максимума одного из пиков (соответствующего поглощению в серебряной наноболочке) от толщины как металлического слоя, так и от толщины внешней органической оболочки (Рис. 7). Для частиц, полупроводниковое ядро которых обладает большим значением диэлектрической проницаемости (Si), продемонстрировано наличие особенностей в спектрах поглощения света, связанных с возбуждением резонансов Ми и смещением положений частот плазмонных максимумов фотопоглощения в инфракрасную область.

**Глава 4** посвящена изучению эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в металлоорганических частицах сложной формы (двухслойные сфероидальные частицы, трехслойные палочки и пр.) (см. Рис. 8). Расчеты спектральных характеристик (сечений поглощения и рассеяния света) выполнены в работе для допускающих аналитическое решение систем (конфокальные сфероиды) по соответствующим аналитическим формулам. Для более сложных систем (композитные сфероиды с постоянной толщиной внешнего слоя, нанопалочки) эти расчеты проведены с помощью численного моделирования методом FDTD. Помимо

этого рассмотрены особенности распространения электромагнитного поля вдоль цепочки однородных наночастиц сферической формы.

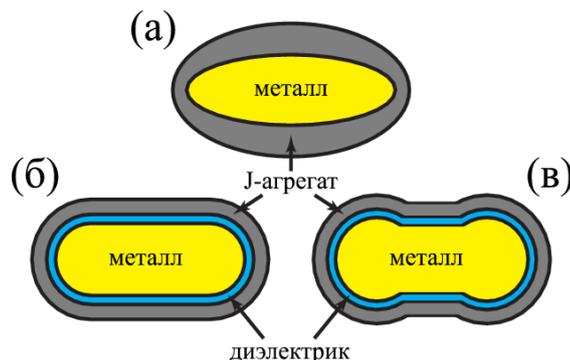


Рис. 8. Схематическое изображение исследуемых частиц сложной формы: сфероида (а), палочки (б), гантели (в).

На примере двухслойных систем металл/J-агрегат показано, что изменение формы наночастицы от сферической до сфероидальной приводит к сильной модификации спектров поглощения и рассеяния света. Рассмотрены случаи сфероидальных частиц с конфокальными слоями и с постоянной толщиной внешнего органического слоя. Одной из основных причин усложнения спектральных зависимостей является расщепление пиков локализованного плазмонного резонанса в металлическом ядре частицы на продольный и поперечный, а также их взаимодействие с экситонами Френкеля во внешнем J-агрегатном слое. На примере сфероидальных наночастиц с постоянной толщиной внешнего J-агрегатного слоя показано, что распределение интенсивности в максимумах и направление смещения новых спектральных пиков существенно зависит от поляризации падающего света (см. Рис. 9).

На примере трехслойных наносистем Ag/TMA/TC, имеющих форму палочки или гантели, продемонстрировано усложнение спектральных зависимостей сечений фотопоглощения и рассеяния света такими частицами. Показано, что в спектрах таких гибридных систем присутствуют две группы пиков, которые по аналогии со сфероидальными частицами можно объяснить наличием продольных и поперечных плазмонных резонансов и их взаимодействием с экситонами Френкеля внешнего органического слоя. Продemonстрировано, что при усложнении структуры композитной наносистемы (при переходе от палочек к гантелям со схожими геометрическими параметрами), изменение распределения интенсивности по спектру для процессов фотопоглощения и рассеяния света оказывается различным.

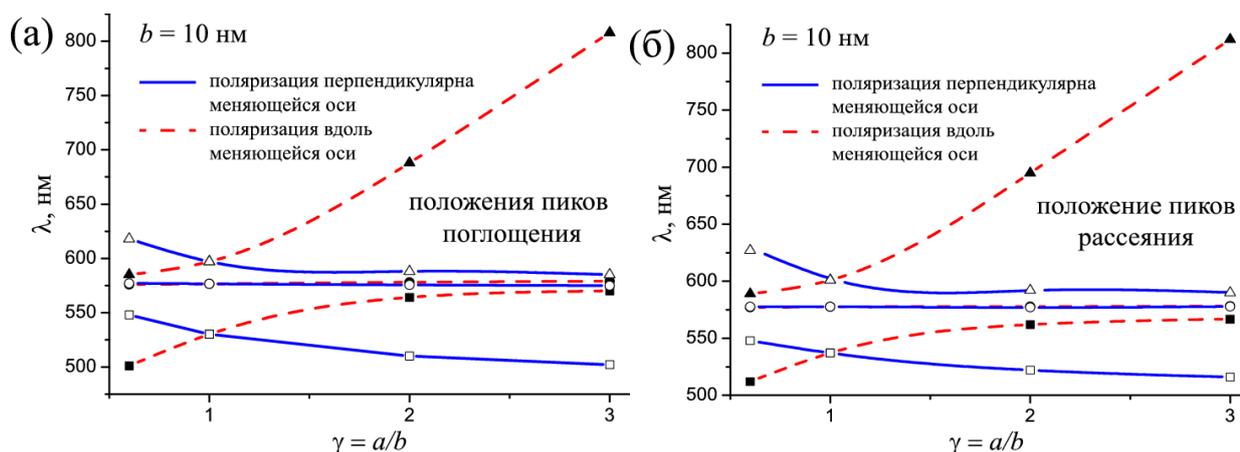


Рис. 9. Зависимость положений спектральных пиков поглощения (панель а) и рассеяния (панель б) для сфероидальных гибридных наносистем Au/PIC от отношения продольного и поперечного размера ядра  $\gamma = a/b$  для света, поляризованного вдоль меняющейся оси (штриховые кривые) и перпендикулярно этой оси (сплошные кривые). Значение постоянной полуоси сфероидального ядра составляет 10 нм. Толщина J-агрегатной оболочки для всех частиц выбиралась постоянной и равной 3 нм.

В работе были проведены также численные расчеты и изучены спектральные характеристики и пространственные распределения полей при возбуждении цепочки из двух и трех однородных наночастиц зондом оптического микроскопа ближнего поля. Установлено, что вблизи линии поглощения материала наночастиц существует набор частот, при которых электромагнитное поле может наиболее эффективно распространяться вдоль цепочки. Показано, что эффективность передачи электромагнитной энергии в результате квадрупольного взаимодействия между частицами может превышать эффективность передачи, обусловленную дипольным взаимодействием.

В **Заключении** приведены основные результаты диссертации.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1) Развита теоретический подход, созданы численные алгоритмы и в широком диапазоне длин волн и геометрических параметров системы выполнены детальные расчеты спектров поглощения и рассеяния света 2-х и 3-х-слойными металлоорганическими наночастицами. На основе полученных результатов для различных материалов ядра и оболочки продемонстрирован качественно различный характер влияния эффектов взаимодействия френкелевского экситона с

дипольными и мультипольными плазмонами на оптические свойства исследуемых гибридных наночастиц.

2) Выявлены режимы слабой и сильной плазмон-экситонной связи в исследуемых фотопроцессах. Показано, что режим сильной связи реализуется, когда длина волны спектрального пика фотопоглощения в J-полосе цианинового красителя близка к длине волны пика плазмонного резонанса в металлическом ядре частицы или в металлической оболочке.

3) Установлена важная роль размерных явлений и эффектов формы частицы в формировании спектральных характеристик металлорганических наночастиц двух типов: частиц с металлическим ядром, внешней J-агрегатной оболочкой и промежуточным пассивным слоем, а также металлических оболочек с диэлектрическим или полупроводниковым ядром, покрытых слоем молекулярных J-агрегатов. Найдены области доминирования процессов поглощения и рассеяния света в спектрах экстинкции исследуемых частиц. Выяснено влияние нелокальных явлений в диэлектрической функции металлов на спектры фотопоглощения наночастиц.

4) Разработана аналитическая модель расчета частот гибридных мод композитных металлорганических наночастиц и проведены численные расчеты и анализ положений и интенсивностей максимумов пиков фотопоглощения. Показано, что эти параметры в существенной мере определяются величиной силы осциллятора перехода в J-полосе красителя, радиусом ядра частицы, толщинами оболочек, а также расстоянием  $\Delta\lambda$  между центром полосы поглощения молекулярного J-агрегата и максимумом пика плазмонного резонанса в ядре (промежуточном металлическом слое) частицы.

5) Дано адекватное объяснение имеющихся экспериментальных данных по спектрам фотопоглощения гибридных наночастиц. Проведенные расчеты создают теоретическую основу для постановки новых экспериментов, направленных на изучение эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в металлоорганических наноструктурах различной формы, размеров и состава.

6) На основе полученных в диссертации результатов предложены эффективные способы управления характером плазмон-экситонного взаимодействия и оптическими свойствами изучаемых гибридных наноструктур, перспективных для их использования при разработке новых принципов функционирования ряда фотонных и оптоэлектронных устройств будущего поколения.

## Список публикаций соискателя по теме диссертации

1. *В.С. Лебедев, А.С. Медведев, Д.Н. Васильев, Д.А. Чубич, А.Г. Витухновский* Оптические свойства композитных наночастиц благородных металлов, покрытых мономолекулярным слоем J-агрегата органического красителя // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – № 3. – С. 246-253.
2. *В.С. Лебедев, А.С. Медведев* Эффекты плазмон-экситонного взаимодействия при поглощении и рассеянии света двухслойными наночастицами металл/J-агрегат // Квантовая электроника. – 2012. – Т. 42. – № 8. – С. 701-713.
3. *V.S. Lebedev, A.S. Medvedev* Absorption and Scattering of Light by Hybrid Metal/J-aggregate Nanoparticles: Plasmon-Exciton Coupling and Size-Dependent Effects // Journal of Russian Laser Research. – 2013. – V. 34. – No. 4. – P. 303-322.
4. *А.С. Медведев, В.С. Лебедев* Моделирование процессов поглощения и рассеяния света металлическими наночастицами, покрытыми J-агрегатом органического красителя // Краткие сообщения по физике. – 2010. – Т. 37. – № 6. – С. 23-27.
5. *В.М. Бабин, В.В. Воробьев, А.С. Медведев, Е.С. Мирончук, А.А. Нарниц, А.Д. Кондорский* Спектральные особенности распространения электромагнитного поля вдоль цепочки наночастиц // Краткие сообщения по физике. – 2013. – Т. 40. – № 5. – С. 23-28.
6. *В.С. Лебедев, А.С. Медведев* Плазмонные эффекты в поглощении и рассеянии света гибридными металлоорганическими наночастицами // Сборник Трудов II Симпозиума по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур. – Москва, 2010. – С. 145-158.
7. *В.С. Лебедев, А.С. Медведев* Влияние плазмон-экситонного взаимодействия на оптические свойства трехслойных металлоорганических наночастиц // Сборник трудов III Симпозиума по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур. – Москва, 2012. – С. 146-152.
8. *А.С. Медведев, В.С. Лебедев* Моделирование процессов поглощения и рассеяния света металлическими наночастицами, покрытыми J-агрегатом органического красителя // Тезисы докладов на III Всероссийской молодежной школе-семинаре с Международным участием "Инновационные Аспекты Фундаментальных Исследований по Актуальным Проблемам Физики". – Москва-Троицк, 2009. – С. 34-35.

9. *В.С. Лебедев, А.С. Медведев* Оптические свойства трехслойных металлоорганических наночастиц сферической симметрии // Сборник трудов 53-ей научной конференции МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук". – Москва-Долгопрудный-Жуковский, 2010. – С. 248-250.

10. *В.С. Лебедев, А.С. Медведев* Спектры поглощения и рассеяния света трехкомпонентными металлоорганическими наночастицами // Сборник трудов XIII Школы молодых ученых "Актуальные проблемы физики" и IV Школы-семинара "Инновационные аспекты фундаментальных исследований". – Москва-Звенигород, 2010. – С. 156-157.

11. *В.С. Лебедев, А.С. Медведев* Влияние плазмон-экситонного взаимодействия на оптические свойства двухслойных и трехслойных металлоорганических наночастиц // Сборник тезисов докладов III Симпозиума по когерентному излучению полупроводниковых соединений и структур. – Москва-Звенигород, 2011 г. – С. 24-25.

12. *А.С. Медведев, В.С. Лебедев* Оптические свойства металлических наноболочек с полупроводниковым ядром и внешним слоем молекулярных J-агрегатов органических красителей // Сборник трудов 55-й научной конференции МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных, естественных и технических наук в современном информационном обществе". – Москва-Долгопрудный-Жуковский, 2012. – С. 88-90.

13. *В.В. Воробьев, А.С. Медведев, А.Д. Кондорский, В.С. Лебедев* Поглощение и рассеяние света гибридными металлоорганическими наночастицами: эффекты формы и размера // Сборник трудов 55-й научной конференции МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных, естественных и технических наук в современном информационном обществе". – Москва-Долгопрудный-Жуковский, 2012. – С. 25-26.

14. *А.С. Медведев, В.В. Воробьев, А.Д. Кондорский, В.С. Лебедев* Оптические свойства трехслойных металлоорганических наночастиц сферической формы // Сборник трудов XIV Школы молодых ученых "Актуальные проблемы физики". – Звенигород, 2012. – С. 147-148.

15. *В.С. Лебедев, А.С. Медведев* Оптические свойства металлоорганических наночастиц: роль плазмон-экситонного взаимодействия и размерных эффектов // Сборник тезисов докладов конференции и школы молодых ученых по фундаментальной атомной спектроскопии ФАС ХХ. – Воронеж, 2013. – С. 164-166.

16. *А.С. Медведев, В.С. Лебедев* Спектральные характеристики металлических наноболочек с диэлектрическим или полупроводниковым ядром, покрытых J-агрегатами органических красителей // Сборник тезисов докладов конференции и школы молодых ученых по фундаментальной атомной спектроскопии ФАС XX. – Воронеж, 2013. – С. 276-278.

17. *А.Д. Кондорский, А.С. Медведев, В.С. Лебедев* Влияние формы композитной металлоорганической наноструктуры на характер связи локализованного плазмона с экситоном Френкеля и спектры поглощения и рассеяния света // Сборник тезисов докладов конференции и школы молодых ученых по фундаментальной атомной спектроскопии ФАС XX. – Воронеж, 2013. – С. 279-281.