

Московский физико-технический институт  
(государственный университет)

---

На правах рукописи

УДК 535.015

**Медведев Антон Сергеевич**

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

Специальность 01.04.05 – оптика

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель**

д.ф.-м.н., заведующий сектором ФИАН,  
заведующий кафедрой квантовой  
радиофизики МФТИ

**Лебедев Владимир Сергеевич**

Москва – 2013 г.

# Содержание

|                                                                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Введение</b>                                                                                                         | <b>6</b>  |
| <b>Глава 1. Обзор современного состояния исследований по теме диссертации</b>                                           | <b>18</b> |
| 1.1. Методы расчета спектров поглощения и рассеяния света малыми частицами . . . . .                                    | 19        |
| 1.1.1. Точное решение задачи для однородной сферы и ее обобщение на случай многослойной сферической частицы . .         | 19        |
| 1.1.2. Решение задачи для цилиндров и сфероидов . . . . .                                                               | 20        |
| 1.1.3. Численные методы расчета оптических свойств наноструктур . . . . .                                               | 24        |
| 1.2. Экспериментальные исследования в области гибридных наноструктур и наноматериалов . . . . .                         | 31        |
| 1.2.1. Синтез и структура металлоорганических наночастиц сферической и вытянутой формы . . . . .                        | 31        |
| 1.2.2. Исследование спектров поглощения, люминесценции и рассеяния света наночастицами . . . . .                        | 35        |
| 1.3. Гибридные металлоорганические наносистемы и металлические наноболочки . . . . .                                    | 37        |
| 1.3.1. Свойства металлических наночастиц. Локализованные поверхностные плазмоны . . . . .                               | 37        |
| 1.3.2. Металлические наноболочки с диэлектрическим ядром .                                                              | 38        |
| 1.3.3. Молекулярные J-агрегаты цианиновых красителей . . . .                                                            | 39        |
| 1.3.4. Металлоорганические наносистемы различной формы и размеров . . . . .                                             | 42        |
| <b>Глава 2. Эффекты плазмон-экситонного взаимодействия и размерные явления в процессах поглощения и рассеяния света</b> |           |

|                                                                                                                                                              |        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| двухкомпонентными наночастицами металл/J-агрегат                                                                                                             | 45     |
| 2.1. Вводные замечания . . . . .                                                                                                                             | 46     |
| 2.2. Основные формулы для расчета сечений поглощения и<br>рассеяния света двухслойными частицами . . . . .                                                   | 47     |
| 2.2.1. Исходные выражения для коэффициентов мультиполь-<br>ного разложения. Вклады ТМ и ТЕ мод . . . . .                                                     | 47     |
| 2.2.2. Квазистатические выражения для сечения и дипольной<br>поляризуемости композитной частицы . . . . .                                                    | 49     |
| 2.2.3. Диэлектрические проницаемости ядра, J-агрегатной обо-<br>лочки, органической прокладки и окружающей среды . . . . .                                   | 50     |
| 2.3. Основные закономерности в спектрах фотопоглощения<br>гибридных наночастиц металл/J-агрегат . . . . .                                                    | 54     |
| 2.4. Сравнение вкладов поглощения и рассеяния света в се-<br>чение экстинкции . . . . .                                                                      | 59     |
| 2.5. Анализ роли размерных эффектов . . . . .                                                                                                                | 61     |
| 2.6. Зависимости частот гибридных мод и интенсивностей<br>пигов поглощения от оптических констант и геометри-<br>ческих параметров наночастицы . . . . .     | 66     |
| 2.6.1. Аналитическая модель для расчета частот гибридных мод                                                                                                 | 66     |
| 2.6.2. Зависимости частот гибридных мод и интенсивностей<br>максимумов пигов фотопоглощения от силы осциллято-<br>ра перехода в J-полосе красителя . . . . . | 69     |
| 2.6.3. Зависимости положений максимумов спектральных пи-<br>гов от радиуса ядра и толщины оболочки наночастицы . . . . .                                     | 73     |
| 2.7. Сравнение теории с экспериментом для металлических<br>частиц (Ag, Au, Cu, Al) с J-агрегатной оболочкой . . . . .                                        | 76     |
| 2.8. Оценка роли нелокальных явлений . . . . .                                                                                                               | 78     |
| 2.9. Выводы . . . . .                                                                                                                                        | 79     |
| <br>Глава 3. Оптические свойства трехслойных металлоорганиче-<br>ских наночастиц с внешней J-агрегатной оболочкой                                            | <br>82 |
| 3.1. Предварительные замечания . . . . .                                                                                                                     | 82     |
| 3.2. Исходные формулы для сечений поглощения и рассея-<br>ния света трехкомпонентными частицами . . . . .                                                    | 83     |

|        |                                                                                                                                                       |            |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.1. | Коэффициенты мультипольного разложения для вкладов ТМ и ТЕ мод . . . . .                                                                              | 83         |
| 3.2.2. | Формулы квазистатического приближения . . . . .                                                                                                       | 86         |
| 3.3.   | <b>Спектры поглощения и структура поля для частиц с металлическим ядром, внешней J-агрегатной оболочкой и промежуточным пассивным слоем . . . . .</b> | <b>88</b>  |
| 3.3.1. | Анализ поведения спектров фотопоглощения при изменении геометрических параметров частицы . . . . .                                                    | 88         |
| 3.3.2. | Сравнение результатов теории с экспериментом . . . . .                                                                                                | 91         |
| 3.4.   | <b>Спектры и структура поля в металлических наноболочках с диэлектрическим ядром, покрытых внешним слоем молекулярных J-агрегатов . . . . .</b>       | <b>93</b>  |
| 3.5.   | <b>Металлические наноболочки с полупроводниковым ядром и частицы полупроводник/металл/J-агрегат . . . . .</b>                                         | <b>101</b> |
| 3.5.1. | Особенности спектров фотопоглощения гибридных наночастиц с высоким показателем преломления ядра . . .                                                 | 101        |
| 3.5.2. | Резонансы Ми в нанопарах с кремниевым ядром и металлической оболочкой . . . . .                                                                       | 102        |
| 3.6.   | <b>Выводы . . . . .</b>                                                                                                                               | <b>103</b> |

## **Глава 4. Изучение влияния формы гибридных наночастиц на их спектральные характеристики . . . . . 106**

|        |                                                                                                                                                          |            |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.1.   | <b>Расчет и анализ спектров экстинкции сфероидальных наночастиц в квазистатическом приближении . . . . .</b>                                             | <b>106</b> |
| 4.1.1. | Поведение спектров фотопоглощения серебряных наночастиц сфероидальной формы при изменении величины отношения длин большой и малой полуосей . . . . .     | 106        |
| 4.1.2. | Влияние плазмон-экситонного взаимодействия в наночастицах металл/J-агрегат на спектры экстинкции сфероидальных наночастиц . . . . .                      | 108        |
| 4.2.   | <b>Расчет сечений поглощения и рассеяния света гибридными наночастицами сфероидальной, цилиндрической и гантелеобразной формы методом FDTD . . . . .</b> | <b>111</b> |
| 4.2.1. | <b>Адаптация метода FDTD для расчета оптических свойств композитных наноструктур . . . . .</b>                                                           | <b>111</b> |

|                                         |                                                                                                    |     |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.2.                                  | Результаты расчета спектральных характеристик наночастиц сфероидальной формы . . . . .             | 114 |
| 4.2.3.                                  | Результаты расчета спектральных характеристик наночастиц сложной формы . . . . .                   | 116 |
| 4.3.                                    | Спектральные особенности распространения электромагнитного поля вдоль цепочки наночастиц . . . . . | 119 |
| 4.3.1.                                  | Модель цепочки наночастиц . . . . .                                                                | 119 |
| 4.3.2.                                  | Результаты расчетов . . . . .                                                                      | 120 |
| 4.4.                                    | Выводы . . . . .                                                                                   | 122 |
| Заключение                              |                                                                                                    | 124 |
| Список работ автора по теме диссертации |                                                                                                    | 126 |
| Список использованной литературы        |                                                                                                    | 129 |

# Введение

## 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. Интерес к изучению таких наночастиц и наноструктур связан как с фундаментальными работами в области нанопотоники и наноплазмоники, так и с тем, что созданные на их основе наноматериалы активно используются в исследованиях и разработках фотонных, оптоэлектронных и светоизлучающих устройств будущего поколения. В частности, ведутся исследования и разработки в области полупроводниковых и органических светоизлучающих диодов, полевых транзисторов, фотовольтаических элементов, оптических переключателей и элементов памяти. Значительное внимание уделяется работам по созданию элементной базы нанопотонных интегральных схем, нанолазеров и ряда других устройств, работающих на основе эффектов субволновой оптики, квантоворазмерных, нелинейно-оптических и плазмонно-индуцированных явлений.

Проведение исследований в области оптики и спектроскопии различных структур нанометрового масштаба и разработок по созданию фотонных, оптоэлектронных и светоизлучающих устройств на основе композитных наноматериалов является одним из наиболее актуальных направлений в области индустрии наносистем. Так, например, разработка новых физических принципов функционирования и создание энергоэффективных и быстродействующих нанопотонных устройств необходима для их применения в отраслях информационных технологий, телекоммуникаций, научно-исследовательского приборостроения и других высокотехнологических отраслях промышленности. Передача и обработка сигналов в таких устройствах осуществляется пу-

тем переноса световой энергии между наночастицами (квантовыми точками), локализованными на нанометровых масштабах световыми полями. Устройства, основанные на таком оптическом способе передачи сигналов, обладают существенными преимуществами перед обычными электронными устройствами в быстродействии, энергоэффективности и возможности более плотного размещения логических элементов.

С другой стороны, перед экономикой всех развитых стран стоит актуальная проблема создания энергоэффективных и энергосберегающих источников света. Планируется, что эта проблема будет решаться, в первую очередь, с использованием новых материалов и устройств. В настоящее время светодиоды стали серьезными конкурентами ламп накаливания и разрядных ламп. При этом наряду с источниками света на неорганических (полупроводниковых) светоизлучающих диодах интенсивно проводятся исследования, разработки и внедрение в производство органических светоизлучающих диодов. Они работают на основе специально разработанных фосфоресцентных органических материалов. В последние несколько лет заметно активизировались работы по исследованиям и разработкам светоизлучающих диодов, в которых роль активного излучающего элемента выполняют наночастицы, в том числе полупроводниковые коллоидные квантовые точки и нанокристаллы кремния. Обсуждаются также возможности использования в светодиодах и фотовольтаических элементах различных композитных наночастиц, созданных на металлической основе.

Поэтому наряду с разработкой новых физических принципов функционирования фотонных, оптоэлектронных и светоизлучающих устройств многие актуальные проблемы и задачи нанофотоники в настоящее время тесно связаны с изучением и моделированием оптических свойств разнообразных гибридных наноструктур металл/диэлектрик и металл/полупроводник и созданным на их основе композитным наноматериалам. Особое внимание в диссертации сосредоточено на расчетах и исследовании оптических свойств наносистем, состоящих из металлических или полупроводниковых наночастиц и сложных молекулярных комплексов, в том числе 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-

слойные металлоорганические наночастицы ядро-оболочка "core-shell" с металлическим ядром и внешней J-агрегатной оболочкой и трехслойные наноструктуры диэлектрик/металл/J-агрегат и полупроводник/металл/J-агрегат различной формы и размеров обладают уникальными оптическими свойствами. Эти свойства значительно отличаются как от свойств чисто металлической подсистемы, так и от свойств отдельных молекул или молекулярных J-агрегатов. В гибридных металлоорганических системах несколько иного типа ранее наблюдались такие эффекты как гигантское комбинационное рассеяние, изменение скорости спонтанного радиационного распада, аномально высокий квантовый выход флуоресценции молекул и фотоиндуцированные химические реакции вблизи металлической поверхности или металлических частиц, резонансная передача энергии от возбужденных молекул поверхностным плазмонам и другие явления.

Благодаря их уникальным оптическим свойствам имеются достаточно веские основания рассматривать металлоорганические наночастицы и металлоорганические нанооболочки в качестве перспективных объектов нанопотоники и молекулярной оптоэлектроники. В этом контексте дополнительно следует отметить, что перспективность применения композитных наноструктур на основе J-агрегатов цианиновых красителей в оптоэлектронике уже была недавно экспериментально продемонстрирована на примере системы коллоидная квантовая точка/J-агрегат. Было показано, что подобные структуры могут быть успешно использованы для разработки фотодетекторов, для эффективного сбора и преобразования световой энергии, а также для многократного увеличения эффективности флуоресценции. Такого рода гибридные металлоорганические наноструктуры могут оказаться перспективными и для осуществления эффективной когерентной передачи ближнепольного взаимодействия в нанопотонном устройстве, а также для осуществления эффективного поглощения излучения видимого и ближнего инфракрасного излучения с целью применения подобных наноструктур для разработки фотовольтаических элементов. При этом 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 на-



носистемах различного состава и геометрии.

Актуальность и новизна решаемых в диссертации задач определяется здесь тем, что до недавнего времени эффекты взаимодействия френкелевских экситонов с поверхностными плазмонами исследовались в основном в гибридных металлоорганических наноструктурах с планарной геометрией (например, в тонких металлических пленках, покрытых молекулярными J-агрегатами. В этом случае электромагнитная связь экситонов Френкеля осуществляется с плазмонами, распространяющимися вдоль плоской поверхности раздела металл/диэлектрик или металл/полупроводник. Однако, в ряде статей была продемонстрирована J-агрегация цианинового красителя на сферической поверхности наночастиц благородного металла в водном растворе, что 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).

Резюмируя сказанное выше, можно сделать вывод о том, что тематика диссертации соответствует актуальным научно-техническим проблемам и задачам, которые стоят перед современной нанофотоникой и индустрией наносистем, наноматериалов и наноустройств.

## Цель работы

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. В качестве конкретных объектов исследования в диссертации будут изучаться в том числе двухкомпонентные наночастицы, состо-

ящие из металлического ядра, покрытого слоем молекулярных J-агрегатов цианиновых красителей, трехкомпонентные наночастицы, состоящие из металлической сердцевины, диэлектрической пассивной прокладки и внешнего J-агрегатного слоя, металлические нанооболочки с диэлектрическим или полупроводниковым ядром и внешним слоем молекулярных J-агрегатов, а также многослойные металлоорганические наносистемы. В цели работы входит детальное изучение поведения сечений и интенсивностей фотопоглощения, рассеяния и экстинкции указанных наночастиц в зависимости от геометрических параметров системы и оптических констант составляющих частицу материалов, объяснение имеющихся экспериментальных данных по указанным процессам, а также разработка эффективных способов управления спектральными характеристиками и эффектами плазмон-экситонного взаимодействия в такого рода гибридных металлоорганических наноструктурах.

## Решаемые задачи

В соответствии с поставленными целями решаемые в диссертации конкретные задачи могут быть кратко сформулированы следующим образом:

1. Разработка численных алгоритмов расчета пространственной структуры электромагнитных полей, тензоров поляризуемостей и спектральных характеристик двухкомпонентных, трехкомпонентных и многослойных наночастиц сферической, сфероидальной и сложной формы.
2. Проведение численных расчетов структуры полей и сечений поглощения и рассеяния света исследуемыми гибридными металлоорганическими наночастицами и металлическими нанооболочками с диэлектрической или полупроводниковой сердцевиной, покрытыми внешним слоем молекулярных J-агрегатов цианиновых красителей.
3. Разработка аналитической модели расчета собственных частот гибридных мод композитной наносистемы и сравнение ее результатов с численными расчетами положений спектральных пиков фотопоглощения и рассеяния света. Расчет и анализ спектрального распределения интенсивностей поглощения 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. Анализ харак-

тера плазмон-экситонной связи в зависимости от значения силы осциллятора перехода в J-полосе красителя, формы и геометрических параметров системы.

5. Исследование роли размерных явлений и выяснение их влияния на оптические свойства исследуемых гибридных наноструктур. Оценка влияния нелокальных эффектов в диэлектрической функции металлического ядра наночастицы 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 работы

В целом, научная новизна работы состоит в решении ряда новых задач в оптике композитных металлоорганических наноструктур и в получении оригинальных результатов по их спектральным характеристикам, а также в изучении характера плазмон-экситонной связи при взаимодействии световых полей с гибридными наночастицами различного состава, формы и размеров.

В частности, 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, а также покрытых J-агрегатами красителей нанооболочек с диэлектрическими (полупроводниковыми) сердцевинами. В качестве металлической компоненты наночастицы в расчетах использовались при этом Ag, Au, Cu и Al, а в качестве органической компоненты набор различных цианиновых красителей (ТС, ОС, РС, NK2567; соответствующие структурные формулы приведены ниже в Главе 2), молекулярные J-агрегаты которых имеют пики поглощения в различных спектральных диапазонах видимого спектра и существенно различные значения силы осциллятора перехода в J-полосе поглощения.

Это позволило впервые получить самосогласованную физическую картину изучаемых процессов поглощения и рассеяния света такого рода гибридными

ми 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. Качественно новые закономерности в плазмон-экситонной связи обнаружены также в случае, когда частота плазмонного резонанса металлической нанооболочки с диэлектрическим или полупроводниковым ядром совпадает с центральной частотой поглощения света в ее внешней J-агрегатной оболочке. Это приводит к радикальному изменению характера спектра поглощения всей гибридной наносистемы.

Оригинальным результатом работы является разработка простой аналитической модели расчета гибридных мод двухкомпонентных сферических наночастиц с металлическим ядром, покрытых внешним слоем молекулярных J-агрегатов красителей, а 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 интенсивностей в спектрах поглощения света гибридными металлоорганическими наночастицами. При этом отдельно выяснена роль как размерных эффектов, обусловленных зависимостями поляризуемостей гибридной наночастицы от радиуса ее ядра и толщин внешних слоев, так и эффектов, связанных с увеличением константы скорости затухания свободных электронов в ядре металлоорганической наночастицы в результате их рассеяния на сферической границе раздела металл/J-агрегат в случае, когда радиус частицы становится значительно меньше средней длины свободного пробега электрона в объемном металлическом образце.

Новые результаты работы получены также при изучении влияния формы наночастицы на характер спектров поглощения и рассеяния света и на связанные с этим эффекты плазмон-экситонной связи в гибридных металлоорганических наноструктурах и металлических нанооболочках с внешним слоем молекулярных J-агрегатов.

Для расчета спектральных характеристик гибридных наноструктур и изучения перечисленных выше эффектов в диссертации разработаны специальные численные алгоритмы расчетов пространственной структуры полей, по-

ляризуемостей, а также сечений поглощения и рассеяния света. Они базируются на теории Ми, обобщенной на случай многослойных сферических наночастиц и модифицированной с учетом размерных эффектов в диэлектрической функции, на использовании ряда достаточно громоздких решений для двухслойного сфероида, а также на адаптации метода конечных разностей во временной области (FDTD) под решение поставленных в работе задач.

## Научная и практическая ценность

Научная и практическая ценность работы в значительной мере определяется актуальностью тематики и новизной решаемых задач. 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, с целью их потенциального использования для создания новых композитных наноматериалов и для разработки эффективных фотонных, оптоэлектронных и светоизлучающих устройств.

Полученные результаты существенно расширяют представления о характере и механизмах взаимодействия света с композитными металлоорганическими наноструктурами. Они позволили дать адекватное объяснение ряда экспериментально наблюдаемых явлений в спектрах поглощения и рассеяния света, обусловленных плазмон-экситонным взаимодействием в двухслойных и трехслойных наноструктурах различного состава, формы и размеров, созданных на основе металлов, упорядоченных молекулярных J-агрегатов, а также ряда пассивных органических диэлектриков и полупроводниковых материалов с высоким показателем преломления. Значительная часть полученных теоретических результатов непосредственно сориентирована на постановку новых экспериментов по изучению оптических свойств гибридных металлоорганических наноструктур.

Для интенсивно развиваемой области – наноплазмоники наибольший интерес представляют полученные в диссертации новые результаты по эффектам электромагнитной связи экситонов Френкеля в гибридных металлоорганических наночастицах, сферической, сфероидальной и более сложной формы с локализованными в ядре частицы (или в ее промежуточной металлической наноболочке) поверхностными плазмонами различного порядка мультиполь-

ности в режимах слабой и сильной связи. Эти результаты существенно дополняют проведенные ранее в литературе обширные исследования эффектов взаимодействия экситонов Френкеля или Ванье-Мотта с бегущими поверхностными плазмонами в композитных наносистемах с планарной геометрией (например, в покрытых J-агрегатами красителей металлических пленках), либо эффектов, наблюдаемых в литературе при взаимодействии экситонов в полупроводниковых квантовых точках с изолированными от них металлическими наночастицами или нанопроволоками. 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 спектральными характеристиками металлоорганических наночастиц и металлических наноболочек, покрытых J-агрегатами красителей. Практически важным для решения ряда аналогичных задач в оптике композитных наноструктур являются и разработанные методики и численные алгоритмы расчетов полей и спектральных характеристик наночастиц различного размера и формы.

## **Основные 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 окрестности 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.

## Достоверность результатов работы

Проведенные в диссертации расчеты и анализ результатов выполнены на основе самосогласованных аналитических и численных методов и подходов в теории поглощения и рассеяния света. В расчетах использовались современные и надежные данные по оптическим константам составляющих гибридные наночастицы материалов. Достоверность результатов работы подтверждена сравнением результатов теоретических расчетов с имеющимися экспериментальными данными, а в отдельных случаях и с результатами расчетов других авторов. Спектральные характеристики ряда изучаемых гибридных наночастиц были рассчитаны в диссертации различными методами, продемонстрировавшими идентичные результаты.

## Апробация работы

Работы, составившие основу диссертации, опубликованы в виде шести статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и двух статей в сборниках трудов симпозиумов.

Сделано 12 докладов на российских и международных конференциях, симпозиумах и школах-семинарах, в том числе 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 научной конференции МФТИ "*Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук*" (Москва-Долгопрудный-Жуковский, 2010); на 55 научной конференции МФТИ "*Современные проблемы фундаментальных и прикладных, естественных и технических наук в современном информационном обществе*" (Москва-Долгопрудный-Жуковский, 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).

Результаты работы докладывались также на кафедре "Квантовая радиофизика" МФТИ, а также на научных семинарах в Оптическом отделе им. Г.С. Ландсберга и в отделе Люминесценции им. С.И. Вавилова ФИАН.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах, приведенных в конце диссертации.

## **Личный вклад автора диссертации**

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.

# Глава 1. Обзор современного состояния исследований по теме диссертации

Исследования оптических свойств гибридных наночастиц и наноматериалов представляют интерес для ряда фундаментальных направлений нанооптики [1, 2] и наноплазмоники [3], а также для прикладных исследований и разработок по созданию оптоэлектронных и фотонных устройств нового поколения [4], таких как светоизлучающие диоды [5–8], фотовольтаические элементы [9, 10], фотонные переключатели [11–13] и элементы памяти [14]. Знание оптических свойств гибридных наночастиц и композитных наноматериалов (см., например, обзорные статьи [15–21] и приведенные там ссылки) и понимание эффектов их взаимодействия со световыми полями (в том числе с полями, локализованными на нанометровых размерах) необходимо для ряда актуальных приложений оптики ближнего поля [22, 23] и оптики метаматериалов [24]. Композитные наноструктуры используются в работах по нанолазерам и генерации стимулированного излучения плазмон-поляритонов [25–29].

В данной главе дан 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 композитных наноструктур, синтезированных на их основе, 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.

## 1.1. Методы расчета спектров поглощения и рассеяния света малыми частицами

### 1.1.1. Точное решение задачи для однородной сферы и ее обобщение на случай многослойной сферической частицы

Задача о рассеянии и поглощении света однородными частицами сферической формы может быть, очевидно, сведена к известной задаче о дифракции плоской волны на шаре [30]. Для решения последней электромагнитное поле падающей волны, рассеянной, а также поле внутри частицы раскладывается по сферическим волновым функциям. Условие согласования полей на границе частицы дает систему линейных уравнений относительно соответствующих коэффициентов разложения. Сечения экстинкции и рассеяния света (а следовательно и фотопоглощения) могут быть довольно просто вычислены по коэффициентам разложения электромагнитного поля рассеянной волны по сферическим волновым функциям:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\pi}{2k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} [(2n+1) (2 - |2a_n - 1|^2 - |2b_n - 1|^2)], \quad (1.1)$$

$$\sigma_{\text{scat}} = \frac{2\pi}{k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} [(2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2)], \quad (1.2)$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re} \{a_n + b_n\}. \quad (1.3)$$

Здесь  $a_n$  и  $b_n$  – коэффициенты разложения поперечно-электрических (ТЕ) и поперечно-магнитных (ТМ) мод рассеянной волны, соответственно;  $n$  – порядок мультиполя;  $k_h = \omega\sqrt{\varepsilon_h}/c$  – модуль волнового вектора света в окружающей частицу среде. Конкретный вид и величины коэффициентов разложения  $a_n$  и  $b_n$  в формулах (1.1)–(1.3) определяются спецификой задачи и зависят от геометрических параметров частицы и значений диэлектрических проницаемостей материала, из которого она сделана, и окружающей среды [31]:

$$a_n = \frac{u_n(k_h r) u'_n(kr) - \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon}} u'_n(k_h r) u_n(kr)}{w_n(k_h r) u'_n(kr) - \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon}} w'_n(k_h r) u_n(kr)}, \quad (1.4)$$

$$b_n = \frac{\sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon}} u_n(k_h r) u'_n(kr) - u'_n(k_h r) u_n(kr)}{\sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon}} w_n(k_h r) u'_n(kr) - w'_n(k_h r) u_n(kr)}. \quad (1.5)$$

Здесь  $u_n(z) = zj_n(z)$ ,  $w_n(z) = zh_n^{(1)}(z)$ ,  $k = \omega\sqrt{\varepsilon}/c$  – модуль волнового вектора внутри частицы,  $r$  – ее радиус (здесь и далее магнитная проницаемость всех сред принимается равной  $\mu = 1$ ).

Для гибридных наночастиц с металлическим ядром, размер которых превышает фермиевскую длину волны электрона в металле  $\lambda_F \sim 1$  нм, надежное количественное описание спектров поглощения и рассеяния света может быть дано в рамках классической электродинамики сплошных сред. При использовании локальных диэлектрических функций составляющих частицу материалов точное решение задачи о поглощении и рассеянии света представляет собой обобщение стандартной теории Ми для однородной сферы на случай многослойных частиц сферической формы, полученное с использованием надлежащих граничных условий. Такой подход был разработан в ряде работ. Сначала в [32, 33] стандартная теория Ми была распространена на случай частиц с одним дополнительным внешним слоем. Обобщение на произвольное число слоев было выполнено в [34] с использованием матричного формализма и в [35] на основе рекуррентных соотношений для коэффициентов рассеяния света многослойной сферической частицей.

### 1.1.2. Решение задачи для цилиндров и сфероидов

Процессы поглощения и рассеяния частицами цилиндрической и сфероидальной формы могут быть описаны по аналогии. Поля в каждой области раскладываются, соответственно, по цилиндрическим (функциям Бесселя, Неймана и Ганкеля) [31] и сфероидальным волновым функциям [36]. Из-за отличия симметрии задач от сферической становятся важными поляризация и направление падения исходного излучения.

Так, например, коэффициенты разложения рассеянной электромагнитной волны в случае задачи с однородным цилиндром при условии, что падающий свет поляризован в плоскости падения (образованной волновым вектором и осью цилиндра), могут быть представлены в виде:

$$\begin{aligned}
a_{n\parallel} &= \frac{C_n V_n - B_n D_n}{W_n V_n + i D_n^2}, \quad b_{n\parallel} = \frac{W_n B_n + i D_n C_n}{W_n V_n + i D_n^2}, \\
D_n &= n \cos \zeta \eta J_n(\eta) H_n^{(1)}(\xi) \left( \frac{\xi^2}{\eta^2} - 1 \right), \\
B_n &= \xi [m^2 \xi J_n'(\eta) J_n(\xi) - \eta J_n(\eta) J_n'(\xi)], \\
C_n &= n \cos \zeta \eta J_n(\eta) J_n(\xi) \left( \frac{\xi^2}{\eta^2} - 1 \right), \\
V_n &= \xi [m^2 \xi J_n'(\eta) H_n^{(1)}(\xi) - \eta J_n(\eta) H_n^{(1)'}(\xi)], \\
W_n &= i \xi [\eta J_n(\eta) H_n^{(1)'}(\xi) - \xi J_n'(\eta) H_n^{(1)'}(\xi)].
\end{aligned} \tag{1.6}$$

Здесь  $\zeta$  – угол, дополнительный к углу между волновым вектором и осью OZ, направленной вдоль оси цилиндра;  $\xi = k_h r \sin \zeta$ ,  $\eta = k_h r \sqrt{m^2 - \cos^2 \zeta}$ ;  $m = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_h}}$ ;  $r$  – радиус цилиндра.

Факторы эффективности рассеяния и экстинкции (отношение сечения процесса к видимой площади цилиндра) в этом случае вычисляются по формулам:

$$Q_{\text{scat},\parallel} = \frac{2}{k_h r} \left[ |b_{0\parallel}|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (|b_{n\parallel}|^2 + |a_{n\parallel}|^2) \right], \tag{1.7}$$

$$Q_{\text{ext},\parallel} = \frac{2}{k_h r} \text{Re} \left\{ b_{0\parallel} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} b_{n\parallel} \right\}. \tag{1.8}$$

Фактор эффективности фотопоглощения можно вычислить простым вычитанием (1.7) из (1.8).

Если же падающий свет поляризован перпендикулярно плоскости падения, то соответствующие коэффициенты разложения можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
a_{n\perp} &= -\frac{A_n V_n - i C_n D_n}{W_n V_n + i D_n^2}, \quad b_{n\perp} = -i \frac{C_n W_n + A_n D_n}{W_n V_n + i D_n^2}, \\
A_n &= i \xi [\xi J_n'(\eta) J_n(\xi) - \eta J_n(\eta) J_n'(\xi)].
\end{aligned} \tag{1.9}$$

Коэффициенты  $C_n$ ,  $D_n$ ,  $V_n$ ,  $W_n$ , входящие в (1.9) определены в (1.6).

Факторы эффективности рассеяния и экстинкции при этом случае вычисляются по формулам:

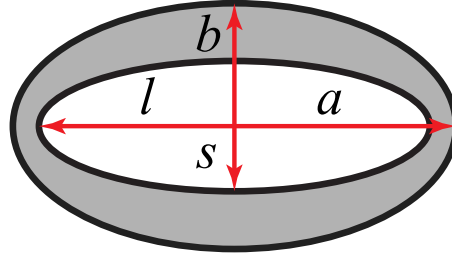


Рис. 1.1: Схематическое изображение конфокальной сфероидальной частицы.

$$Q_{\text{scat},\perp} = \frac{2}{k_{\text{h}}r} \left[ |a_{0\perp}|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (|a_{n\perp}|^2 + |b_{n\perp}|^2) \right], \quad (1.10)$$

$$Q_{\text{ext},\perp} = \frac{2}{k_{\text{h}}r} \text{Re} \left\{ a_{0\perp} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} a_{n\perp} \right\}. \quad (1.11)$$

Для вычисления фактора эффективности в случае неполяризованного света нужно взять среднее арифметическое от соответствующих факторов эффективности для ортогональных поляризаций:

$$Q_{\text{scat}} = \frac{1}{2} (Q_{\text{scat},\parallel} + Q_{\text{scat},\perp}), \quad Q_{\text{ext}} = \frac{1}{2} (Q_{\text{ext},\parallel} + Q_{\text{ext},\perp}). \quad (1.12)$$

Задача о рассеянии и поглощении электромагнитных волн сфероидальными частицами дополнительно делится еще на два принципиально различных случая: (1) вытянутый сфероид (образован вращением соответствующего эллипса вокруг большой оси) и (2) сплюснутый сфероид (образован вращением соответствующего эллипса вокруг малой оси). Факторы эффективности различных процессов в обоих случаях представляются в виде очень громоздких выражений и могут быть найдены в [36]. Однако, в случае малых наночастиц для описания процесса экстинкции электромагнитного излучения можно использовать дипольное приближение. Рассмотрим двухслойный конфокальный сфероид, с большой полуосью  $a$ , и малой полуосью  $b$ . Соответствующие размеры ядра —  $l$  и  $s$  (Рис. 1.1)

Геометрические параметры ядра и оболочки можно связать следующим образом:

$$l = a[1 - d^2]^{1/2}, \quad (1.13)$$

$$s = a[(b/a)^2 - d^2]^{1/2} \equiv [\gamma^2 - d^2]^{1/2}, \quad (1.14)$$

где  $d$  может принимать значения от 0 до  $\gamma$ , и  $\gamma = b/a$ . Диэлектрические константы ядра, оболочки в отношении к окружающей среде равны  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  соответственно.

Для геометрических параметров малых по сравнению с длиной волны падающего излучения ( $a, b \ll \lambda_0$ ) процесс рассеяния свет может быть представлен, как излучение диполя, расположенного в центре сфероида, с дипольным моментом

$$\mathbf{p}' = \alpha'_{\parallel} E'_{0z} \hat{\mathbf{z}}' + \alpha'_{\perp} (E'_{0x} \hat{\mathbf{x}}' + E'_{0y} \hat{\mathbf{y}}'), \quad (1.15)$$

где  $\hat{\mathbf{x}}', \hat{\mathbf{y}}'$ , и  $\hat{\mathbf{z}}'$  – единичные вектора вдоль выделенных направлений сфероида ( $z'$  направлена вдоль оси симметрии сфероида.  $E'_{0x}$ ,  $E'_{0y}$  и  $E'_{0z}$  – компоненты падающего поля.  $\alpha'_{\parallel}$  и  $\alpha'_{\perp}$  – могут быть представлены в виде [37]:

$$\alpha_{\perp, \parallel} = -\frac{2}{3} \frac{R_{\perp, \parallel} a^3 - \varepsilon_2 S_{\perp, \parallel} a^3}{\varepsilon_2 (S_{\perp, \parallel} a^3)(B_{\perp, \parallel} a^3) - (B_{\perp, \parallel} a^3)(B_{\perp, \parallel} a^3) + 2(R_{\perp, \parallel} a^3)/\gamma^2} a^3, \quad (1.16)$$

где

$$\begin{aligned} R_{\perp, \parallel} a^3 &= B_{\perp, \parallel} a^3 - A_{\perp, \parallel} a^3 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \frac{2}{(1 - d^2)^{1/2} (\gamma^2 - d^2)}, \\ S_{\perp, \parallel} a^3 &= R_{\perp, \parallel} a^3 - \frac{2}{\gamma^2}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Коэффициенты  $A_{\perp, \parallel}$  и  $B_{\perp, \parallel}$  вычисляются по разным формулам в зависимости от того, является ли сфероид вытянутым (полученным вращением вокруг большей оси) или сплюснутым (полученным вращением вокруг меньшей оси)

В случае вытянутого сфероида:

$$\begin{aligned} B_{\parallel} a^3 &= \frac{2}{1 - \gamma^2} \left[ \frac{1}{2(1 - \gamma^2)^{1/2}} \ln \frac{1 + (1 - \gamma^2)^{1/2}}{1 - (1 - \gamma^2)^{1/2}} - 1 \right], \\ A_{\parallel} a^3 &= \frac{2}{(1 - \gamma^2)^{3/2}} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \left(\frac{1 - \gamma^2}{1 - d^2}\right)^{1/2}}{1 - \left(\frac{1 - \gamma^2}{1 - d^2}\right)^{1/2}} - \left(\frac{1 - \gamma^2}{1 - d^2}\right)^{1/2} \right], \\ B_{\perp} a^3 &= \frac{1}{\gamma^2} - \frac{1}{(1 - \gamma^2)^{3/2}} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{1 + (1 - \gamma^2)^{1/2}}{1 - (1 - \gamma^2)^{1/2}} - (1 - \gamma^2)^{1/2} \right], \\ A_{\perp} a^3 &= \frac{1}{(\gamma^2 - d^2)(1 - d^2)^{1/2}} - \\ &\quad - \frac{1}{(1 - \gamma^2)^{3/2}} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \left(\frac{1 - \gamma^2}{1 - d^2}\right)^{1/2}}{1 - \left(\frac{1 - \gamma^2}{1 - d^2}\right)^{1/2}} - \left(\frac{1 - \gamma^2}{1 - d^2}\right)^{1/2} \right]. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Если же сфероид является сплюснутым, то:

$$\begin{aligned}
B_{\parallel} a^3 &= \frac{2}{\gamma^2 - 1} - \frac{2}{(\gamma^2 - 1)^{3/2}} \sin^{-1} \frac{(\gamma^2 - 1)^{1/2}}{\gamma}, \\
A_{\parallel} a^3 &= \frac{2}{(\gamma^2 - 1)(1 - d^2)^{1/2}} - \frac{2}{(\gamma^2 - 1)^{3/2}} \sin^{-1} \frac{(\gamma^2 - 1)^{1/2}}{(\gamma^2 - d^2)^{1/2}}, \\
B_{\perp} a^3 &= \frac{1}{\gamma^2} - \frac{1}{\gamma^2 - 1} + \frac{1}{(\gamma^2 - 1)^{3/2}} \sin^{-1} \frac{(\gamma^2 - 1)^{1/2}}{\gamma}, \\
A_{\perp} a^3 &= \frac{1}{(\gamma^2 - d^2)(1 - d^2)^{1/2}} - \frac{1}{(\gamma^2 - 1)(1 - d^2)^{1/2}} + \\
&+ \frac{1}{(\gamma^2 - 1)^{3/2}} \sin^{-1} \frac{(\gamma^2 - 1)^{1/2}}{(\gamma^2 - d^2)^{1/2}}.
\end{aligned} \tag{1.19}$$

С помощью выражений для  $\alpha'_{\perp\parallel}$  из оптической теоремы можно вычислить сечения экстинкции сфероида:

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{4\pi}{3} k_0 \Im m[\alpha'_{\parallel} + 2\alpha'_{\perp}] \tag{1.20}$$

### 1.1.3. Численные методы расчета оптических свойств наноструктур

На сегодняшний день существует немало численных методов решений уравнений Максвелла в присутствии различных наноструктур, с помощью которых можно определить спектральные свойства этих систем. В качестве примера можно привести: DDA – приближение дискретных диполей (discrete dipole approximation); MMP – метод множественных мультиполей (multiple multipole method); FDTD – метод конечных разностей во временной области (finite difference time domain method).

При использовании приближения дискретных полей (DDA) [38] исследуемый объект представляют в виде кубической решетки из большого числа точек, обладающих свойством поляризуемости. При этом не обязательно, чтобы узлы ячеек были заняты диполем. Таким образом, с помощью этого метода можно приближенно описывать системы произвольной формы и состава. Предполагается что каждый элемент обладает только дипольной поляризуемостью (поляризуемости более высоких порядков зануляются), явные выражения для которой подбираются так [38–40], чтобы точно описать диэлектрические свойства исследуемой системы. В результате воздействия на каждый



элемент поля, являющегося суммой падающего и полей от всех остальных диполей (они предполагаются монохроматическими), возникает дипольный момент. Путем нахождения всех дипольных моментов далее определяют различные оптические свойства системы, в том числе сечения экстинкции и поглощения. Этот метод является приближенным, но для металлических нанобъектов погрешность относительно точного результата обычно не превышает 10 %.

Для исследования спектральных характеристик систем с кусочно-однородными и изотропными оптическими свойствами часто применяется метод множественных мультиполей (ММП) [41–43]. Для таких объектов область, в которой вычисляются поля, можно разбить на подобласти с постоянными значениями  $\varepsilon$  и  $\mu$ . В любой из этих подобластей разность между обобщенными потенциалами истинного и внешнего возбуждающего поля раскладывается по базисным функциям (в основном по векторным сферическим гармоникам). Для определения коэффициентов разложения используются граничные условия на поверхностях раздела. Следует обратить внимание что в методе ММП дискретизируется только граница (поля в подобластях представляют собой аналитические решения), что уменьшает вычислительные затраты. Спектральные характеристики исследуемых объектов находятся путем решения задачи для нескольких значений частоты возбуждающего поля.

Упомянутые численные методы изначально разрабатывались для решения задач рассеяния и не очень хорошо описывают поля вблизи границ раздела. Более универсальным является метод конечных разностей во временной области (FDTD). Он успешно применяется к решению различных проблем в нанооптике и наноплазмонике [44–46]. Метод FDTD позволяет численно решать задачи электродинамики с использованием нестандартной дискретизации уравнений Максвелла во времени и пространстве. Он относится к общему классу сеточных методов решения дифференциальных уравнений. Уравнения Максвелла подвергаются дискретизации, используя центрально-разностную аппроксимацию по времени и пространственным координатам. Полученные конечно-разностные уравнения решаются программными или аппаратными методами в каждый момент временной сетки, причем, как правило, рассчитанные поля разделены во времени половиной шага дискретизации. Расчёт полей в ячейках сетки повторяется до тех пор, пока не будет получено решение поставленной задачи в исследуемом промежутке времени.

## Основная идея метода FDTD

В современных алгоритмах реализации метода FDTD используется явная конечно-разностная схема второго порядка точности, разработанная Йе [47] для решения уравнений Максвелла в пространстве и времени. Исходными являются уравнения Максвелла в дифференциальной форме:

$$\begin{cases} \text{rot} \mathbf{H}(x, y, z, t) = \frac{\varepsilon(x, y, z)}{c} \frac{\partial \mathbf{E}(x, y, z, t)}{\partial t} \\ \text{rot} \mathbf{E}(x, y, z, t) = -\frac{\mu(x, y, z)}{c} \frac{\partial \mathbf{H}(x, y, z, t)}{\partial t} \end{cases} \quad (1.21)$$

Здесь  $\varepsilon(x, y, z)$  и  $\mu(x, y, z)$  – диэлектрическая и магнитная проницаемости в точке  $(x, y, z)$ . Эти функции могут быть комплексными.

Оба уравнения (1.21) содержат пространственные и временные производные. Для решения системы (1.21) Йе предложил пространственную сетку для конечно-разностной аппроксимации, фрагмент которой показан на Рис. 1.22

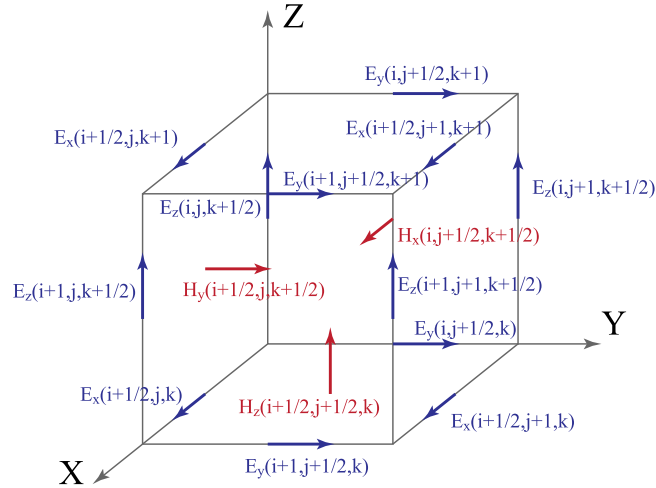


Рис. 1.2: Фрагмент сетки Йе (Yee).

Все компоненты  $(E_x, E_y, \dots, H_z)$  находятся в разных местах, т.е. разнесены в пространстве. Компоненты вектора  $\mathbf{E}$  находятся посередине ребер, компоненты  $\mathbf{H}$  – по центру граней. Все компоненты независимы друг от друга, т.е. каждой из них можно присвоить свои уникальные электрические (для  $\mathbf{E}$ ) и магнитные (для  $\mathbf{H}$ ) параметры. Пространственные координаты каждого вектора  $x$ ,  $y$  и  $z$  выражаются в номерах ячеек  $i$ ,  $j$  и  $k$  соответственно,  $t$  выражается в шагах  $n$  по времени:

$$x = i\Delta x, \quad y = j\Delta y, \quad z = k\Delta z, \quad t = n\Delta t, \quad (1.22)$$

где  $\Delta x, \Delta y, \Delta z$  – размеры пространственной ячейки, а  $\Delta t$  – шаг по времени.

Поля **E** и **H** вычисляются со сдвигом на полшага по времени. Обозначения, введенные выше, следующие:  $E_n$  – значение **E** на только что вычисленном шаге;  $E_{n+1}$  – значение **E** на вычисляемом сейчас шаге по времени.  $H_{n-1/2}$  – значение **H** на только что вычисленном шаге;  $H_{n+1/2}$  – значение поля на вычисляемом сейчас полушаге по времени. Из этих обозначений следует, что процедура вычислений начинается с  $H_{n+1/2}$ , так как в момент  $t = 0$  ( $n = 0$ ) установлены начальные условия по всему счетному объему: все значения полей **E** и **H** равны нулю. Это наиболее распространенный способ задания пространственной сетки. Можно, наоборот, считать, что пространственная сетка проходит через вектора **H**, а процедура счета начинается с поля **E**.

Применяя конечно-разностную аппроксимацию, можно преобразовать (1.21) в выражения для шагов  $n$  и  $n + 1$ . В результате получается 6 скалярных конечно-разностных уравнений:

$$\begin{aligned}
& \frac{E_z^n(i, j+1, k+1/2) - E_z^n(i, j, k+1/2)}{\Delta y} - \\
& - \frac{E_y^n(i, j+1/2, k+1) - E_y^n(i, j+1/2, k)}{\Delta z} = -\mu(i, j+1/2, k+1/2) \cdot \\
& \cdot \frac{H_x^{n+1/2}(i, j+1/2, k+1/2) - H_x^{n-1/2}(i, j+1/2, k+1/2)}{c\Delta t}, \tag{1.23}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{E_x^n(i+1/2, j, k+1) - E_x^n(i+1/2, j, k)}{\Delta z} - \\
& - \frac{E_z^n(i+1, j, k+1/2) - E_z^n(i, j, k+1/2)}{\Delta x} = -\mu(i+1/2, j, k+1/2) \cdot \\
& \cdot \frac{H_y^{n+1/2}(i+1/2, j, k+1/2) - H_y^{n-1/2}(i+1/2, j, k+1/2)}{c\Delta t}, \tag{1.24}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{E_y^n(i+1, j+1/2, k) - E_y^n(i, j+1/2, k)}{\Delta x} - \\
& - \frac{E_x^n(i+1/2, j+1, k) - E_x^n(i+1/2, j, k)}{\Delta y} = -\mu(i+1/2, j+1/2, k) \cdot \\
& \cdot \frac{H_z^{n+1/2}(i+1/2, j+1/2, k) - H_z^{n-1/2}(i+1/2, j+1/2, k)}{c\Delta t}, \tag{1.25}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{H_z^{n+1/2}(i+1/2, j+1/2, k) - H_z^{n+1/2}(i+1/2, j-1/2, k)}{\Delta y} - \\
& - \frac{H_y^{n+1/2}(i+1/2, j, k+1/2) - H_y^{n+1/2}(i+1/2, j, k-1/2)}{\Delta z} = \\
& = -\varepsilon(i+1/2, j, k) \frac{E_x^{n+1}(i+1/2, j, k) - E_x^n(i+1/2, j, k)}{c\Delta t}, \tag{1.26}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{H_x^{n+1/2}(i, j+1/2, k+1/2) - H_x^{n+1/2}(i, j+1/2, k-1/2)}{\Delta z} - \\
& - \frac{H_z^{n+1/2}(i+1/2, j+1/2, k) - H_z^{n+1/2}(i-1/2, j+1/2, k)}{\Delta x} = \\
& = -\varepsilon(i, j+1/2, k) \frac{E_y^{n+1}(i, j+1/2, k) - E_y^n(i, j+1/2, k)}{c\Delta t}, \tag{1.27}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{H_y^{n+1/2}(i+1/2, j, k+1/2) - H_y^{n+1/2}(i-1/2, j, k+1/2)}{\Delta x} - \\
& - \frac{H_x^{n+1/2}(i, j+1/2, k+1/2) - H_x^{n+1/2}(i, j-1/2, k+1/2)}{\Delta y} = \\
& = -\varepsilon(i, j, k+1/2) \frac{E_z^{n+1}(i, j, k+1/2) - E_z^n(i, j, k+1/2)}{c\Delta t}. \tag{1.28}
\end{aligned}$$

Значения  $\varepsilon$  и  $\mu$  задаются для каждого из векторов ячейки (см. (1.23)-(1.28)) и могут быть различными в разных направлениях. Таким образом

при необходимости можно задать анизотропные свойства материала.

Следует отметить, что явные конечно-разностные схемы требуют специальных условий для устойчивой работы. Для метода FDTD это означает, что должно выполняться условие Куранта-Фридрихса-Леви [48]:

$$\Delta t \leq \frac{1}{v \sqrt{1/\Delta x^2 + 1/\Delta y^2 + 1/\Delta z^2}}, \quad (1.29)$$

где  $v = c/\sqrt{\epsilon\mu}$  – максимальная скорость электромагнитных волн в счетном объеме.

Полученные в результате моделирования векторы **E** и **H** могут быть подвергнуты дополнительной обработке, причем обработка данных может происходить параллельно с расчетом поля в следующий момент времени.

### Достоинства и недостатки метода FDTD

Любая техника численного моделирования имеет свои сильные и слабые стороны, и метод FDTD не является исключением. К достоинствам метода можно отнести следующие:

- FDTD работает во временной области, и за один этап моделирования могут быть получены результаты в большом диапазоне частот, например, при использовании широкополосных импульсных источников. Это может быть очень полезным при решении задач, в которых не известны резонансные частоты, или в случае моделирования широкополосных сигналов.
- Последовательное с течением времени вычисление полей позволяет создавать анимированные изображения распространения волновых процессов в счетном объеме. Такие изображения могут быть очень полезны для понимания процессов установления поля в области исследуемой системы и позволяют удостовериться, что модель работает корректно.
- Метод позволяет задавать оптические свойства среды в каждой точке счетного объема и может быть легко приспособлен для моделирования не только широкого спектра металлов и диэлектриков, но и материалов с нелинейными свойствами.
- Метод FDTD возвращает сразу значения векторов **E** и **H**, знание которых необходимо для решения большинства задач, возникающих при

изучении электромагнитного взаимодействия, что очень удобно, так как промежуточное преобразование результатов моделирования становится ненужным.

Недостатками метода можно считать ряд факторов:

- Весь счетный объем должен быть разбит на ячейки сеткой  $\Delta x$ , величина шага дискретизации которой по пространству должна быть достаточно малой по сравнению с наименьшей длиной волны, используемой в конкретной задаче. Кроме того, эта величина определяет детализацию распределения материалов в пространстве. Поэтому может оказаться, что счетный объем должен быть разделен на очень большое число ячеек, что означает большие затраты памяти и большое время моделирования. В частности, оказывается сложным моделировать задачи, с длинными, тонкими пространственными структурами, например, поля проводников с током.
- При использовании метода FDTD поля вычисляются в каждой точке счетного объема. Если требуется найти поле на некотором отдалении от источника, это скорее всего будет означать, что счетный объем окажется чрезмерно большим. Существуют расширения метода для нахождения дальних полей, но они требуют постобработки.
- Счетный объем должен быть конечным, чтобы уместиться в памяти компьютера. В большинстве случаев это достигается с помощью задания искусственных граничных условий. Однако, их следует использовать с осторожностью, чтобы свести к минимуму вызываемые ими искажения. В настоящее время известно несколько эффективных граничных условий поглощения для алгоритма FDTD, позволяющих имитировать бесконечную счетную область. Но наиболее часто используется граничное условие идеально согласованного слоя (PML) [49].

Стоит еще раз отметить, что, несмотря на существование огромного числа методов вычислительной электродинамики (методы основаны как на численном решении уравнений максвелла в дифференциальной, так и в интегральной формах, а так же на более специфических подходах), алгоритм FDTD является наиболее распространенным и универсальным.

## Пакет программного обеспечения МЕЕР

В настоящей работе метод FDTD реализован с помощью пакета программного обеспечения МЕЕР (MIT Electromagnetic Equation Propagation) [50]. К важным особенностям данного пакета относятся:

- Открытый исходный код.
- Проведение расчетов в 1D, 2D и 3D случаях. Возможность использования цилиндрических координат, симметрий и пр.
- Совместимость с Unix-системами.
- Возможность реализации анизотропии материала, а так же дисперсии ( $\varepsilon(\omega)$  и  $\mu(\omega)$ ) и нелинейных эффектов.
- Возможность реализации на языках Scheme, C++, Python.

## 1.2. Экспериментальные исследования в области гибридных наноструктур и наноматериалов

### 1.2.1. Синтез и структура металлоорганических наночастиц сферической и вытянутой формы

Наиболее простые из рассматриваемых композитных металлоорганических наночастиц представляют из себя состоящие из нескольких слоев (2-х или 3-х) сферически симметричные системы (см. Рис. 1.3).

В качестве металла ядра (Рис. 1.3(а),(б)) или промежуточной оболочки (Рис. 1.3(в)) чаще всего рассматривается серебро (Ag) и золото (Au), реже – медь (Cu), алюминий (Al) и другие. Металлическое ядро (Рис. 1.3(а),(б)) может быть различного размера в зависимости от процедуры синтеза. Его радиус  $r_1$  варьируется от нескольких нанометров [51] до величин порядка 50 нм [52]. В качестве материала для внешней оболочки чаще всего рассматриваются J-агрегаты анионных цианиновых красителей: 3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichlorothiacyanine sodium salt (TC), 3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichlorooxacyanine triethyl-ammonium salt (OC), 1,1'-disulfopropyl-2,2'-cyanine triethylammonium salt (PIC) и другие. Структурные формулы этих красителей приведены на Рис. 1.4 Толщина внешней оболочки наночастиц ( $r_2 - r_1$  для двухслойных частиц и  $r_3 - r_2$  для трехслойных) составляет несколько нанометров (1 - 5 нм).

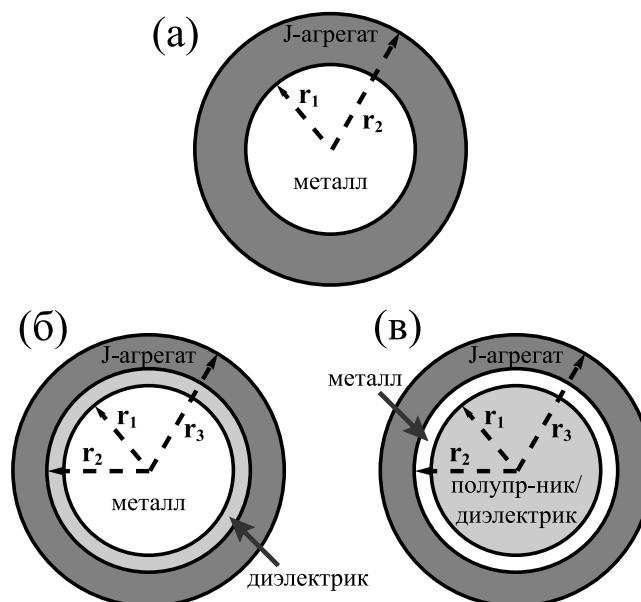


Рис. 1.3: Схематическое изображение структуры исследуемых сферически-симметричных частиц: (а) двухслойная система металл/J-агрегат; (б) трехслойная система с металлическим ядром и оболочкой, разделенными промежуточным пассивным слоем; (в) металлическая наноболочка, покрытая J-агрегатом красителя

Металлическое ядро и внешняя оболочка в трехслойных наночастицах (Рис. 1.3(б)) разделены монослоем с самоорганизующейся структурой, состоящим из N,N,N-trimethyl(11-mercaptoundecyl)ammonium chloride (ТМА). Структурная формула ТМА приведена на Рис. 1.5. Толщина такого монослоя ( $r_2 - r_1$  для трехслойных частиц) составляет несколько нанометров. Добавление этого пассивного диэлектрика, помимо всего прочего, способствует более эффективному процессу образования J-агрегата анионных цианиновых красителей на поверхности наночастиц.

### Синтез металлоорганических наночастиц методами коллоидной химии

Процесс синтеза гибридных наночастиц включает несколько этапов. На первом этапе стандартным методом коллоидной химии осуществляется синтез наночастиц благородных металлов Ag или Au (см. [51]). Так, например, получение серебряных наночастиц было основано на восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$  из водного раствора (30 мл), содержащего 1.5 мМоля  $\text{NaBH}_4$ , с добавлением в него 1 мМоля  $\text{AgNO}_3$  в растворе (10 мл). При этом в растворе образуются наночастицы серебра, а сам раствор окрашивается в желтый цвет. Для получения золотых наночастиц применяется аналогичная методика. Вместо  $\text{AgNO}_3$  берется раствор  $\text{NaAuCl}_4$  той же концентрации и в том же объеме. Индикацией образования золотых частиц при этом является окрашивание



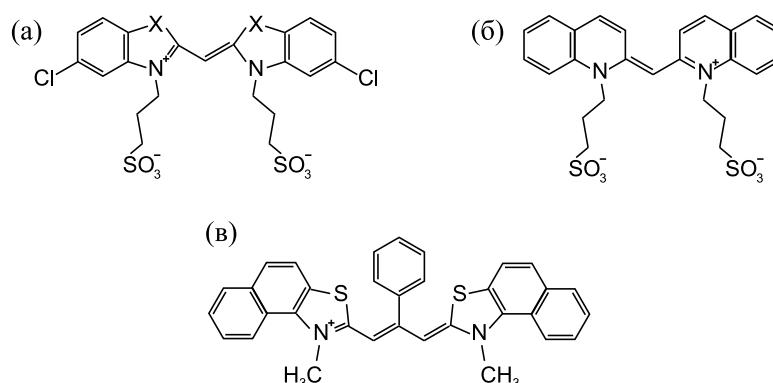


Рис. 1.4: Структурные формулы молекул рассматриваемых цианиновых красителей: (а) TC (X = S) – 3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichlorothiacyanine sodium salt, OC (X = O) – 3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichlorooxacyanine triethylammonium salt; (б) PIC – 1,1'-disulfopropyl-2,2'-cyanine triethylammonium salt; (в) NK2567 – 2,2'-dimethyl-8phenyl-5,6,5',6'-dibenzothiacarbocyanine chloride.

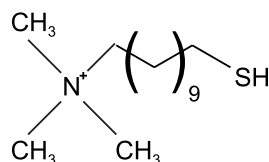


Рис. 1.5: Структурные формулы молекул ТМА (N,N,N-trimethyl(11-mercaptopoundecyl)ammonium chloride).

раствора в винно-красный цвет.

Для получения двухкомпонентных частиц металл/J-агрегат (Рис. 1.3(а)) в полученный коллоидный раствор добавляется водный раствор одного из органических красителей (Рис. 1.4), содержащий 1 мМоль KCl. Концентрации коллоидного раствора и раствора красителя при этом должны составлять соответственно 0.15 мМоля и  $10^{-5}$  Моля.

Процесс синтеза трехслойных металлоорганических наночастиц (Рис. 1.3(б)) более сложный [53, 54]. В качестве примера рассмотрим синтез систем Ag/ТМА/J-агрегат. Сначала по методике описанной в [55] готовится суспензия серебряных наночастиц, покрытых олеиламином. К 5 мл получающегося раствора (черного цвета) добавляют 0.5 мл раствора метанола, содержащего 4 мг ТМА. После центрифугирования получающейся мутной взвеси, удаления излишков ТМА и олеиламина и промывки получают частицы Ag/ТМА, которые затем растворяются в 200 мл дистиллированной воды. В конце концов коллоидный раствор частиц Ag/ТМА смешивается в пропорции 4:1 с 50 мкМолярным раствором цианинового красителя для получения трехкомпонентных систем Ag/ТМА/J-агрегат.

Частицы более сложной формы синтезируются различными способами из

сферически-симметричных систем или нанопроволок. Например, золотые наностержни (nanorod), можно получить восстановлением водного раствора  $\text{HAuCl}_4$  боргидридом натрия по методике [56]. Для покрытия частиц органического слоя ТМА используется уже описанная методика [53]. Таким образом получают наночастицы типа  $\text{Au}/\text{TMA}$ , состоящие из золотого ядра и покрытые стабилизирующей оболочкой из поверхностно-активного соединения. Для получения трехкомпонентных наноразмерных систем  $\text{Au}/\text{TMA}/\text{J}$ -агрегат водный раствор цианинового красителя добавляют к гидрозоллю наночастиц  $\text{Au}/\text{TMA}$ , на поверхности которых происходит образование слоя J-агрегата анионного красителя [53].

**Методы изучения структуры, формы и размеров частиц: Дифракция быстрых электронов, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ), сканирующая атомно-силовая (AFM) и оптическая (SNOM) микроскопия ближнего поля**

В силу малости размеров исследуемых систем для визуализации и исследования их морфологии и геометрических параметров необходимо использовать устройства, обладающие высокой разрешающей способностью. Такими устройствами являются просвечивающие электронные микроскопы (ТЕМ), основанные на взаимодействии пучка электронов с образцом [57]; атомно-силовые микроскопы (AFM), в которых исследуемые объекты сканируются с помощью зонда (кантилевера), силы взаимодействия которого с образцом позволяют определить расстояние между ними [58]; оптические микроскопы ближнего поля (SNOM/NSOM), регистрирующих помимо обычного распространяющегося оптического излучения еще и эванесцентные электромагнитные поля вблизи объекта исследования, за счет чего повышается разрешающая способность [59].

В работе, сделанной совместно с сотрудниками отдела люминесценции ФИАН [60] для определения формы и размеров синтезированных частиц они были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA. В результате были получены изображения металлических ядер наночастиц  $\text{Ag}/\text{TC}$  и  $\text{Au}/\text{TC}$ , по которым были построены диаграммы, определяющие функции распределения частиц по размерам (см. Рис. 1.6). Как видно из Рис. 1.6 форма наночастиц близка к сферической, а средний диаметр их ядер в проведенных экспериментах составляет 7 нм для частиц  $\text{Ag}/\text{J}$ -агрегат и 4 нм для частиц  $\text{Au}/\text{J}$ -агрегат соответственно. По-

сколькx толщина монослоя используемых красителей приблизительно 1 нм, то средние диаметры композитных наночастиц, Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат, оказываются 8 нм и 5 нм соответственно.

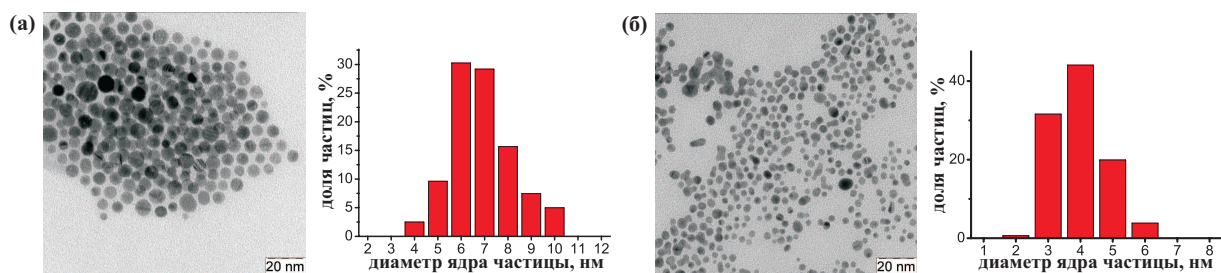


Рис. 1.6: Изображения композитных металлоорганических наночастиц с серебряным (а) и золотым (б) ядрами, полученные сотрудниками отдела люминесценции ФИАН в совместной работе [60] с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ) и построенные по ним гистограммы, задающие функции распределения частиц по размерам.

Для того, чтобы правильно описать оптические свойства металлов, используемых при синтезе композитной системы, необходимо определить структуру их кристаллической решетки. Это можно осуществить с помощью методов рентгеноструктурного анализа [61] и дифракции быстрых электронов [62].

В работе [60] с целью определения структуры кристаллической решетки ядра синтезированных гибридных наночастиц были проведены исследования дифракции на них электронов при энергии 1 кэВ. Данные по дифракции электронов указывают на то, что упаковка атомов в наночастицах Ag/ТС и Au/ТС соответствует стандартной кристаллической решетке серебра и золота – кубической гранецентрированной. Это дает основания считать, что структуры серебряного или золотого ядер композитных наночастиц являются такими же, как и у соответствующего серебряного или золотого "объемного" образца.

### 1.2.2. Исследование спектров поглощения, люминесценции и рассеяния света наночастицами

Спектры поглощения гибридных и чисто металлических наночастиц серебра и золота в коллоидных растворах, а также молекулярных J-агрегатов органических красителей можно исследовать с помощью различных спектрометрических техник и устройств. Например, в работе [60] такие спектры были получены с помощью спектрометра SPECORD M40. Соответствующие результаты измерений для гибридных наночастиц Ag/ТС и Au/ТС приведены

на Рис. 1.7. Для сравнения на этих же рисунках приведены спектры поглощения чистых наночастиц серебра и золота в коллоидных растворах. Рис. 1.8 демонстрирует взаимное расположение пиков поглощения чистых серебряных и золотых наночастиц, обусловленных плазмонным резонансом, и пика фотопоглощения органического красителя (ТС), связанного с возбуждением молекулярных J-агрегатов. Следует отметить, что в спектре поглощения J-агрегата на этом рисунке присутствуют искажения, обусловленные поглощением димеров и мономеров красителя в растворе.

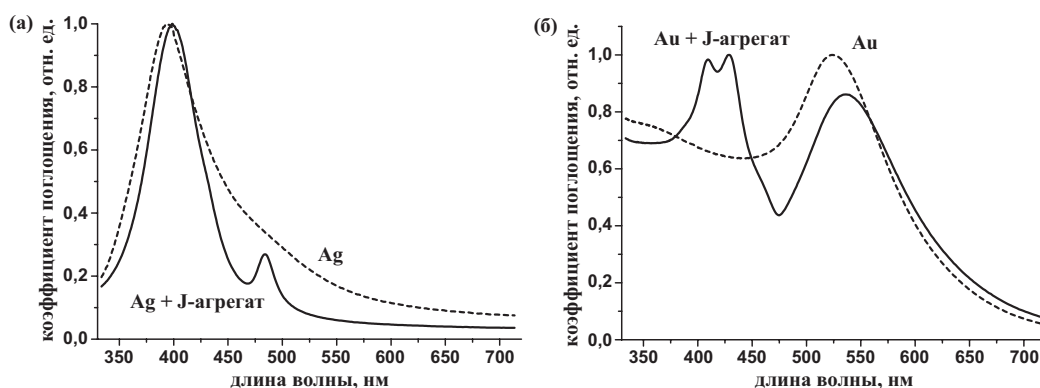


Рис. 1.7: Спектры поглощения света гибридными металлоорганическими наночастицами Ag/ТС и Au/ТС (сплошные кривые), а также наночастиц серебра и золота (штриховые кривые) в водном растворе. Данные получены сотрудниками отдела люминесценции ФИАН и опубликованы в совместной работе [60].

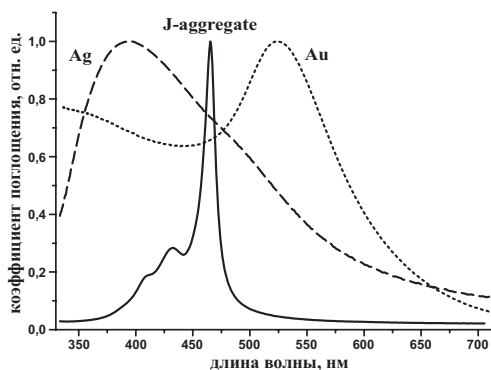


Рис. 1.8: Спектры фотопоглощения молекулярного J-агрегата цианинового красителя (ТС) и наночастиц серебра и золота в водном растворе. Данные получены сотрудниками отдела люминесценции ФИАН и опубликованы в совместной работе [60].

Следует обратить внимание на то, что факт образования композитных наночастиц серебра и золота, покрытых слоем J-агрегата, специально контролировался в работе с использованием спектральных методов. Критерием этого служит то обстоятельство, что спектральное распределение интенсивности и положения пиков поглощения на шкале длин волн для гибридных

наночастиц существенным образом отличается от спектра, который являлся бы простой суммой отдельных спектров поглощения чисто металлических наночастиц и органического цианинового красителя (ТС).

### **1.3. Гибридные металлоорганические наносистемы и металлические наноболочки**

#### **1.3.1. Свойства металлических наночастиц. Локализованные поверхностные плазмоны**

Известно, что коллоидные растворы золотых наночастиц обладают темно-красным цветом. Это объясняется возбуждением поверхностных плазмонов в таких частицах. Явление поверхностный плазмонного резонанса возникает из-за согласованного движения электронов проводимости, взаимодействующих с электромагнитным полем [31, 63, 64]. В классическом рассмотрении смещение электронной плотности относительно ионного остова сферической наночастицы определяется электрическим полем падающего света. Как результат, с другой стороны частицы возникает нескомпенсированный положительный заряд, который обеспечивает возвращающую силу. В наиболее простом случае возникают синфазные дипольные колебания всех электронов. Цвет коллоидного раствора объясняется высоким значением поглощения при совпадении частот электромагнитного поля и колебаний электронов.

Частота и ширина пика поглощения при этом зависит от размера частиц, их формы, а также диэлектрических функций металла и окружающей среды. Частицы благородных металлов, таких как золото, серебро и медь, обладают сильными плазмонными резонансами в видимой области, тогда как большинство других переходных металлов – широкими и слабыми пиками в ультрафиолетовой части спектра [65]. Эта разница обусловлена сильной связью между возбуждением плазмонов и межзонными переходами. К тому же электроны проводимости в благородных металлах слабо взаимодействуют с ионной решеткой, элементы которой по сути являются только центрами рассеяния [66]. Это приводит к тому, что благородные металлы поляризуются гораздо сильнее, из-за чего плазмонные резонансы смещаются в красную область спектра и сужаются.

Если металлическая частица обладает вытянутой формой (наностержни), то плазмонный пик разделяется на два. Чем больше отличаются по величине

геометрические параметры одной частицы, тем больше расстояние между этими пиками. При этом пик, смещающийся в область больших частот, соответствует колебаниям электронов перпендикулярно длинной оси наностержня, а второй пик (смещенный в красную область спектра) – колебаниям вдоль длинной оси.

### **1.3.2. Металлические наноболочки с диэлектрическим ядром**

Наноболочки – это сферические наночастицы, состоящие из диэлектрического (например, кремниевого) ядра и тонкой металлической оболочки, обычно изготавливаемой из золота. Золотые наноболочки обладают свойствами коллоидного золота (поглощение света), но также демонстрируют оптические резонансы, частоты которых определяются относительными размерами ядра и толщиной оболочки. Эти наночастицы уникальны тем, что соединяют в себе много свойств идеальных модельных частиц. Золотые наноболочки имеют высокие коэффициенты оптического поглощения и рассеяния, что делает их очень подходящими кандидатами на роль контрастных веществ для визуализации внутренних органов в медицине.

#### **Спектральные характеристики. Варьирование частот плазмонных резонансов в видимой области спектра**

Для золотых наноболочек положение пика поглощения можно перестраивать в диапазоне от 600 нм до более чем 1000 нм. Этот диапазон включает "окно пропускания" биологических тканей, от 700 до 900 нм, в котором они наиболее прозрачны для света. В ближнем ИК диапазоне эффективная глубина проникновения излучения изменяется от нескольких миллиметров до сантиметров, в зависимости от типа ткани. У меньших наноболочек поглощение доминирует над рассеянием, а в наноболочках больших размеров преобладает рассеяние, что можно использовать в зависимости от поставленной задачи. Можно создать наноболочки, обладающие высоким коэффициентом рассеяния в заданном спектральном диапазоне, что необходимо для визуализации в медицине, а наночастицы с высоким коэффициентом поглощения позволяют реализовать фототермическую терапию.

#### **Применения в медицине и биологии**

Спайка тканей:

Нанооболочки могут быть использованы для быстрого заживления рваных ран в кабинетах неотложной помощи. Изучается их применение в качестве экзогенных поглотителей излучения ближнего ИК диапазона для спайки глубоких тканевых ранений. Вещество на основе нанооболочек (с добавлением коровьего сывороточного альбумина) наносится на разрезы всей толщи ткани, после чего эти разрезы облучаются лазерным излучением ближнего ИК диапазона на протяжении нескольких минут, чтобы инициировать процесс спайки. Результат заживления ткани при этом лучше, чем после наложения швов.

**Фототермическая терапия:**

Данная терапия применяется в живых организмах: поглощённое излучение превращается в тепло и разрушает клетки опухоли. Нанооболочки с пиками поглощения в ближнем ИК диапазоне спектра (800 нм) скапливаются в области опухоли при помощи пассивного либо активного механизма. Резонанс поглощения на длине волны 800 нм попадает в ближнее ИК "окно пропускания" биологических тканей, в котором их собственное поглощение минимально, что даёт возможность получить оптимальную глубину проникновения света. Когда опухоль облучается светом ближнего ИК диапазона, интенсивно поглощаемым нанооболочками вследствие плазмонного резонанса, поглощённая энергия эффективно преобразуется в тепло, и клетки новообразования претерпевают термическое разрушение.

### **1.3.3. Молекулярные J-агрегаты цианиновых красителей**

#### **Определение и основные свойства**

Молекулярные J-агрегаты – это нанокластеры нековалентно связанных органических молекул красителя, в которых благодаря трансляционному порядку электронные возбуждения отдельных молекул обобществляются, образуя френкелевские экситонные состояния [67].

Наиболее склонными к образованию полимолекулярных агрегатов являются полиметиновые (цианиновые) красители. Они также отличаются особо эффективным поглощением света. Наиболее широко используемые красители такого типа можно описать структурной формулой:

Здесь вместо Z может быть O, S, Se, NR, -CH=CH- и др. R, R<sub>1</sub>-R<sub>x</sub> – различные заместители; n может принимать значения от 0 до 7, X<sup>±</sup> – противоион [69, 70].

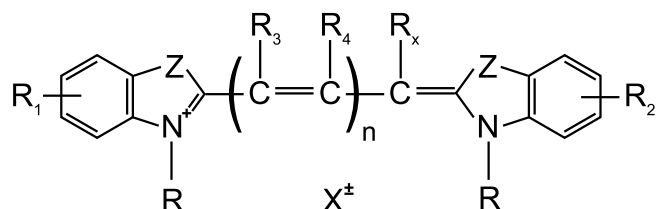


Рис. 1.9: Структурная формула амидиевого иона (рисунок взят из [68]).

Жесткая планарная структура хромофорной части молекул и смена знака  $\pi$ -зарядов вдоль полиметиновой цепи красителя обуславливают склонность полиметиновых красителей к J-агрегации [70]. Их соединения прекрасно поглощают свет в видимой и инфракрасной областях спектра из-за чередования знаков  $\pi$ -зарядов вдоль хромофорной цепи и их изменения на противоположные при возбуждении внешним излучением. При этом коэффициенты молярной экстинкции могут достигать значений  $E = 2 - 3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [70]. Кроме того, из-за чередования знаков зарядов красители хорошо адсорбируются на поверхности ионных кристаллов [70].

В основном молекулы цианиновых красителей почти плоские с углами между плоскостями гетероциклов меньшими  $15^\circ$ . Это способствует образованию узких селективных полос поглощения. Также из-за этого цианины склонны к агрегации типа плоскость-плоскость со сдвигом молекул относительно друг друга для оптимального  $\pi$ - $\pi$ -зарядового взаимодействия противоположно заряженных метиновых групп соседних молекул.

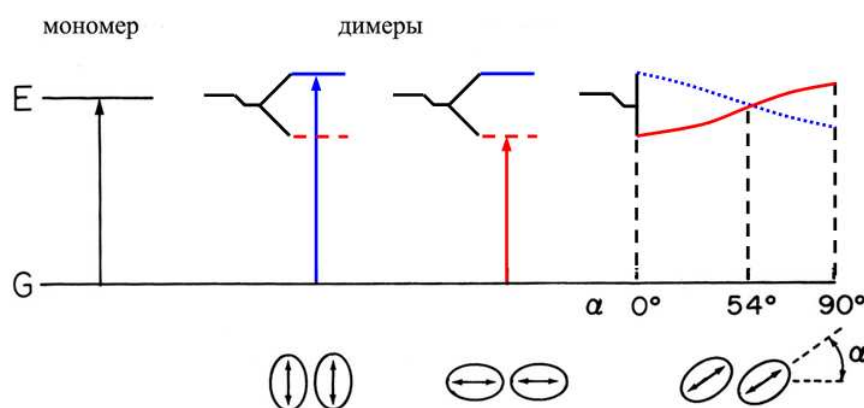


Рис. 1.10: Диаграмма энергетических уровней мономера красителя и его димеров в зависимости от угла между направлением диполей переходов и осью агрегата. G - основное состояние, E - возбужденные состояния (рисунок взят из [68]).

Определяющим структурным параметром для спектральных свойств агрегатов является угол упаковки молекул в них [69, 70]. Элементарным аг-



регатом, очевидно, является димер D. Его максимум поглощения сдвинут относительно максимума поглощения мономера M в сторону коротких волн. Для случая такого простейшего агрегата взаимодействия молекул и его результат рассматриваются в модели МакРея-Каша [71, 72]. На Рис. (1.3.3.) схематически изображены основное энергетическое состояние (G) и расщепленное за счет межмолекулярного взаимодействия возбужденное состояние (E). Вероятность электронного перехода зависит от угла  $\alpha$  между диполями и осью агрегата (осью, связывающей центры молекул в агрегате). Когда угол  $\alpha = 90^\circ$ , наиболее вероятен спектральный переход в верхнее возбужденное состояние, а переход на нижнее состояние является запрещенным. Для  $\alpha = 90^\circ$  вероятность перехода в нижнее возбужденное состояние превалирует (полосы поглощения димера сдвигаются в сторону длинных волн). В общем случае вероятность перехода в верхнее возбужденное состояние выше при  $\alpha > 54^\circ$ , в остальных случаях ( $\alpha < 54^\circ$ ) более вероятен переход в нижнее возбужденное состояние.

Аналогично рассматривается модель J-агрегатов. В этом случае несколько молекул красителя располагаются как карты в сдвинутой колоде или ступеньки на лестнице. Угол сдвига молекул определяет спектральное положение максимума поглощения агрегата [68]. J-агрегатам при этом соответствуют углы  $\alpha = 30^\circ$  и  $\alpha = 19^\circ$ . Структура, соответствующая второму случаю, называется структурой "кирпичной кладки" и является наиболее обоснованной в настоящее время [73].

### **"Блочный" метод формирования J-агрегатов**

Как уже было отмечено элементарными агрегатами красителей являются димеры. Их образуют цианины с различной длиной полиметиновой цепи ( $n = 0-3$  в формуле на Рис. 1.3.3.). J-агрегаты образуются при повышении концентрации красителей и при понижении температуры из димеров в соответствии с так называемым "блочным" механизмом формирования. В работе [67] показано, что J-агрегат состоит из двух димеров или четырех молекул. На Рис. 1.3.3. приведены возможные структуры J-агрегатов, образующихся из двух димеров. Структуре (a) соответствует упаковка типа "распущенной колоды карт"; структуре (b) – типа "стремянки"; структуре (c) – наиболее вероятная упаковка типа "кирпичной кладки". Во всех случаях образование J-агрегатов из димеров связано со сдвигом молекул в димерах друг относительно друга.

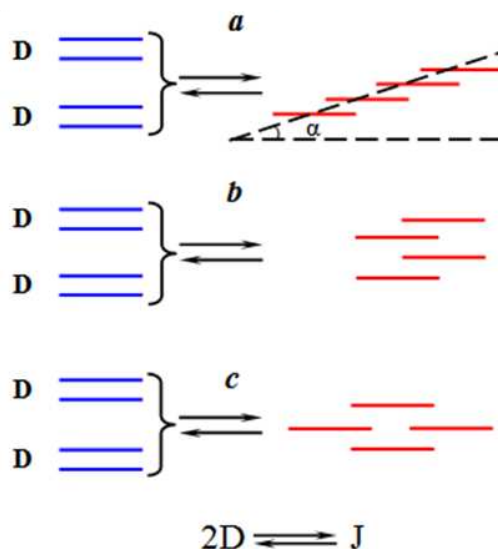


Рис. 1.11: Схемы образования J-агрегатов из димеров: J-агрегат типа "распущенной колоды карт" (а), типа "стрелянки" (b), типа "кирпичной кладки" (с) (рисунок взят из [68]).

#### 1.3.4. Металлоорганические наносистемы различной формы и размеров

До недавнего времени эффекты взаимодействия френкелевских экситонов с поверхностными плазмонами исследовались в основном в гибридных металлоорганических наноструктурах с планарной геометрией, например, в тонких металлических пленках, покрытых молекулярными J-агрегатами и в органических полупроводниках (цианиновых красителей, внедренных в полимерную матрицу), нанесенных на металлическую пленку [74–77]. В этом случае электромагнитная связь экситонов Френкеля осуществляется с плазмонами, распространяющимися вдоль плоской поверхности раздела металл/диэлектрик или металл/полупроводник.

Авторами статьи [51] была продемонстрирована J-агрегация цианинового красителя на сферической поверхности наночастиц благородного металла в водном растворе. Аналогичные наночастицы металл/J-агрегат были затем синтезированы и экспериментально исследованы в работах [52, 60, 78–84].

Объяснение основных закономерностей в спектрах поглощения серебряных и золотых наночастиц малого радиуса ( $r \lesssim 10$  нм), покрытых J-агрегатами цианинового красителя ТС (3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichlorothiacyanine sodium salt), было дано в работах [60, 81–83, 85] в рамках квазистатического приближения с использованием аналитической модели для дипольной поляризуемости двух концентрических сфер. Детальные расчеты и анализ оптических

свойств двухслойных наночастиц металл/J-агрегат в широкой области геометрических параметров и диэлектрических констант составляющих частицу материалов проведены в [86] на основе обобщенной теории Ми. Там же было дано объяснение эффектов связи френкелевских экситонов J-агрегатной оболочки с дипольными и мультипольными плазмонами, локализованными в ядре частицы.

В ряде работ были синтезированы трехслойные наноструктуры сферической [53, 54], стержнеобразной [87, 88] и гантелеобразной [89] формы, состоящие из золотого или серебряного ядра, внешней J-агрегатной оболочки красителя и промежуточного пассивного слоя между ними. Интерес к изучению такого рода трехслойных наноструктур связан с тем, что наличие в них промежуточного диэлектрического слоя дает дополнительную возможность существенно влиять на характер и величину электромагнитной связи J-агрегатной оболочки с ее металлическим ядром. Соответственно, по сравнению с двухслойными наночастицами металл/J-агрегат появляется еще одна возможность управлять плазмон-экситонным взаимодействием в металлоорганических наносистемах и, как следствие, значительно влиять на их оптические свойства, в том числе на эффективность и спектральное распределение интенсивности поглощения и рассеяния света. Это важно для фундаментальных исследований влияния молекулярных J-агрегатов на спектроскопические свойства гибридных наночастиц и наноматериалов [90, 91] и может найти применение в области органической оптоэлектроники и нанофотоники [92, 93], в том числе при разработке фотовольтаических элементов на основе плазмонных эффектов [94]. Более того, в отличие от двухкомпонентных наночастиц металл/J-агрегат трехкомпонентные наночастицы с промежуточным пассивным слоем между металлическим ядром и внешней J-агрегатной оболочкой не только эффективно поглощают или рассеивают свет, но и способны фотолюминесцировать в видимом диапазоне спектра [54]. Это представляет интерес для приложений к работам в области органических светодиодов, функционирующих на основе плазмонных явлений [95, 96].

Также в [90] были синтезированы трехкомпонентные наночастицы  $\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{J-агрегат}$ . Они созданы на основе металлических наноболочек ( $\text{SiO}_2/\text{Au}$ ) при покрытии их внешним слоем молекулярных J-агрегатов цианиновых красителей. Изучению структуры и оптических свойств двухкомпонентных нанооболочек, состоящих из диэлектрического ядра и слоя бла-

городного металла посвящено много работ (см. [97–101] и приведенные там ссылки). Регулируемость плазмонных резонансных частот в таких системах делает их привлекательными для эффективного преобразования солнечной энергии [102] и ряда медицинских приложений.

## Глава 2. Эффекты плазмон-экситонного взаимодействия и размерные явления в процессах поглощения и рассеяния света двухкомпонентными наночастицами металл/J-агрегат

В данной главе представлены результаты диссертации, посвященные исследованию эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в поглощении и рассеянии света гибридными наночастицами, состоящими из металлического ядра и J-агрегатной оболочки органического красителя. Все расчеты спектральных характеристик частиц проведены здесь в рамках обобщенной теории Ми для двух концентрических сфер в широком диапазоне длин волн и геометрических параметров системы для различных материалов ядра (Ag, Au, Cu, Al) и оболочки цианинового красителя (ТС, ОС и PIC). Будут определены собственные частоты гибридных мод системы и интенсивности пиков фотопоглощения и изучены их зависимости от силы осциллятора перехода в J-полосе красителя, радиуса ядра и толщины оболочки. Значительное внимание будет уделено изучению качественно различного характера влияния эффектов взаимодействия френкелевского экситона с дипольными и мультипольными плазмонами на оптические свойства металлоорганических композитных наночастиц. Будет показано, что при варьировании размеров и оптических констант материалов частицы изменяется общее количество спектральных пиков и происходит существенное перераспределение их интенсивностей в максимумах. На этой основе будут найдены области доминирования процессов поглощения и рассеяния света в спектрах экстинкции.

## 2.1. Вводные замечания

В последние годы заметно активизировались исследования оптических свойств разнообразных композитных наноструктур металл/диэлектрик и металл/полупроводник [18]. Оптические свойства чисто металлических наночастиц хорошо известны. Гибридные металлосодержащие наночастицы обладают рядом уникальных особенностей. Интересный пример гибридных наночастиц – металлические наноболочки, состоящие из диэлектрического ядра (например,  $\text{SiO}_2$ ), покрытого тонким слоем благородного металла [97]. Оптические свойства таких наночастиц были исследованы в ряде работ (см., например, [103, 104]). Было показано, что варьирование отношения толщины оболочки к полному радиусу частицы дает возможность эффективно изменять частоты плазмонных мод наноболочки в широком спектральном диапазоне между ИК- и УФ-областями.

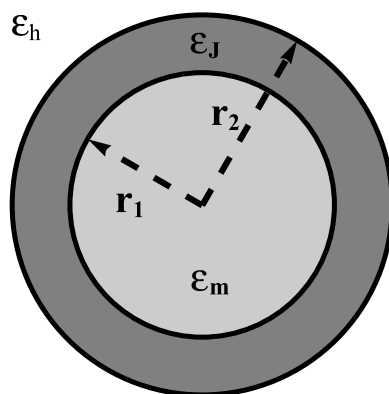


Рис. 2.1: Схематическое изображение частицы, состоящей из металлического ядра,  $\epsilon_m$ , и J-агрегатной оболочки,  $\epsilon_J$ , окруженной средой с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_h$ .

Авторы работы [51] продемонстрировали возможность образования J-агрегатов цианиновых красителей на сферической поверхности наночастиц благородных металлов (Ag, Au) в водном растворе. Это открыло возможность изучения эффектов взаимодействия электромагнитной связи органической оболочки наночастицы с ее металлическим ядром и, следовательно, исследования влияния плазмон-экситонного взаимодействия на оптические свойства наночастиц металл/J-агрегат. Экспериментальные исследования структуры и спектроскопических свойств гибридных наночастиц диаметром  $\sim 10$  нм, состоящих из металлического ядра (Ag или Au), покрытого монослоем J-агрегатов цианинового красителя ТС толщиной  $\sim 1$  нм, проводились далее в работах [60, 78–83]. Теоретическое описание полученных спектров поглощения

серебряных и золотых наночастиц, покрытых J-агрегатами ТС-красителя в водном растворе, было дано в [60, 81–83] с использованием квазистатического приближения и простой модели для дипольной поляризуемости двух концентрических сфер. Такой подход оправдан лишь для частиц очень малого размера  $r \lesssim 10$  нм.

## 2.2. Основные формулы для расчета сечений поглощения и рассеяния света двухслойными частицами

### 2.2.1. Исходные выражения для коэффициентов мультипольного разложения. Вклады ТМ и ТЕ мод

Приведем здесь точные выражения для сечений поглощения и рассеяния света двухкомпонентной сферической наночастицей, применимые при произвольном соотношении между длиной световой волны и ее полным радиусом. Схематический вид гибридной частицы, состоящей из ядра радиусом  $r_1$  и оболочки толщиной  $l = r_2 - r_1$ , окруженной пассивной средой с диэлектрической и магнитной проницаемостями  $\varepsilon_h(\omega)$  и  $\mu_h = 1$ , соответственно, изображен на Рис. 2.1. Материалы, из которых состоят концентрические сферические слои, предполагаются однородными и изотропными с комплексными частотно-зависящими диэлектрическими функциями  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  и магнитными проницаемостями  $\mu_1 = \mu_2 = 1$ . На частицу падает линейно-поляризованная плоская монохроматическая волна  $\propto \exp(-i\omega t + ik_h z)$ . Падающая волна частично рассеивается и поглощается частицей.

Общие выражения для сечений поглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , и рассеяния,  $\sigma_{\text{scat}}$ , света многослойной сферической частицей, а также для полного сечения экстинкции,  $\sigma_{\text{ext}}$ , могут быть представлены, как и в случае однородной сферы [31] в виде сумм (1.1)–(1.3).

В случае двухслойных сферических наночастиц "ядро-оболочка" (см. Рис. 2.1) был воспроизведен вывод общих выражений для комплексных коэффициентов разложения  $a_n$  и  $b_n$  рассеянного электромагнитного поля в рамках теоретического подхода, разработанного в [32, 33, 105, 106], с использованием граничных условий для полей при  $r = r_1$  и  $r = r_2$ . Окончательные выражения для  $a_n$  и  $b_n$  удобно представить в виде

$$a_n = \frac{X_n^{(a)}}{Y_n^{(a)}}, \quad b_n = \frac{X_n^{(b)}}{Y_n^{(b)}}, \quad (2.1)$$

где функции  $X_n^{(a)}$ ,  $Y_n^{(a)}$  и  $X_n^{(b)}$ ,  $Y_n^{(b)}$  в компактном виде могут быть выражены через детерминанты. Явные выражения для функций  $X_n^{(a)}$  и  $Y_n^{(a)}$ , определяющих вклад ТЕ-моды  $n$ -порядка, имеют вид [86]

$$X_n^{(a)} = \begin{vmatrix} j_n(k_1 r_1) & j_n(k_2 r_1) & y_n(k_2 r_1) & 0 \\ u'_n(k_1 r_1) & u'_n(k_2 r_1) & v'_n(k_2 r_1) & 0 \\ 0 & j_n(k_2 r_2) & y_n(k_2 r_2) & j_n(k_h r_2) \\ 0 & u'_n(k_2 r_2) & v'_n(k_2 r_2) & u'_n(k_h r_2) \end{vmatrix}, \quad (2.2)$$

$$Y_n^{(a)} = \begin{vmatrix} j_n(k_1 r_1) & j_n(k_2 r_1) & y_n(k_2 r_1) & 0 \\ u'_n(k_1 r_1) & u'_n(k_2 r_1) & v'_n(k_2 r_1) & 0 \\ 0 & j_n(k_2 r_2) & y_n(k_2 r_2) & h_n^{(1)}(k_h r_2) \\ 0 & u'_n(k_2 r_2) & v'_n(k_2 r_2) & w'_n(k_h r_2) \end{vmatrix}. \quad (2.3)$$

Здесь  $k_1 = \omega\sqrt{\varepsilon_1}/c$  и  $k_2 = \omega\sqrt{\varepsilon_2}/c$  – величины волновых векторов света в ядре и оболочке;  $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon_m(\omega)$  и  $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_j(\omega)$  – значения комплексных диэлектрических проницаемостей металлического ядра и органической оболочки для частоты падающего света;  $r_1$  – радиус ядра, а  $r_2$  – внешний радиус частицы.  $j_n(z)$ ,  $y_n(z)$ , и  $h_n^{(1)}(z)$  – сферические функции Бесселя, Неймана и Ганкеля, а  $u_n(z) = zj_n(z)$ ,  $v_n(z) = zy_n(z)$ , и  $w_n(z) = zh_n^{(1)}(z)$  – сферические функции Риккати-Бесселя, Риккати-Неймана и Риккати-Ганкеля, соответственно. Штрих обозначает дифференцирование функции по ее аргументу.

Аналогично, окончательные выражения для функций  $X_n^{(b)}$  и  $Y_n^{(b)}$ , определяющих вклад ТМ-мод, могут быть представлены в виде [86]

$$X_n^{(b)} = \begin{vmatrix} j_n(k_1 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} j_n(k_2 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} y_n(k_2 r_1) & 0 \\ u'_n(k_1 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} u'_n(k_2 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} v'_n(k_2 r_1) & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_h}} j_n(k_2 r_2) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_h}} y_n(k_2 r_2) & j_n(k_h r_2) \\ 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_2}} u'_n(k_2 r_2) & \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_2}} v'_n(k_2 r_2) & u'_n(k_h r_2) \end{vmatrix}, \quad (2.4)$$



$$Y_n^{(b)} = \begin{vmatrix} j_n(k_1 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} j_n(k_2 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} y_n(k_2 r_1) & 0 \\ u'_n(k_1 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} u'_n(k_2 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} v'_n(k_2 r_1) & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_h}} j_n(k_2 r_2) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_h}} y_n(k_2 r_2) & h_n^{(1)}(k_h r_2) \\ 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_2}} u'_n(k_2 r_2) & \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_2}} v'_n(k_2 r_2) & w'_n(k_h r_2) \end{vmatrix}. \quad (2.5)$$

Совместно с формулами (1.1)–(1.3) выражения (2.1)–(2.5) позволяют провести расчеты как суммарных сечений поглощения, рассеяния и экстинкции, так и вклады отдельных членов мультипольного ряда, соответствующие ТМ- и ТЕ-модам различного порядка.

### 2.2.2. Квазистатические выражения для сечения и дипольной поляризуемости композитной частицы

Для частиц с радиусом много меньшим длины световой волны можно использовать квазистатическое приближение и ограничиться вкладом электродипольного члена ( $n = 1$ ). При этом сечения поглощения и рассеяния приобретают вид [31]

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = 4\pi k_h V \operatorname{Im} \{ \tilde{\alpha}(\omega) \}, \quad \sigma_{\text{scat}}(\omega) = \frac{8\pi}{3} k_h^4 V^2 |\tilde{\alpha}(\omega)|^2. \quad (2.6)$$

Здесь  $k_h$  – модуль волнового вектора падающего излучения в окружающей среде;  $\alpha = \tilde{\alpha}V$  и  $V$  – поляризуемость и объем частицы;  $\tilde{\alpha}$  – эффективная поляризуемость единицы объема. Наиболее простой вид имеет дипольная поляризуемость голой металлической частицы с радиусом,  $r$ , и диэлектрической проницаемостью,  $\varepsilon = \varepsilon_m$  (см. [31])

$$\alpha(\omega) = V \tilde{\alpha}(\omega), \quad \tilde{\alpha} = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h}. \quad (2.7)$$

Здесь  $\varepsilon_h$  – диэлектрическая проницаемость окружающей среды. Для двухслойной сферической частицы вместо величины  $\varepsilon_m$  в (2.6), (2.7) следует использовать эффективную диэлектрическую проницаемость,  $\varepsilon_2^{\text{eff}}$ , системы "ядро-оболочка", которая эквивалентна диэлектрической проницаемости однородной сферы и вычисляется по формуле [107]

$$\varepsilon_2^{\text{eff}} = \varepsilon_2 \frac{2 \left( 1 - (r_1/r_2)^3 \right) + \left( 1 + 2 (r_1/r_2)^3 \right) (\varepsilon_1/\varepsilon_2)}{\left( 2 + (r_1/r_2)^3 \right) + \left( 1 - (r_1/r_2)^3 \right) (\varepsilon_1/\varepsilon_2)}. \quad (2.8)$$

Здесь  $r_1$  и  $r_2$  – внутренний и внешний радиусы концентрических сфер;  $\varepsilon_1 = \varepsilon_m$  и  $\varepsilon_2 = \varepsilon_J$  – диэлектрические функции металлического ядра и J-агрегатной оболочки, соответственно. Таким образом дипольная поляризуемость,  $\alpha$ , двух-слойной частицы объемом  $V$  представляется в виде [33]

$$\alpha = V\tilde{\alpha}, \quad V = \frac{4\pi r_2^3}{3},$$

$$\tilde{\alpha} = \frac{3}{4\pi} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_h)(r_1/r_2)^3 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_h)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_h)(r_1/r_2)^3 + (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_h)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}. \quad (2.9)$$

Совместно с (2.6) это выражение дает возможность оценить электро-дипольный вклад в сечения поглощения и рассеяния света малыми гибридными частицами.

### 2.2.3. Диэлектрические проницаемости ядра, J-агрегатной оболочки, органической прокладки и окружающей среды

**Локальные размерно-зависящие диэлектрические функции металлического ядра**

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

$$\varepsilon_{\text{intra}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{intra}}}. \quad (2.10)$$

Здесь  $\omega_p$  – плазменная частота,  $\gamma_{\text{intra}}$  – коэффициент затухания ( $1/\gamma_{\text{intra}}$  – соответствующее время релаксации). Если размер частицы мал по сравнению со средней длиной свободного пробега электронов,  $l_\infty$ , в объемном металле, то в расчетах величины  $\varepsilon_{\text{intra}}(\omega)$  необходимо учитывать размерный эффект, обусловленный рассеянием свободных электронов на границе раздела металл/J-агрегат. Это приводит к зависимости коэффициента затухания  $\gamma_{\text{intra}}$ , и, соответственно, диэлектрической функции  $\varepsilon_{\text{intra}}(\omega, r_1)$  как от частоты, так и от радиуса,  $r_1$ , металлического ядра. Здесь для эффективного коэффициента затухания будем использовать феноменологическое выражение [63]

$$\gamma_{\text{intra}}^{(r)} = \gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}} + \xi \frac{v_F}{r_1}. \quad (2.11)$$

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

Таблица 2.1: Параметры Друде, необходимые для расчета вклада свободных электронов в диэлектрическую проницаемость металлов. Данные взяты из [108] .

| Металл | $\omega_p$ , эВ | $v_F$ , $10^8$ см/с | $l_\infty$ $10^{-7}$ см |
|--------|-----------------|---------------------|-------------------------|
| Ag     | 9.1             | 1.39                | 462.6                   |
| Au     | 9.0             | 1.38                | 407.2                   |
| Cu     | 10.8            | 1.57                | 582.1                   |
| Al     | 14.5            | 2.03                | 582.1                   |

Вклад связанных электронов (электронных переходов между валентной  $d$ -зоной и  $sp$ -зоной проводимости для благородных металлов) может быть рассчитан в рамках приближения случайных фаз [109]

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{inter}}(\omega) = \\ = K \int_{\omega_g}^{\infty} dx \frac{\sqrt{x - \omega_g}}{x} [1 - F(x, \Theta)] \frac{(x^2 - \omega^2 + \gamma_{\text{inter}}^2 - 2i\omega\gamma_{\text{inter}})}{(x^2 - \omega^2 + \gamma_{\text{inter}}^2)^2 + 4\omega^2\gamma_{\text{inter}}^2}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Здесь  $F(x, \Theta)$  – функция распределения электронов по энергиям  $\hbar x$  при температуре  $\Theta$ , а  $\gamma_{\text{inter}}$  – коэффициент затухания для межзонных переходов. В соответствии с [109] рассматриваются переходы между бездисперсионной  $d$ -зоной и параболической  $sp$ -зоной проводимости с эффективной массой  $m_*$  и минимумом энергии  $\hbar\omega_g$  относительно  $d$ -зоны. Константа  $K = 8D^2e^2m_*\sqrt{2m_*}/\pi\hbar^3m^2$ , где  $D$  – дипольный момент перехода, который можно вычислить по теореме о сумме сил осцилляторов. Следует отметить, что на вклад связанных электронов (2.12) размерный эффект оказывает слабое влияние. Таким образом, для адекватного описания обоих вкладов в диэлектрическую функцию металлического ядра с учетом размерного эффекта можно использовать выражение

$$\varepsilon_m(\omega, r) = \varepsilon_{\text{bulk}}(\omega) + \omega_p^2 \left( \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}}} - \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{intra}}^{(r)}} \right), \quad (2.13)$$

следуя подходу, изложенному в [63]. Здесь  $\varepsilon_{\text{bulk}}$  – диэлектрическая проницаемость объемного металла, полученная из экспериментальных данных [110] для Ag, Au, Cu и из [108] для Al;  $\gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}}$  – частота рассеяния электронов в объемном металле, а  $\gamma_{\text{intra}}^{(r)}$  – частота рассеяния электронов (2.11) на сферической границе раздела металл/J-агрегат.

### **Диэлектрическая функция металлических наночастиц с учетом эффектов пространственной дисперсии**

При наличии пространственной дисперсии диэлектрическая проницаемость является тензором даже в изотропной среде. В этом случае выделенное направление создается волновым вектором. Если среда, помимо этого, обладает еще и центром инверсии, то можно ввести величины  $\varepsilon_l(\omega, k)$  и  $\varepsilon_t(\omega, k)$ , называемые, соответственно продольной и поперечной диэлектрическими проницаемостями. Если  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{k}$ , то  $\mathbf{D} = \varepsilon_l \mathbf{E}$ , а если  $\mathbf{E} \perp \mathbf{k}$ , то  $\mathbf{D} = \varepsilon_t \mathbf{E}$ . То есть, в среде могут распространяться как поперечные, так и продольные моды с законами дисперсии

$$k_t^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_t(\omega, k_t), \quad (2.14)$$

$$\varepsilon_l(\omega, k_l) = 0. \quad (2.15)$$

В случае гидродинамической модели плазмы для пространственной дисперсии [111]

$$\varepsilon(\omega, k) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma - \beta^2 k^2}, \quad \beta^2 = \frac{3}{5}v_F^2, \quad (2.16)$$

продольный волновой вектор оказывается равным

$$k_l^2 = \frac{5}{3v_F^2} (\omega^2 + i\omega\gamma - \omega_p^2). \quad (2.17)$$

### **Диэлектрические функции и параметры молекулярных J-агрегатов цианиновых красителей и окружающей среды**

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

$$\varepsilon_J(\omega) = \varepsilon_J^\infty + \frac{f\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}. \quad (2.18)$$

Параметры лоренцевского контура J-полосы красителя определяются из экспериментальных данных;  $\omega_0$  – частота перехода, соответствующая центру полосы;  $\Gamma$  – ширина контура;  $f$  – приведенная сила осциллятора; а  $\varepsilon_J^\infty$  – значение диэлектрической проницаемости вдали от центра J-полосы поглощения. Для J-агрегатов исследуемых цианиновых красителей эти параметры приведены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2: Параметры J-агрегатов цианиновых красителей ТС, ОС, PIS и NK2567 по данным работ [51], [54], [52] и [90] соответственно.

| J-агрегат | $\varepsilon_J^\infty$ | $\omega_0$ , эВ | $\lambda_0$ , нм | $f$  | $\Gamma$ , эВ |
|-----------|------------------------|-----------------|------------------|------|---------------|
| ТС        | 1                      | 2.68            | 462.6            | 0.90 | 0.066         |
| ОС        | 1                      | 3.04            | 407.2            | 0.01 | 0.039         |
| PIS       | 2.9                    | 2.13            | 582.1            | 0.10 | 0.033         |
| NK2567    | 1                      | 1.79            | 692.6            | 0.02 | 0.052         |

Для получения более точных количественных результатов в широком спектральном диапазоне мнимая часть диэлектрической функции J-агрегата ряда исследуемых красителей (в том числе, ТС) восстанавливалась из полученных в эксперименте спектров поглощения, а ее действительная часть рассчитывалась с помощью соотношения Крамерса-Кронига [112]:

$$\Re\{\varepsilon_J(\omega)\} - 1 = \frac{1}{\pi} V.P. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Im\{\varepsilon_J(x)\}}{x - \omega} dx. \quad (2.19)$$

Здесь символ  $V.P.$  означает интеграл в смысле главного значения.

Все конкретные расчеты сечений проведены для гибридных наночастиц металл/J-агрегат в водном растворе в качестве окружающей среды. Диэлектрическая функция воды в видимом диапазоне спектра определяется с помощью стандартных выражений  $\Re\{\varepsilon_w\} = n_w^2 - \kappa_w^2$  и  $\Im\{\varepsilon_w\} = 2n_w\kappa_w$  с использованием табличных данных [113] для коэффициента преломления  $n_w$  и в пренебрежении очень малыми значениями мнимой части показателя преломления  $\kappa_w$ . Следует отметить, что величина  $\varepsilon_w$  слабо изменяется ( $1.77 < \varepsilon_w < 1.82$ ) во всем видимой области.

Нормированные спектры фотопоглощения J-агрегатов красителей ОС, ТС и PIS приведены на Рис.10.

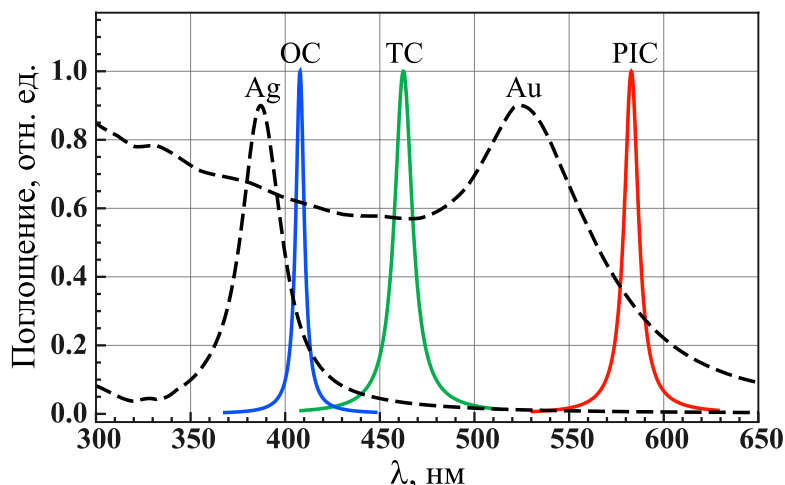


Рис. 2.2: Нормированное фотопоглощение J-агрегатов красителей ОС (синяя кривая), ТС (зеленая кривая) и PIC (красная кривая), достигающее максимума при  $\lambda_{\max} = 408, 462$ , и  $583$  нм, соответственно. Штриховыми кривыми изображены спектры поглощения непокрытых серебряных и золотых частиц с радиусом  $r = 10$  в водном растворе.

### 2.3. Основные закономерности в спектрах фотопоглощения гибридных наночастиц металл/J-агрегат

Ниже обсуждаются основные закономерности в спектрах поглощения серебряных и золотых наночастиц, покрытых J-агрегатами цианиновых красителей ТС, ОС, и PIC. Для таких красителей пики поглощения в J-полосе расположены в разных областях длин волн относительно пиков плазмонных резонансов частиц Ag и Au, а приведенные силы осцилляторов перехода сильно отличаются друг от друга (см. табл. 2.2).

На Рис. 2.3 приведены результаты расчетов сечений фотопоглощения гибридных частиц Ag/ТС (а) и Au/ТС (б) в водном растворе, выполненные по общим формулам (1.1) и (2.1)–(2.5) (сплошные кривые). Внутренний и внешний радиусы концентрических сфер выбраны равными  $r_1 = 20$  нм и  $r_2 = 23$  нм. Видно, что в видимом диапазоне имеется два ярко выраженных пика в распределении интенсивности по спектру. Для частиц, Ag/ТС, максимумы спектральных пиков лежат при  $\lambda_{\text{Ag}}^{(1)} = 419$  нм и  $\lambda_{\text{Ag}}^{(2)} = 482$  нм, в то время как для частиц, Au/ТС, теория дает  $\lambda_{\text{Au}}^{(1)} = 543$  нм и  $\lambda_{\text{Au}}^{(2)} = 387$  нм. Сравнение результатов, представленных на Рис. 2.3а и 2.3б, демонстрирует характерные отличия в поведении спектров поглощения для частиц с серебряным и золотым ядром. Для частиц Ag/ТС указанные пики поглощения существенно отличаются по интенсивности. Положение левого пика оказывается достаточно близким к положению пика, обусловленного локализованным дипольным

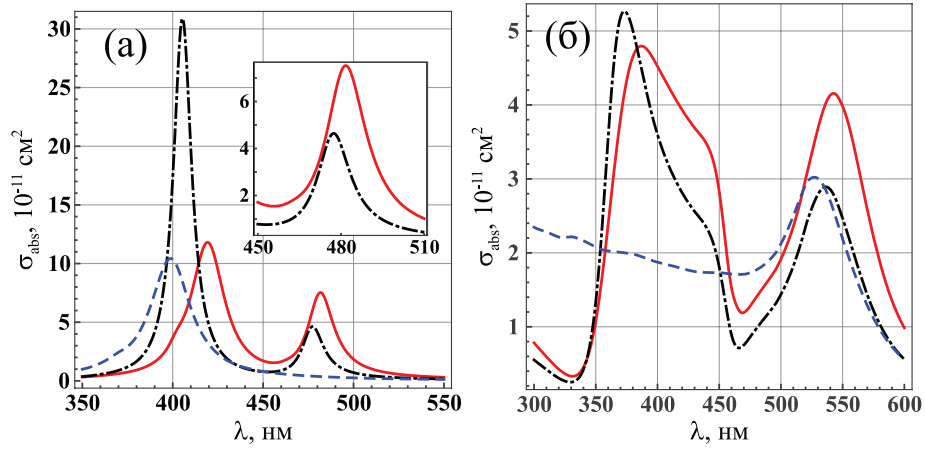


Рис. 2.3: Сечения фотопоглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , частицами Ag/ТС (а) и Au/ТС (б) в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме,  $\lambda$ . Радиус ядра:  $r_1 = 20$  нм; толщина оболочки:  $l = 3$  нм. Сплошные кривые – расчеты по точным формулам (1.1), (2.1)–(2.5). Штрих-пунктирные кривые – расчеты в квазистатическом приближении (см. (2.6) и (3.15)). Штриховые кривые – результаты для непокрытых серебряных и золотых частиц ( $r = 20$  нм).

плазмонным резонансом непокрытой серебряной частицы. При выбранных геометрических параметрах красный сдвиг левого пика относительно положения максимума пика поглощения непокрытой серебряной частицы равен  $\Delta\lambda = 25$  нм. Правый пик поглощения частицы, Ag/ТС, смещен относительно невозмущенной длины волны  $\lambda_0$ , соответствующей центру линии поглощения J-агрегата ТС-красителя, на величину  $\Delta\lambda = 20$  нм. Обратная ситуация имеет место для частиц Au/ТС. Здесь правый спектральный пик композитной системы смещен в длинноволновую область ( $\Delta\lambda = 17$  нм) относительно пика непокрытой золотой частицы. Левый пик существенно сдвинут ( $\Delta\lambda = 75$  нм) относительно центра линии поглощения ( $\lambda_{\text{ТС}} = 462$  нм) J-агрегата ТС. Интенсивность правого пика оказывается несколько ниже левого. Это есть результат различного влияния плазмон-экситонного взаимодействия в системах Ag/ТС и Au/ТС и является следствием различного соотношения между энергией возбуждения френкелевского экситона в оболочке ТС-красителя и энергиями плазмонных резонансов в Ag и Au (максимум поглощения J-полосы ТС-красителя,  $\lambda_{\text{ТС}} = 462$  нм, расположен между максимумами пиков поглощения непокрытых серебряных и золотых частиц радиусом 20 нм,  $\lambda_{\text{Ag}} = 399$  нм и  $\lambda_{\text{Au}} = 537$  нм).

Иная ситуация реализуется, когда металлическое ядро (Ag или Au) покрыто J-агрегатом PIS-красителя, у которого сила осциллятора перехода в J-полосе на порядок меньше, чем для ТС-красителя (см. Табл. 2.2). Кроме

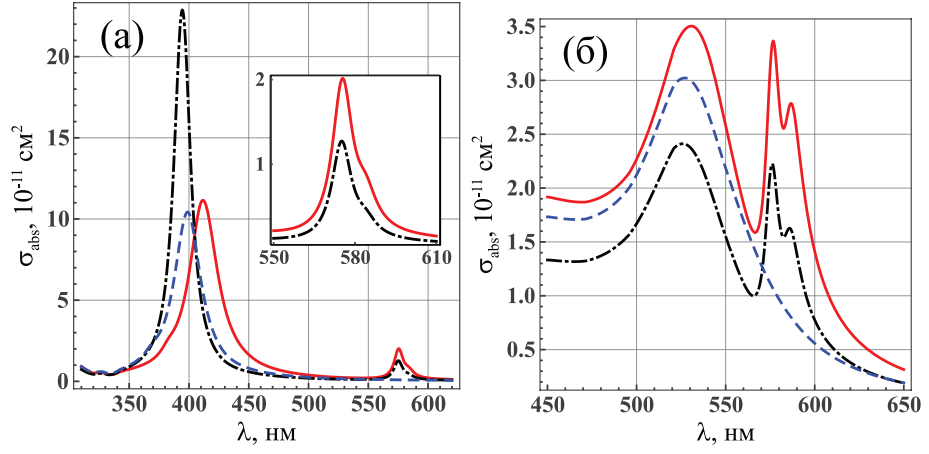


Рис. 2.4: Сечение фотопоглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , наночастиц Ag/PIC (а) и Au/PIC (б) в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме,  $\lambda$ . Радиус ядра:  $r_1 = 20$  нм; толщина оболочки:  $l = 3$  нм. Остальные обозначения те же, что и на Рис. 2.3.

того, положение невозмущенного пика J-агрегата,  $\lambda_{\text{PIC}} = 583$  нм, находится справа от положений максимумов обоих пиков поглощения, соответствующих дипольным плазмонным резонансам серебряных и золотых частиц. При этом пики поглощения частиц Ag/PIC и Au/PIC, положения которых близки к соответствующим невозмущенным пикам плазмонных резонансов в Ag и Au, в обоих случаях расположены слева от второго пика гибридной системы (см. Рис. 2.4). Видно, что в первом случае (панель а) максимальные интенсивности левого и правого пиков особенно сильно отличаются друг от друга, из-за значительных различий  $\Delta\lambda = \lambda_0^{(\text{J})} - \lambda_{\text{res}}^{\text{Ag}}$  в положениях пика плазмонного резонанса непокрытой серебряной частицы и центра J-полосы поглощения красителя PIC. Во втором случае (панель б) существенно меньшая разница,  $\Delta\lambda = \lambda_0^{(\text{J})} - \lambda_{\text{res}}^{\text{Au}}$ , в положениях пика плазмонного резонанса непокрытой золотой частицы и пика поглощения J-агрегата красителя PIC приводит к выравниванию максимальных интенсивностей левого и правого пиков в спектре поглощения частиц Au/PIC по сравнению со случаем частиц Ag/PIC. Следует отметить также, что правый пик на Рис. 2.4б оказывается расщепленным на две компоненты.

Все сплошные кривые на Рис. 2.3 и 2.4 были рассчитаны по формулам (1.1), (2.1)–(2.5) обобщенной теории Ми, а штрих-пунктирные кривые – по формулам (2.6), (3.15) квазистатического приближения. Из сравнения этих кривых следует, что квазистатическое приближение позволяет качественно объяснить поведение спектров фотопоглощения, однако оно непригодно для надежного количественного описания исследуемых процессов при использу-



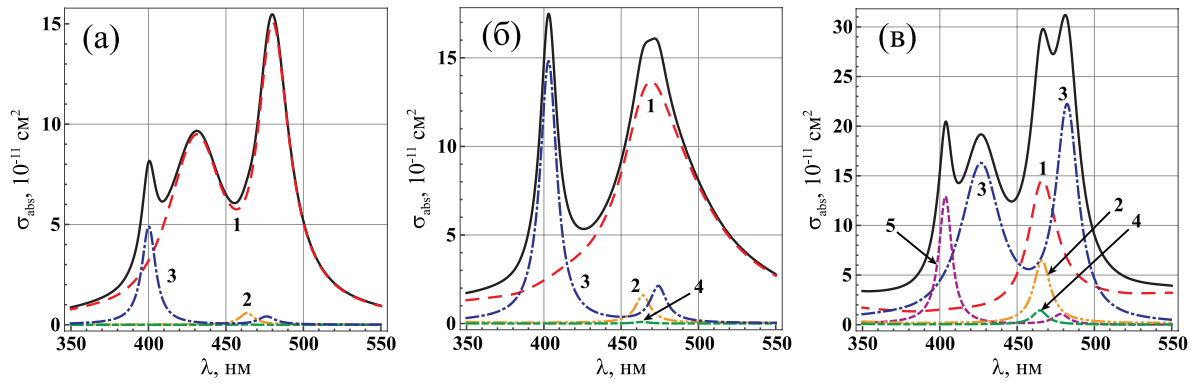


Рис. 2.5: Сечения фотопоглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , частиц Ag/ТС в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме,  $\lambda$ , для геометрических параметров:  $r_1 = 30$  нм,  $r_2 = 33$  нм (а);  $r_1 = 42$  нм,  $r_2 = 45$  нм (б);  $r_1 = 65$  нм,  $r_2 = 70$  нм (в). Сплошные кривые – результаты расчета по общим формулам (1.1), (2.1)–(2.5) для суммарного вклада всех ТМ- и ТЕ-мод. 1 – вклад электродипольной моды (ТМ,  $n = 1$ ), 2 – магнитодипольной моды (ТЕ,  $n = 1$ ), 3 – электроквадрупольной моды (ТМ,  $n = 2$ ), 4 – магнитоквадрупольной моды (ТЕ,  $n = 2$ ), 5 – электрооктупольной моды (ТМ,  $n = 3$ ).

емых геометрических параметрах частиц ( $r_1 = 20$  нм,  $l = 3$  нм). Для этих целей следует использовать общие формулы (1.1), (2.1)–(2.5).

Расхождение в результатах расчетов сечений поглощения по точным и приближенным формулам увеличивается с ростом внешнего радиуса частиц,  $r_2$ . При больших значениях  $r_2$  квазистатическое приближение не только не дает надежных количественных результатов, но и не в состоянии объяснить новые закономерности в спектрах поглощения. Рисунок 2.5 демонстрирует результаты расчетов сечений поглощения гибридных частиц Ag/ТС с радиусами ядра  $r_1 = 30$  нм (а) и  $r_1 = 42$  нм (б) и толщиной оболочки  $l = 3$  нм, а также, частиц с  $r_1 = 65$  нм и  $l = 5$  нм (в). Видно, что при внешнем радиусе частицы  $r_2 = 33$  нм (а) в видимом диапазоне наблюдается три различных пика фотопоглощения в отличие от двух пиков для частиц меньшего размера (см. Рис. 2.3а). Новым здесь является, таким образом, наличие дополнительного левого пика, расположенного в окрестности 400 нм. Это результат возбуждения квадрупольного плазмонного резонанса в серебряном ядре гибридной частицы, взаимодействующего с френкелевским экситоном J-агрегатной оболочки. Пики с максимумами при  $\lambda = 429$  нм и  $\lambda = 478$  нм являются результатом взаимодействия френкелевского экситона оболочки с дипольным плазмонным резонансом ядра. Следует отметить, что в отличие от предыдущего случая (см. Рис. 2.3а) интенсивность правого пика на Рис. 2.5а значительно превышает интенсивности возмущенных дипольного и квадрупольного плазмонных пиков.

Дальнейшее увеличение радиуса частицы приводит к значительному изменению характера спектров поглощения. В частности, происходит существенное перераспределение интенсивностей пиков по спектру. Это демонстрируют расчеты, результаты которых представлены на Рис. 2.5б (радиус серебряного ядра  $r_1 = 42$  нм; толщина J-агрегатной оболочки  $l = 3$  нм). В этом случае в видимом диапазоне снова наблюдается только два спектральных пика. Однако левый пик, расположенный вблизи  $\lambda = 402$  нм, есть результат возбуждения квадрупольного плазмонного резонанса в ядре частицы (ТМ-мода,  $n = 2$ ). Его интенсивность значительно больше, чем в предыдущем случае (см. Рис. 2.5а). Средний и правый пики, соответствующие взаимодействующим экситону оболочки и дипольному плазмону ядра, существенно смещаются друг к другу и образуют единый пик с максимумом, расположенным около  $\lambda = 470$  нм.

В обоих рассмотренных выше случаях характер спектров поглощения определялся в основном вкладом ТМ-мод с  $n = 1$  и  $n = 2$  (кривые 1 и 3 на Рис. 2.5а,б), в то время как вклад ТЕ-мод оказывался чрезвычайно малым (кривые 2 и 4 на Рис. 2.5а,б). Однако для частиц, радиус которых превышает 50 нм, ситуация становится более сложной. Для демонстрации вклада различных мод электромагнитного поля в сечения поглощения на Рис. 2.5в приведены результаты соответствующих расчетов для частиц с радиусом серебряного ядра  $r_1 = 65$  нм и толщиной J-агрегатной оболочки  $l = 5$  нм. Видно, что основной вклад в сечение поглощения вносят электродипольная (1), электроквадрупольная (3) и электрооктупольная (5) моды. Следует отметить, что октупольная ТМ-мода ( $n = 3$ ) вносила очень малый вклад в рассмотренных выше случаях. Вклад ТЕ-мод, по-прежнему, не является определяющим, но становится существенным. Так, вклад магнитодипольной моды (ТЕ,  $n = 1$ ) в максимуме составляет 22%, а магнитоквадрупольной моды (ТЕ,  $n = 2$ ) – 5% от общего сечения поглощения.

Во всех исследованных выше примерах композитных наночастиц с серебряным и золотым ядром наиболее интенсивные пики поглощения лежали в видимой области спектра. Рисунок 2.6 демонстрирует, что при использовании меди и алюминия в качестве ядра частицы металл/J-агрегат ОС-красителя интенсивные пики фотопоглощения гибридной системы возникают в ближней ультрафиолетовой области спектра. Это связано с тем, что пики плазмонных резонансов изолированных медных и алюминиевых наночастиц в водном

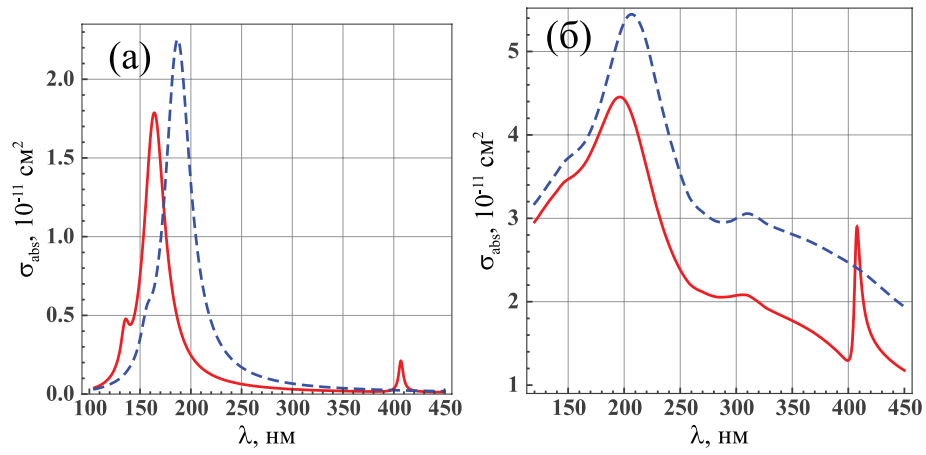


Рис. 2.6: Сечения фотопоглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , наночастиц Al/OC (а) и Cu/OC (б) в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме,  $\lambda$ . Радиус ядра:  $r_1 = 10$  нм; толщина оболочки:  $l = 3$  нм. Сплошные кривые – расчеты по точным формулам (1.1), (2.1)–(2.5). Штриховые кривые – расчеты для непокрытых медных и алюминиевых частиц ( $r = 10$  нм).

растворе лежат в ближней ультрафиолетовой области спектра, из-за большей величины плазменной частоты для Cu и Al ( $\omega_p^{\text{Cu}} = 10.8$  эВ и  $\omega_p^{\text{Al}} = 14.5$  эВ) по сравнению с серебром и золотом ( $\omega_p^{\text{Ag}} = 9.27$  эВ и  $\omega_p^{\text{Au}} = 9.02$  эВ).

## 2.4. Сравнение вкладов поглощения и рассеяния света в сечение экстинкции

С целью изучения относительного вклада процессов рассеяния и поглощения света в полное сечение экстинкции в зависимости от размера гибридной частицы были выполнены точные расчеты соответствующих сечений для частиц с серебряным ядром, покрытым J-агрегатом красителя ОС. На Рис. 3.12а, б, в и г приведены четыре различных варианта геометрических параметров системы. Так же, как и в случае фотопоглощения, в видимом диапазоне длин волн в спектрах рассеяния наблюдается два основных пика, если размер частиц не очень большой. Из Рис. 3.12а видно также, что вклад процесса рассеяния в полное сечение экстинкции пренебрежимо мал по сравнению с вкладом поглощения, когда радиус частицы меньше 10 нм. При этом величина сечения рассеяния в максимуме составляет 5% от полного сечения экстинкции.

Увеличение внешнего радиуса частицы приводит к сильному росту сечения рассеяния. Это непосредственно следует из сравнения формул квазистатического приближения, согласно которым  $\sigma_{\text{abs}} \propto r^3$  и  $\sigma_{\text{scat}} \propto r^6$  (см. (2.6)).

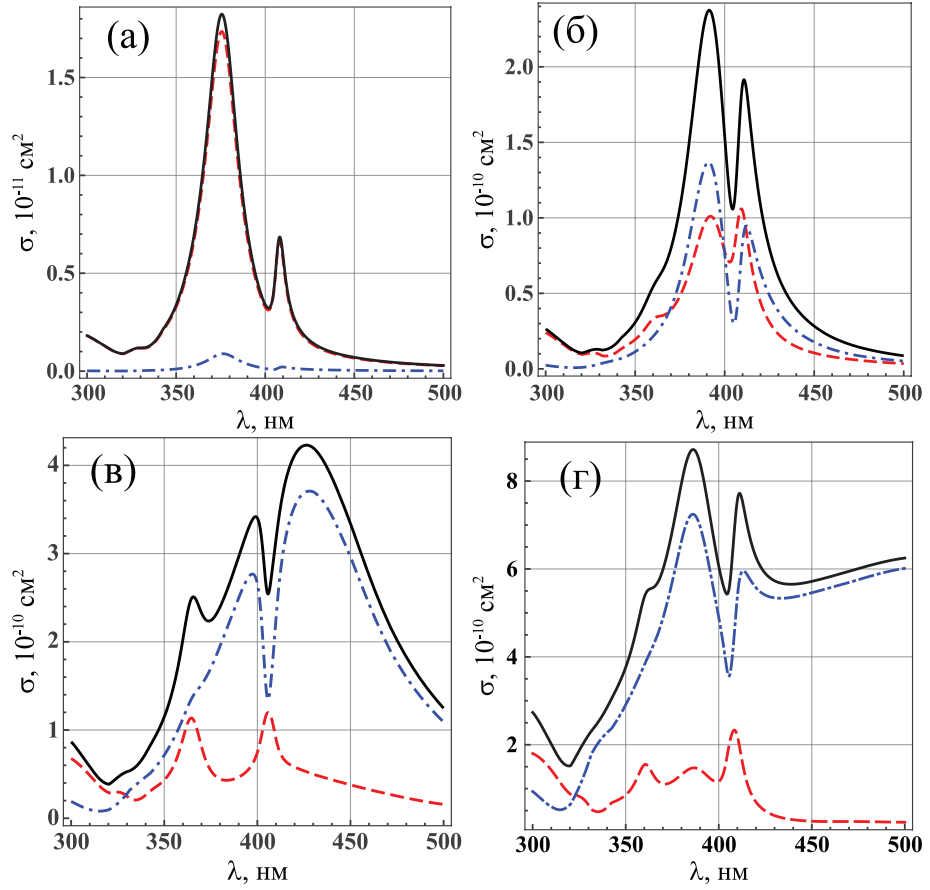


Рис. 2.7: Сечения экстинкции  $\sigma_{\text{ext}}$  (сплошные кривые), поглощения  $\sigma_{\text{abs}}$  (штриховые кривые) и рассеяния  $\sigma_{\text{scat}}$  (штрих-пунктирные кривые) света частицами Ag/ОС в водном растворе. Расчеты выполнены для геометрических параметров:  $r_1 = 10$  нм,  $r_2 = 11$  нм (а);  $r_1 = 25$  нм,  $r_2 = 27$  нм (б);  $r_1 = 40$  нм,  $r_2 = 44$  нм (в);  $r_1 = 65$  нм,  $r_2 = 70$  нм (г).

В результате, когда радиус композитной Ag/ТС частицы возрастает до 25 нм, вклад рассеяния становится сравнимым с вкладом фотопоглощения (см. штрих-пунктирные и штриховые кривые на Рис. 3.12б). При дальнейшем увеличении размера частицы рассеяние начинает доминировать над фотопоглощением. Рисунки 3.12в и 3.12г демонстрируют типичную зависимость сечений экстинкции от длины световой волны в условиях заметного (в) и сильного (г) доминирования процесса рассеяния над фотопоглощением.

Аналогичные расчеты были проведены для гибридных частиц с золотым ядром. Согласно полученным результатам, вклады рассеяния и поглощения в сечение экстинкции сравниваются при радиусе частиц 55 – 60 нм в отличие от частиц Ag/J-агрегат, для которых это происходит уже при  $r = 25 - 30$  нм. Более точное значение границы преобладания вкладов поглощения или рассеяния зависит от длины волны падающего излучения и от величины отношения толщины оболочки к радиусу ядра.

## 2.5. Анализ роли размерных эффектов

Все приведенные выше вычисления выполнены с использованием диэлектрической функции ядра из благородного металла, учитывающей размерный эффект, связанный с рассеянием свободных электронов на поверхности раздела металл-краситель. Этот эффект проявляется особенно сильно, если размер частицы становится значительно меньше длины волны свободного пробега электронов,  $l_\infty$ , в объемных серебряных и золотых оразцах ( $l_\infty$  равна 52 нм и 13 нм для Ag и Au, соответственно). Случай малых частиц представляет особый интерес, т.к. большая часть доступных экспериментальных данных по спектральным свойствам гибридных систем металл/J-агрегат получена для частиц с внешним диаметром порядка 10 нм и толщиной J-агрегатного слоя порядка 1 нм (см. [51, 60, 78–83]).

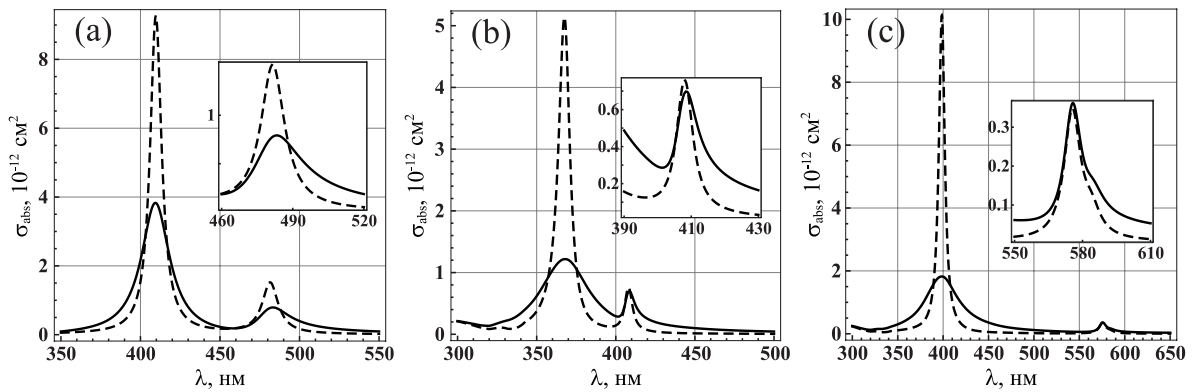


Рис. 2.8: Сечения поглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , Ag/TCS (a), Ag/OC (b), и Ag/PIC (c) частиц в водном растворе в зависимости от длины волны света в вакууме,  $\lambda$  (радиус ядра:  $r_1 = 5$  нм; толщина оболочки:  $l = 1$  нм). Сплошные кривые соответствуют результатам, полученным с использованием выражения (2.18) для диэлектрической проницаемости J-агрегатной оболочки и зависящего от размера выражения (2.13) для диэлектрической проницаемости ядра. Штриховые кривые соответствуют результатам, полученным с использованием экспериментальных данных [110] для диэлектрической проницаемости объемного серебра.

Поведение сечения таких наночастиц можно продемонстрировать на примере систем Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат, материалом оболочек которых служат J-агрегаты красителей TCS, OC, и PIC (см. Рис. 2.8 и 2.9). Видно, что для всех рассматриваемых систем сечения поглощения оказываются на два порядка меньше, чем представленные на Рис. 2.3 и 2.4. Это объясняется уменьшением размера частиц примерно в четыре раза. Положения максимумов и распределение интенсивности сильно зависит от величин оптических констант материалов ядра и оболочки и значительно отличается для систем

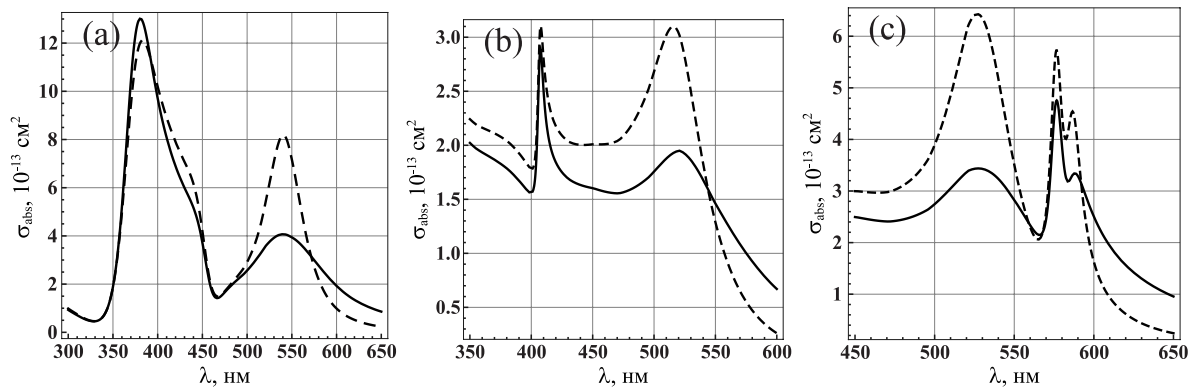


Рис. 2.9: Сечения поглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , Au/ТС (а), Au/ОС (б), и Au/РІС (в) частиц в водном растворе в зависимости от длины волны света в вакууме,  $\lambda$  (радиус ядра:  $r_1 = 5$  нм; толщина оболочки:  $l = 1$  нм). Сплошные кривые соответствуют результатам, полученным с использованием выражения (2.18) для диэлектрической проницаемости J-агрегатной оболочки и зависящего от размера выражения (2.13) для диэлектрической проницаемости ядра. Штриховые кривые соответствуют результатам, полученным с использованием экспериментальных данных [110] для диэлектрической проницаемости объемного золота.

Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат с красителями ТС, ОС, и РІС. Кроме того, как следует из сравнения сплошных и штриховых кривых на Рис. 2.8 и 2.9 размерный эффект (связанный с рассеянием свободных электронов на границе раздела металл-краситель) оказывает значительное влияние на спектр поглощения гибридной системы во всем видимом диапазоне. Величина этого влияния сильно зависит от оптических констант материалов ядра и оболочки, а также оказывается различной в разных областях длин волн.

Например, в случае систем Ag/J-агрегат с красителями ТС, ОС, и РІС (см. Рис. 2.8а,б,в) использование диэлектрической проницаемости объемного серебра приводит тому, что левый пик оказывается значительно уже, чем наблюдающийся в эксперименте [51, 60]. В то же время, использование зависящей от размера диэлектрической проницаемости серебряного ядра (см. выражения (2.11) и (2.13)) при расчетах сечений поглощения частиц Ag/ТС, Ag/ОС, и Ag/РІС приводит к уширению этого пика приблизительно в 1.8, 4.0, и 5.6 раз по сравнению с результатами, полученными с использованием диэлектрической проницаемости объемного серебра. Максимумы интенсивности левого пика при этом уменьшаются в 2.4, 4.2, и 5.7 раз, соответственно. Использование зависящей от размера диэлектрической функции серебра при расчетах также необходимо для корректного описания поведения спектра поглощения в областях длин волн, далеких от левого пика. Как видно из Рис. 2.8, хотя влияние размерного эффекта на интенсивность правого пика не так велико, как на левый, он ощутимо изменяет распределение интенсивности в

этом спектральном диапазоне. Это, в основном касается случаев Ag/ТС и Ag/ОС систем, т.к. плазмон-экситонное взаимодействие для частиц Ag/РІС относительно мало (смотри вставки на Рис. 2.8a, b, c).

Теперь рассмотрим влияние размера частиц в выражениях (2.11), (2.13) для диэлектрической функции золотого ядра на спектр поглощения частиц Au/J-агрегат в водном растворе. Как непосредственно следует из Рис. 2.9 особенно сильно размерный эффект модифицирует поведение сечений поглощения в диапазоне длин волн от 500 до 550 – 600 нм. Например, интенсивности расположенного здесь пика для Au/ТС, Au/ОС, и Au/РІС наночастиц, полученные с использованием зависящей от размера диэлектрической функции,  $\varepsilon_{\text{Au}}(\omega, r_1)$ , золотого ядра, оказываются примерно в 2.0, 1.6, и 1.9 раз меньше, чем полученные с использованием диэлектрической функции объемного золота. Однако следует заметить, что общее влияние размерного эффекта на спектральные свойства частиц Au/J-агрегат оказывается меньше, чем в случае систем Ag/J-агрегат. Это объясняется тем фактом, что в области частот  $\hbar\omega \lesssim 3.5$  эВ основной вклад в диэлектрическую проницаемость серебра вносят свободные электроны, в то время как в случае золотого ядра связанные электроны начинают играть заметную роль уже при  $\hbar\omega \gtrsim 1.7$  эВ. К тому же средняя длина свободного пробега электрона в золоте составляет  $l_{\infty}^{\text{Au}} = 13$  нм что существенно ниже ее значения в серебре ( $l_{\infty}^{\text{Ag}} = 52$  нм). Соответственно, при размерах частиц от 5 до 10 нм увеличение частоты рассеяния электронов за счет столкновений с поверхностью ядра гораздо меньше влияет на диэлектрические свойства золотых наночастиц.

Влияние геометрических параметров композитной частицы на спектральное поведение процессов поглощения и рассеяния заключается не только в зависимости эффективного коэффициента затухания,  $\gamma_{\text{intra}}$ , от радиуса ядра частицы, что приводит к зависимости от размера диэлектрической функции,  $\varepsilon_{\text{intra}}$ , металлического ядра. Как непосредственно следует из формул квазистатического приближения (3.12), (3.13) и (3.15), поляризуемость,  $\alpha$ , гибридной частицы, а следовательно, и сечения поглощения и рассеяния  $\sigma_{\text{abs}}$  и  $\sigma_{\text{scat}}$  сильно зависят не только от диэлектрических свойств материалов ядра и оболочки, но и от общего радиуса частицы,  $r_2$ , и отношения,  $r_1/r_2$ , внутреннего и внешнего радиусов концентрических сфер. Более того, увеличение внешнего радиуса частицы приводит к более сложным зависимостям спектров от геометрических параметров металлоорганических систем, чем предсказанные

выражениями квазистатического приближения. Это непосредственно следует из результатов вычислений, полученных с использованием общих выражений для сечений.

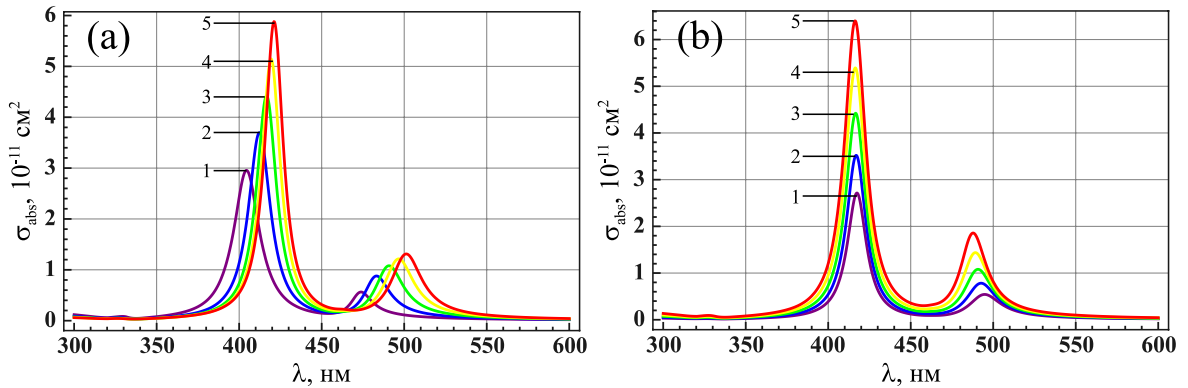


Рис. 2.10: Сечения поглощения Ag/ТС частиц в водном растворе в зависимости от длины волны света в вакууме. На рисунке а приведены результаты расчетов, полученные при фиксированном радиусе ядра,  $r_1 = 10$  нм, и переменной толщине оболочки:  $l = 1$  нм (1); 2 нм (2); 3 нм (3); 4 нм (4); и 5 нм (5). На рисунке б – при фиксированной толщине оболочки и,  $l = 3$  нм, и переменном радиусе ядра: 8 нм (1); 9 нм (2); 10 нм (3); 11 нм (4); и 12 нм (5).

Ниже приведены дополнительные результаты расчетов, демонстрирующие существенные изменения в положении и интенсивности спектральных пиков фотопоглощения даже при небольших изменениях геометрических параметров наночастиц металл/Я-агрегат (см. Рис. 2.10). Рассматривается два различных случая: i) частицы с одинаковым радиусом серебряного ядра ( $r_1 = 10$  нм) и толщиной Я-агрегатной оболочки,  $l = r_2 - r_1$ , меняющейся от 1 нм до 5 нм (а); и ii) частицы того же состава с фиксированным значением толщины Я-агрегатного слоя ( $l = 3$  нм) и переменным размером ядра,  $r_1$ , меняющимся от 8 нм до 12 нм (б).

Во-первых, следует обратить внимание, что интенсивности обоих пиков значительно растут с увеличением внешнего размера частиц. Такое увеличение сечения поглощения объясняется, в основном, ростом полного объема частицы. Однако интенсивности и взаимное расположение обоих пиков зависят еще и от соотношения между толщиной оболочки,  $l = r_2 - r_1$ , и радиусом ядра композитной системы. Увеличение  $l$  при фиксированном значении  $r_1$  приводит к значительному сдвигу левого и правого пиков в красную область спектра (см. Рис. 2.10а). С другой стороны, увеличение радиуса ядра,  $r_1$ , при фиксированном значении  $l$  приводит к сдвигу обоих пиков в коротковолновую область спектра (см. Рис. 2.10б). Следует обратить внимание, что в первом



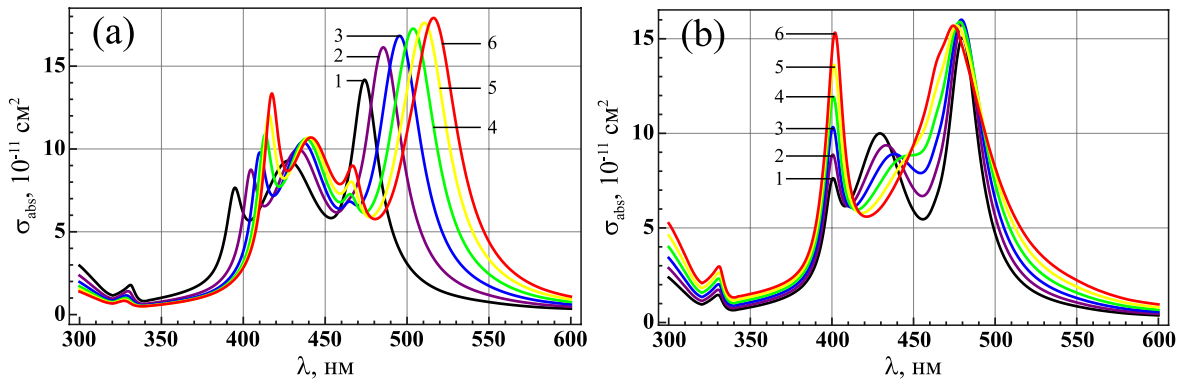


Рис. 2.11: Сечения поглощения Ag/ТС частиц в водном растворе в зависимости от длины волны света в вакууме. На рисунке а приведены результаты расчетов, полученные при фиксированном радиусе ядра,  $r_1 = 30$  нм, и переменной толщине оболочки:  $l = 2$  нм (1); 4 нм (2); 6 нм (3); 8 нм (4); 10 нм (5); и 12 нм (6). На рисунке б – при фиксированной толщине оболочки и,  $l = 3$  нм, и переменном радиусе ядра: 29 нм (1); 31 нм (2); 33 нм (3); 35 нм (4); 37 нм (5); и 39 нм (6).

случае (а) отношение,  $r_1/r_2$ , внутреннего и внешнего радиусов концентрических сфер уменьшается от 0.91 до 0.67, в то время как во втором случае (б) оно увеличивается от 0.73 до 0.8. Это объясняет противоположные направления смещения спектральных пиков композитной системы в примерах, приведенных на Рис. 2.10а и 2.10б.

При увеличении размера частицы поведение спектров поглощения становится более сложным (см. Рис. 2.11). Также как и ранее, результаты расчетов представлены для двух случаев: i) частицы с одинаковым радиусом серебряного ядра ( $r_1 = 30$  нм) и толщиной оболочки,  $l$ , меняющейся от 2 нм до 12 нм (а); ii) частицы с фиксированной толщиной оболочки ( $l = 3$  нм) и различным значением радиуса ядра,  $r_1$ , от 29 нм до 39 нм (б). Спектры таких наночастиц отличаются друг от друга не только положением и интенсивностью пиков, но также и количеством максимумов. Например, в спектре поглощения частиц Ag/ТС с радиусом ядра  $r_1 = 30$  нм и толщиной оболочки  $l = 12$  нм в видимом диапазоне наблюдается четыре пика поглощения и еще один маленький пик в ультрафиолетовой части спектра ( $\lambda_{\max} \sim 320 - 330$  нм) (красная кривая на Рис. 2.11а). В то же время в спектре поглощения подобных наночастиц с геометрическими параметрами  $r_1 = 39$  нм и  $l = 3$  нм наблюдается только два максимума в видимом диапазоне и один в ультрафиолетовой части спектра (красная кривая на Рис. 2.11б). Качественное поведение спектров поглощения сильно отличается, не смотря на то, что внешний радиус частицы одинаков в обоих случаях,  $r_2 = 42$  нм. Следует обратить внимание, что

пик в районе  $\lambda = 400$  нм является результатом возбуждения квадрупольного плазмонного резонанса, смещенного из-за взаимодействия с френкелевским экситоном J-агрегатной оболочки (см. Рис. 2.5). Еще одна важная особенность в поведении пиков поглощения обусловлена взаимодействием экситона и дипольного плазмона. Как видно из Рис. 2.11b с увеличением радиуса ядра средний и правый пики поглощения в видимом диапазоне смещаются в сторону друг друга и, в конце-концов, образуют единый пик около 475 нм.

## 2.6. Зависимости частот гибридных мод и интенсивностей пиков поглощения от оптических констант и геометрических параметров наночастицы

### 2.6.1. Аналитическая модель для расчета частот гибридных мод

Взаимодействие между поверхностным плазмоном в металлическом ядре и френкелевским экситоном в оболочке приводит к появлению плазмон-экситонных гибридных состояний композитной частицы. Для приближенного определения частот таких гибридных мод и, соответственно, положений максимумов в спектрах поглощения можно использовать аналитический подход. Он является обобщением простого способа нахождения спектрального положения дипольного плазмонного резонанса в случае однородной металлической частицы. Согласно этому подходу резонансные частоты металлических наночастиц можно вычислить в квазистатическом приближении из соотношения  $\text{Re} \{ \varepsilon_m(\omega) \} = -2\varepsilon_h$  (см. (2.7) и (2.6)). При подстановке сюда выражения (2.10) для вклада свободных электронов в диэлектрическую функцию металла,  $\varepsilon_m$ , и в пренебрежении ее мнимой частью (т.е. полагая коэффициент затухания плазменных колебаний  $\gamma_{\text{intra}}$  равным нулю), получим  $\omega_{\text{Fr}} = \omega_p / \sqrt{2\varepsilon_h + \varepsilon_\infty^m}$ . Это так называемая частота Фрелиха, определяющая положение резонансной дипольной плазмонной моды однородной металлической сферы (см., например, [31]).

Аналогичным образом, собственные частоты гибридных мод композитной наночастицы в квазистатическом приближении могут быть получены из соотношения

$$\text{Re} \{ \varepsilon_2^{\text{eff}}(\omega) \} = -2\varepsilon_h, \quad (2.20)$$

содержащего эффективную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_2^{\text{eff}}$  двухслойной системы (2.8). Используя далее выражения (2.10) и (2.18) для диэлектрических функций металлического ядра и J-агрегатной оболочки и полагая их мнимые части равными нулю ( $\gamma_{\text{intra}} \rightarrow 0$  и  $\Gamma \rightarrow 0$ ), можно получить следующее уравнение для определения собственных частот гибридных мод двухслойной системы металл/J-агрегат:

$$C_3 x^3 + C_2 x^2 + C_1 x + C_0 = 0, \quad x = \omega^2. \quad (2.21)$$

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

$$C_3 = l(2 + \zeta) + m(1 - \zeta) + n(1 + 2\zeta), \quad (2.22)$$

$$C_2 = -2(f\varepsilon_h + l)\omega_0^2(2 + \zeta) - 2[(2f\varepsilon_J^\infty + m)\omega_0^2 + \varepsilon_h\omega_p^2](1 - \zeta) - [(f\varepsilon_m^\infty + 2n)\omega_0^2 + \varepsilon_J^\infty\omega_p^2](1 + 2\zeta), \quad (2.23)$$

$$C_1 = (2f\varepsilon_h + l)\omega_0^4(2 + \zeta) + [(2f^2 + 4f\varepsilon_J^\infty + m)\omega_0^4 + 4\varepsilon_h\omega_0^2\omega_p^2](1 - \zeta) + [(f\varepsilon_m^\infty + n)\omega_0^4 + (f + 2\varepsilon_J^\infty)\omega_0^2\omega_p^2](1 + 2\zeta), \quad (2.24)$$

$$C_0 = -\omega_0^4\omega_p^2[2\varepsilon_h(1 - \zeta) + (f + \varepsilon_J^\infty)(1 + 2\zeta)]. \quad (2.25)$$

Величины  $l, m$  и  $n$  имеют вид

$$l = 2\varepsilon_h\varepsilon_J^\infty, \quad m = 2[(\varepsilon_J^\infty)^2 + \varepsilon_h\varepsilon_m^\infty], \quad n = \varepsilon_m^\infty\varepsilon_J^\infty. \quad (2.26)$$

Рассмотрим предельные случаи уравнения (2.21). Когда сила осциллятора перехода в оболочке равна нулю ( $f = 0$ ) и  $\zeta \neq 0$ , получается следующее решение

$$\omega^2 = \frac{\omega_p^2(\delta + \mu\zeta)}{(\varkappa + \rho\zeta)}, \quad \delta = 2\varepsilon_h + \varepsilon_J^\infty, \quad \mu = 2(\varepsilon_J^\infty - \varepsilon_h), \quad (2.27)$$

где  $\varkappa = 2l + m + n$  и  $\rho = l - m + 2n$ . Решение (2.27) соответствует случаю металлической частицы радиуса  $r_1$  с друдевской диэлектрической функцией (2.10), покрытой слоем пассивного диэлектрика толщиной  $l = r_2 - r_1$  с постоянной диэлектрической проницаемостью,  $\varepsilon_J^\infty$ , и окруженной средой с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_h$ . Если толщина оболочки  $l = 0$ , то в (2.27) можно положить  $\zeta = 1$ , что дает  $\omega^2 = \omega_p^2 / (2\varepsilon_h + \varepsilon_m^\infty)$ . Это соответствует частоте

Фрелиха ( $\omega_{\text{Fr}} = \omega_p / \sqrt{3}$  при  $\varepsilon_h = \varepsilon_m^\infty = 1$ ), т.е. собственной частоте дипольной плазмонной резонансной моды однородной металлической сферы.

Другое предельное выражение  $\omega^2 = \omega_0^2 [1 + f / (2\varepsilon_h + \varepsilon_j^\infty)]$  можно получить из (2.21), положив  $\zeta = 0$  ( $r_1 = 0$ ). Частота, определяемая этим выражением, совпадает с решением уравнения  $\text{Re} \{ \varepsilon_J(\omega) / \varepsilon_h \} = -2$ , т.е. соответствует резонансной частоте однородной сферической частицы из органического красителя с диэлектрической функцией (2.18). Следует однако иметь в виду, что случай малых величин отношения  $\zeta = (r_1/r_2)^3$  здесь малоинтересен, поскольку исследуются эффекты плазмон-экситонного взаимодействия в реальных физических системах, представляющих из себя металлическое ядро, покрытое относительно тонким слоем молекулярного J-агрегата.

Для дальнейшего анализа с помощью подстановки  $y = x + C_2/3C_3$  удобно привести уравнение (2.21) к канонической форме  $y^3 + py + q = 0$ , где  $p = -a^2/3 + b$ ,  $q = 2(a/3)^3 - ab/3 + c$ , а коэффициенты  $a = C_2/C_3$ ,  $b = C_1/C_3$  и  $c = C_0/C_3$  вычисляются по формулам (2.22)–(2.25). Так как все коэффициенты  $C_i$  и  $p$ ,  $q$  действительные, то количество действительных корней исходного уравнения (2.21) зависит от знака величины  $Q = (p/3)^3 + (q/2)^2$ . Из проведенного анализа следует, что величина  $Q$  оказывается отрицательной во всех рассматриваемых случаях и, следовательно,  $p$  тоже отрицательно. Поэтому уравнение (2.21) имеет три различных действительных корня за исключением предельных случаев  $\zeta = 0$  и  $\zeta = 1$ . Удобно записать эти корни ( $x_i \equiv \omega_i^2$ ) в тригонометрическом виде [114]

$$\omega_1^2 = -\frac{a}{3} + 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\beta}{3}\right), \quad \omega_{2,3}^2 = -\frac{a}{3} - 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\beta}{3} \pm \frac{\pi}{3}\right), \quad (2.28)$$

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

Все три корня, определяемые выражениями (2.28), оказываются положительными. Решение для  $\omega_1^2$  соответствует "высокоэнергетической" гибридной моде композитной системы. Два других решения для  $\omega_{2,3}^2$  определяют "низкоэнергетическую" и "среднеэнергетическую" моды. Согласно (2.22)–(2.26)

собственные частоты гибридных мод зависят от величин плазменной частоты,  $\omega_p$ , резонансной частоты,  $\omega_0$ , и приведенной силы осциллятора,  $f$ , а также от отношения  $\zeta = (r_1/r_2)^3$ . Для наглядности приведем здесь конкретный вид коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  в формуле (2.28) в случае, когда  $\varepsilon_h = \varepsilon_J^\infty = \varepsilon_m^\infty = 1$ . Тогда  $l = 2$ ,  $m = 4$ ,  $n = 1$ , а выражения для  $a$ ,  $b$ , и  $c$  существенно упрощаются

$$a = -\frac{1}{3} [3(f+2)\omega_0^2 + \omega_p^2], \quad c = -\frac{\omega_0^4 \omega_p^2}{9} [3 + f(1+2\zeta)], \quad (2.29)$$

$$b = \frac{\omega_0^2}{9} \{ \omega_0^2 [2f^2(1-\zeta) + 9(f+1)] + \omega_p^2 [f(1+2\zeta) + 6] \}. \quad (2.30)$$

В общем случае коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и частоты гибридных мод зависят также от значений диэлектрической проницаемости окружающей частицу среды  $\varepsilon_h$  и констант  $\varepsilon_m^\infty$ ,  $\varepsilon_J^\infty$ .

### 2.6.2. Зависимости частот гибридных мод и интенсивностей максимумов пиков фотопоглощения от силы осциллятора перехода в J-полосе красителя

Рассмотрим влияние приведенной силы осциллятора перехода,  $f$ , в J-полосе оболочки красителя на положения максимумов и на интенсивности пиков в спектрах поглощения частиц Ag/J-агрегат (см. Рис. 2.12 и 2.13). Соответствующие точные численные расчеты были выполнены для различных значений внутреннего,  $r_1$ , и внешнего,  $r_2$ , радиусов частицы:  $r_1 = 10$  нм,  $r_2 = 12$  нм (кривые 1);  $r_1 = 15$  нм,  $r_2 = 18$  нм (кривые 2);  $r_1 = 20$  нм,  $r_2 = 24$  нм (кривые 3), причем значения  $r_1$  и  $r_2$  выбраны таким образом, чтобы их отношение оставалось неизменным ( $r_1/r_2 = 5/6$ ). Штриховые кривые на Рис. 2.12 показывают результаты расчетов частот гибридных мод частицы, проведенных в рамках простой аналитической модели предыдущего раздела. Значения всех оптических констант, относящихся к J-агрегатной оболочке (кроме силы осциллятора,  $f$ ), приняты здесь равными соответствующим величинам для ТС-красителя (см. Таблицу I).

Поскольку радиус ядра в приведенных на Рис. 2.12, 2.13 расчетах не превышает 20 нм, то все мультипольные резонансы высокого порядка (квадрупольный, октупольный и др.) не вносят заметного вклада в сечение поглощения. Поэтому гибридные моды композитной системы возникают здесь только

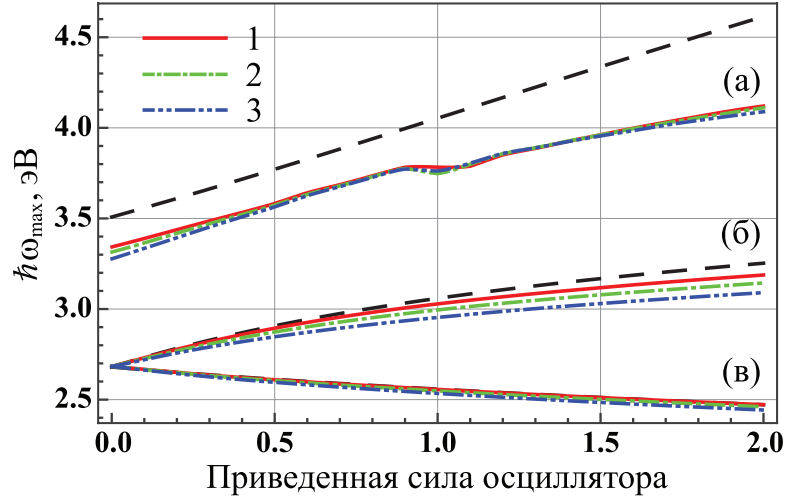


Рис. 2.12: Спектральные положения максимумов "высокоэнергетического" (а), "средне-энергетического" (б) и "низкоэнергетического" (в) пиков поглощения частиц Ag/J-агрегат в зависимости от приведенной силы осциллятора,  $f$ . Сплошные и штрих-пунктирные кривые соответствуют различным геометрическим параметрам системы:  $r_1 = 10$  нм,  $r_2 = 12$  нм (1);  $r_1 = 15$  нм,  $r_2 = 18$  нм (2);  $r_1 = 20$  нм,  $r_2 = 24$  нм (3) с фиксированным отношением,  $r_1/r_2 = 5/6$ . Штриховые кривые – соответствующие аналитические результаты (2.21)–(2.25), полученные для того же значения  $r_1/r_2$ .

в результате взаимодействия френкелевского экситона J-агрегатной оболочки красителя и дипольного плазмонного резонанса в серебряном ядре. Если  $f \neq 0$ , то, как и следовало ожидать, в спектре поглощения системы Ag/J-агрегат наблюдается три различных пика, что находится в полном согласии с аналитической моделью. Как видно из Рис. 2.12 и 2.13, эти пики ведут себя различным образом при изменении величины силы осциллятора. Увеличение  $f$  приводит к относительно небольшому отрицательному сдвигу "низкоэнергетического" пика (в), в то время как сдвиги "среднеэнергетического" (б) и "высокоэнергетического" (а) пиков оказываются положительными. При  $f \rightarrow 0$  "низкоэнергетический" и "среднеэнергетический" пики сдвигаются друг к другу, образуя единый пик. Соответствующее максимальное значение сечения поглощения стремится к нулю при уменьшении  $f$  (см. Рис. 2.13б,в). В то же время, частота "высокоэнергетического" пика падает при уменьшении  $f$  и становится приблизительно равной  $\hbar\omega \approx 3.3$  эВ при  $f = 0$  (см. Рис. 2.12). Интенсивность этого пика не стремится к нулю при  $f \rightarrow 0$  (см. Рис. 2.13а). Таким образом спектр поглощения при  $f = 0$  состоит всего из одного пика. Это соответствует случаю металлической частицы, покрытой тонким пассивным слоем с постоянной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_\infty^J$  и окруженной внешней средой с проницаемостью  $\varepsilon_h$  (см. формулу (2.27) и Рис. 1).

Сравнение результатов, представленных пронумерованными цветными и

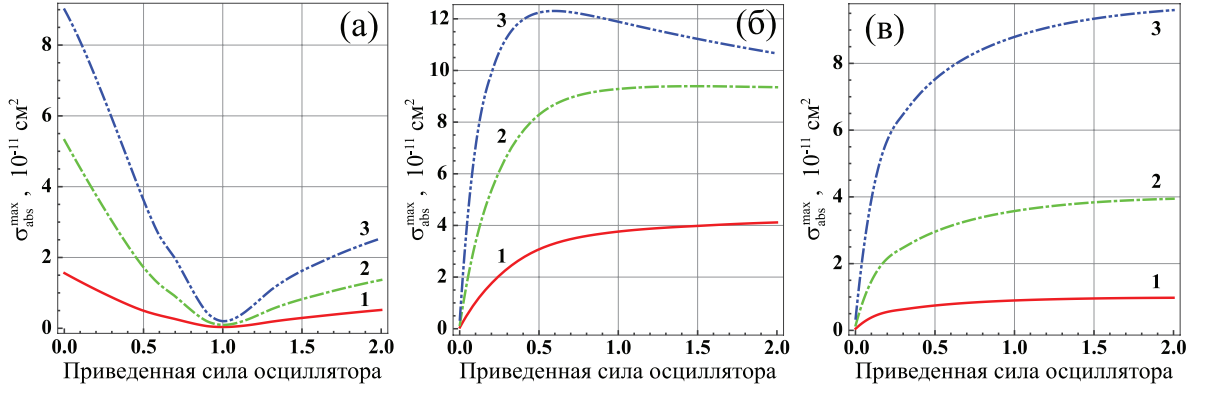


Рис. 2.13: Максимальные значения сечений в пиках поглощения частиц Ag/J-агрегат в зависимости от приведенной силы осциллятора,  $f$ . Геометрические параметры системы:  $r_1 = 10$  нм,  $r_2 = 12$  нм (1);  $r_1 = 15$  нм,  $r_2 = 18$  нм (2);  $r_1 = 20$  нм,  $r_2 = 24$  нм (3). Панели а, б и в соответствуют "высокоэнергетическому", "среднеэнергетическому" и "низкоэнергетическому" пикам.

черными штриховыми кривыми на Рис. 2.12 показывает, что предложенная аналитическая модель для расчета частот гибридных мод наночастиц неплохо описывает все основные закономерности в поведении положений пиков поглощения в зависимости от приведенной силы осциллятора. Некоторые количественные расхождения между результатами этой модели и точного численного расчета присутствуют только для "высокоэнергетического" пика, лежащего вблизи переходов электронов между валентной  $d$ -зоной и  $sp$ -зоной проводимости серебра ( $\hbar\omega_g = 3.7$  эВ). В этом спектральном диапазоне диэлектрическая функция серебра не может быть адекватно описана только формулой Друде. Поэтому для надежного количественного описания поведения этой гибридной моды для энергий фотонов близких к границе межзонных переходов аналитический подход следует дополнить корректным учетом вклада в диэлектрическую функцию связанных электронов. Это и сделано в точных численных расчетах, представленных на Рис. 2.12 и 2.13, которые наряду с вкладом межзонных переходов в Ag корректно учитывают ширину линии,  $\Gamma$ , J-пика поглощения оболочки красителя и коэффициенты затухания свободных,  $\gamma_{\text{intra}}$ , и связанных,  $\gamma_{\text{inter}}$ , электронов в серебряном ядре.

Обсудим более детально зависимости сечений в максимумах пиков поглощения от величины силы осциллятора,  $f$ . Как уже было упомянуто, интенсивности "низкоэнергетического" и "среднеэнергетического" пиков становятся равными нулю при  $f \rightarrow 0$  (см. Рис. 2.13б,в). Интенсивность "низкоэнергетического" пика монотонно растет с увеличением силы осциллятора для всех рассматриваемых геометрических параметров. Интенсивность "среднеэнер-

гетического" пика растет для значений  $r_1 = 10$  нм,  $r_2 = 12$  нм (кривая 1) и  $r_1 = 15$  нм,  $r_2 = 18$  нм (кривая 2). Для значений  $r_1 = 20$  нм,  $r_2 = 24$  нм (кривая 3) она достигает максимума при  $f = 0.5$ , а затем убывает с увеличением  $f$ . Интенсивность "высокоэнергетического" пика при  $f = 0$  такая же, как и пика плазмонного резонанса металлической частицы, покрытой тонким пассивным слоем с постоянной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_\infty^J$  и окруженной внешней средой с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_h$ . Интенсивность этого пика падает при увеличении силы осциллятора и становится равной нулю при  $f \approx 1.1$  (см. Рис. 2.13а). Дальнейшее увеличение  $f$  приводит к росту интенсивности "высокоэнергетического" пика. Этот провал можно объяснить, используя формулы (2.6) и (3.15) квазистатического приближения. Когда сила осциллятора принимает определенное значение ( $f \approx 1.1$ ), числитель мнимой части поляризуемости гибридной частицы (а, следовательно, и сечение поглощения) становится равным нулю. Это происходит при энергиях фотонов  $\hbar\omega \approx 3.8$  эВ, соответствующих положению "высокоэнергетического" максимума.

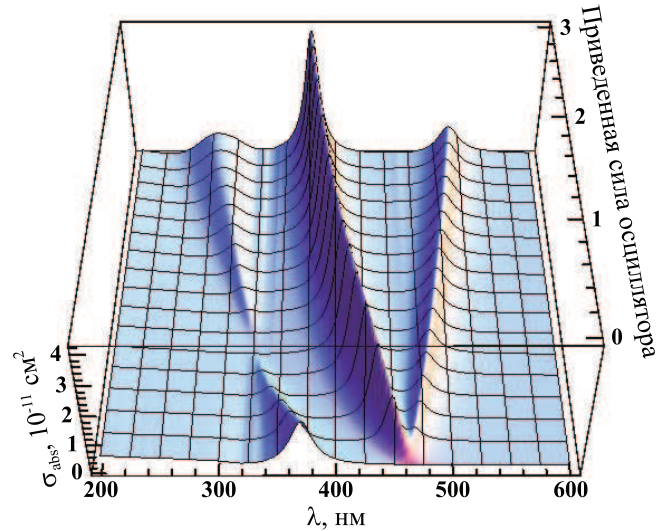


Рис. 2.14: Сечения поглощения частиц Ag/J-агрегат в водном растворе в зависимости от длины световой волны в вакууме,  $\lambda$ , и приведенной силы осциллятора,  $f$ , молекулярного J-агрегата. Радиус ядра  $r_1 = 10$  нм; внешний радиус частицы:  $r_2 = 12$  нм.

Все эти закономерности в поведении процесса поглощения света частицами Ag/J-агрегат иллюстрируются на Рис. 2.14, на котором приведены результаты расчета сечения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , в зависимости от длины волны,  $\lambda$ , и силы осциллятора перехода,  $f$  в J-полосе красителя. Видно, что "низкоэнергетический" и "среднеэнергетический" пики смещаются друг к другу при уменьшении  $f$  от 3 до 0. Интенсивности обоих пиков уменьшаются и, в конечном итоге, они



формируют единый слабоинтенсивный пик с максимумом при  $\lambda = 479$  нм, который пропадает при  $f \rightarrow 0$ . В то же время, расположенный в ультрафиолетовой области спектра пик претерпевает красный сдвиг при уменьшении  $f$ . Положение его максимума оказывается равным  $\lambda = 371$  нм при  $f = 0$ . Максимальная интенсивность "высокоэнергетического" пика падает практически до нуля при  $f = 1.1$  и  $\lambda = 325$  нм, а затем снова начинает возрастать.

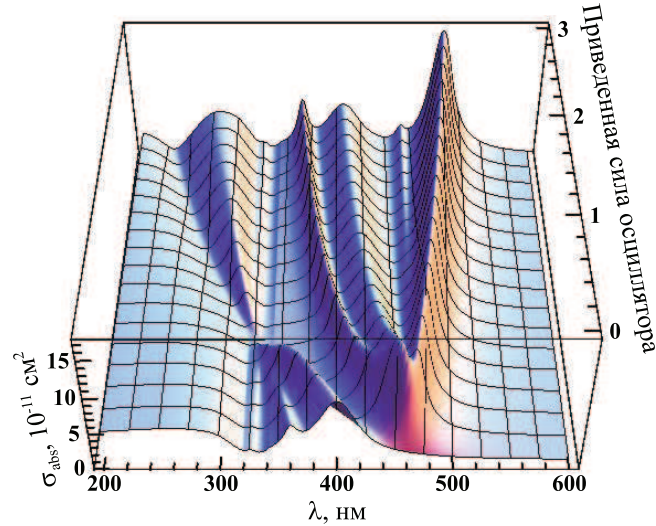


Рис. 2.15: Сечения поглощения частиц Ag/J-агрегат в водном растворе в зависимости от длины волны света в вакууме,  $\lambda$ , и приведенной силы осциллятора,  $f$ , молекулярного J-агрегата. Радиус ядра  $r_1 = 30$  нм; внешний радиус частицы:  $r_2 = 33$  нм.

Результаты, представленные на Рис. 2.14, были получены для относительно малого размера частицы ( $r_1 = 10$  нм и  $r_2 = 12$  нм), при котором спектральное поведение определяется взаимодействием френкелевского экситона и дипольного плазмона. При существенном увеличении радиуса частицы френкелевский экситон взаимодействует как с дипольным, так и с квадрупольным плазмонами. Это приводит к появлению нескольких дополнительных пиков в спектрах фотопоглощения гибридных наночастиц. Этот эффект наглядно демонстрирует Рис. 2.15, на котором приведено сечение поглощения частиц Ag/J-агрегат с геометрическими параметрами ( $r_1 = 30$  нм и  $r_2 = 33$  нм) как функция длины световой волны,  $\lambda$ , и силы осциллятора перехода  $f$ .

### 2.6.3. Зависимости положений спектральных пиков от радиуса ядра и толщины оболочки наночастицы

На Рис. 2.16 представлены зависимости положений спектральных пиков поглощения композитной системы Ag/ТС от радиуса ядра  $r_1$ . Вычисления

были проведены для нескольких значений толщины оболочки ( $l = 1, 3$  и  $5$  нм – панели а, б и в, соответственно). Красными пунктирными линиями показаны результаты, полученные на основе общих формул расширенной теории Ми для двухслойной сферы. Черные кривые демонстрируют соответствующие аналитические результаты для собственных частот гибридных мод, полученные в квазистатическом приближении с использованием (2.21) для тех же геометрических параметров композитной системы (см. также (2.22)–(2.26)). Из рисунка ясно видно, что если радиус ядра не слишком велик ( $r_1 \lesssim 20 - 25$  нм) в спектре поглощения наблюдается три пика, соответствующих трем различным действительным корням уравнения (2.21).

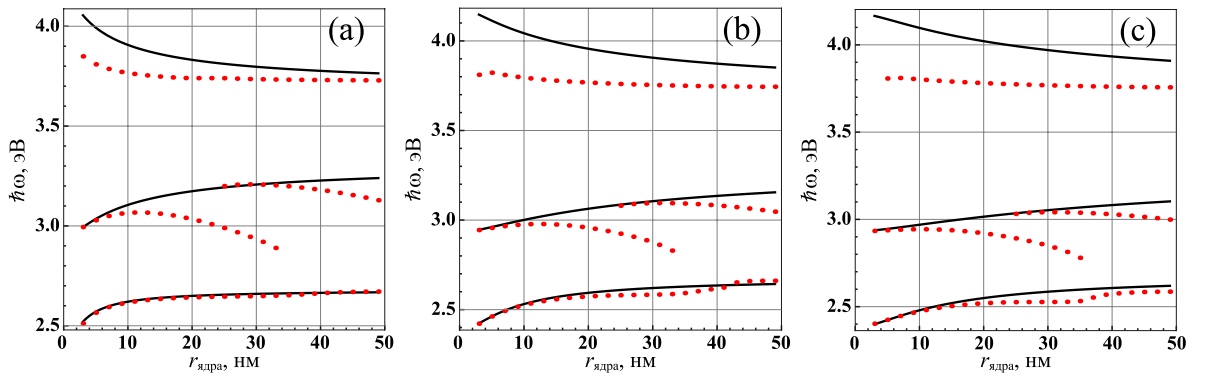


Рис. 2.16: Зависимость положений максимумов спектральных пиков частиц Ag/ТС от радиуса ядра,  $r_1$  (красные пунктирные линии). Расчеты проведены для различных значений толщины оболочки:  $l = 1$  нм (панель а);  $l = 3$  нм (панель б);  $l = 5$  нм (панель в). Черные кривые показаны результаты, полученные с использованием уравнений (2.21)–(2.25) для соответствующих геометрических параметров.

Частота "низкоэнергетического" пика (кривые 3) растет с увеличением радиуса ядра. Эта зависимость довольно слабая в области  $r_1 \gtrsim 10 - 20$  нм. Частота "высокоэнергетического" пика (кривые 1), расположенного в ультрафиолетовой области спектра, наоборот, уменьшается с увеличением радиуса ядра. В то же время, влияние радиуса ядра на частоту этого пика становится менее выраженным с увеличением толщины J-агрегатной оболочки (сравните панели а, б и в на Рис. 2.16). Зависимость от  $r$  положения "среднеэнергетического" спектрального оказывается существенно более сложным (см. кривые 2 и 2'). Во-первых, возникает дополнительный пик (2'), когда радиус ядра становится приблизительно равным или большим 25 нм. Этот пик поглощения обусловлен взаимодействием экситона с квадрупольным плазмоном в металлическом ядре. Другой "среднеэнергетический" пик (2), наблюдающийся для небольших значений  $r_1 \lesssim 35$  нм, является результатом взаимодействия

экситона с дипольным плазмоном. С увеличением радиуса ядра оба "среднеэнергетических" пика (2 и 2') сначала медленно растут, достигают своих максимумов и уменьшаются. Дипольный максимум (2) исчезает при  $r_1 \gtrsim 35$  нм из-за того, что он оказывается так близко к "низкоэнергетическому" пику (3), что они формируют единый пик, о чем уже было упомянуто в Разд. III.

Следует сделать, также, некоторые замечания относительно изменения положения максимумов пиков при варьировании толщины оболочки,  $l$ , для частиц Ag/J-агрегат. Согласно проведенным вычислениям собственные частоты "среднеэнергетического" и "низкоэнергетического" пиков немного уменьшаются с ростом величины  $l$ . Этот эффект проявляется гораздо ярче для систем металл/J-агрегат с малым радиусом ядра. Частота  $\omega_{\max}$  гибридного пика (1), наоборот, сдвигается в область высоких энергий при увеличении толщины оболочки, однако этот эффект довольно слабый.

Сплошными кривыми на Рис. 2.16 представлены соответствующие результаты для собственных частот гибридных мод, полученные с помощью простого уравнения (2.21) для тех же геометрических параметров частицы Ag/J-агрегат. Видно, что аналитическая модель неплохо описывает поведение "низкоэнергетического" максимума поглощения композитной системы при изменении радиуса ядра. Она также адекватно воспроизводит качественное поведение зависимости от  $r$  собственной частоты "высокоэнергетической" гибридной моды. Однако, существуют некоторые количественные расхождения между аналитическими результатами и численными расчетами. Объясняется это теми же причинами, что уже были упомянуты в предыдущем разделе. Во-первых, простая аналитическая модель не принимает в расчет ширины плазмонного и экситонного пиков, а также вклад межзонных переходов в диэлектрическую функцию серебра, что становится особенно важным при  $\hbar \gtrsim 3.7$  эВ, где модель Друде становится неприменимой. Во-вторых, простое уравнение (2.21) было получено в квазистатическом приближении с использованием (2.20) для описания взаимодействия между экситоном Френкеля и дипольным плазмоном. Следовательно, сплошные кривые на Рис. 2.16, строго говоря, могут адекватно демонстрировать поведение положений максимумов только при достаточно малых значениях радиуса ядра. Поэтому количественное согласие аналитических и численных результатов для дипольного "среднеэнергетического" пика (2) наблюдается только в области  $r_1 \lesssim 10 - 15$  нм.

## 2.7. Сравнение теории с экспериментом для металлических частиц (Ag, Au, Cu, Al) с J-агрегатной оболочкой

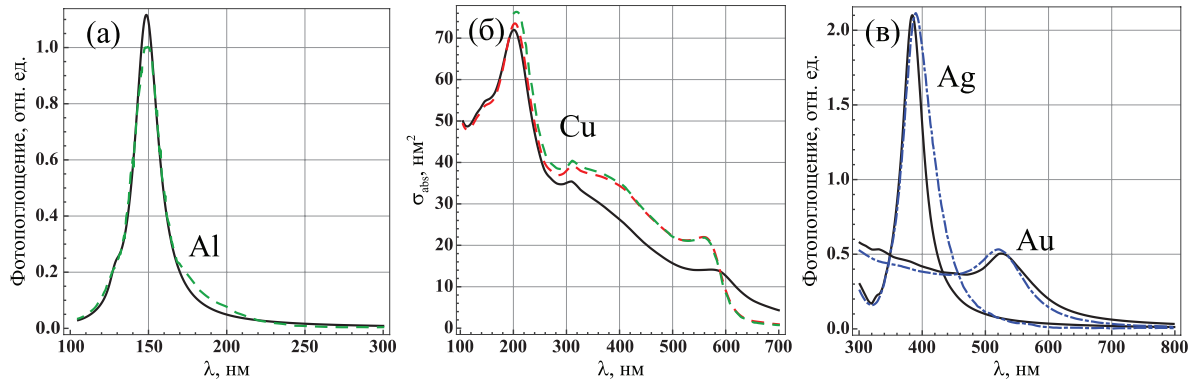


Рис. 2.17: Сравнение результатов расчета (см. формулы (1.1), (2.1)–(2.5)) спектров поглощения света металлическими наночастицами Al, Cu, Ag и Au, проведенных с использованием частотно и размерно-зависящих диэлектрических функций (черные сплошные кривые), с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными. (а) Фотопоглощение алюминиевыми частицами радиусом  $r = 10$  нм в воздухе (зеленая штриховая кривая – расчет, проведенный в работе [115]). (б) Сечение фотопоглощения медными частицами радиусом  $r = 5$  нм в водном растворе (красная и зеленая штриховые кривые – расчеты, проведенные соответственно в данной работе и в работе [65] с использованием диэлектрических функций объемного образца). (в) Фотопоглощение серебряными и золотыми частицами радиусом  $r = 5$  нм в водном растворе (синяя штрих-пунктирная кривая – эксперимент [51]).

Проведем теперь сравнение результатов для непокрытых металлических частиц и для гибридных частиц металл/J-агрегат с имеющимися в литературе экспериментальными и теоретическими данными. На Рис. 2.17 черными сплошными кривыми показаны результаты, полученные в рамках обобщенной теории Ми с использованием частотно- и размерно-зависящих диэлектрических функций (см. (2.10)–(2.13)) наночастиц Al, Cu, и Ag, Au (панели а, б и в, соответственно). Здесь же на панели а нанесен рассчитанный в [115] спектр поглощения Al, а на панели в – экспериментальные данные [51] для Ag и Au. В обоих случаях имеет место хорошее согласие расчетов с имеющимися результатами. На панели б дополнительно к черным кривым, приведены результаты расчетов, выполненные с использованием диэлектрической функции объемного медного образца (красная штриховая кривая), поскольку именно для этого случая имеются результаты аналогичного расчета [65] (зеленая штриховая кривая). Видно, что и в этом случае наблюдается хорошее совпадение результатов. Наибольший интерес представляет сравнение (см.

Рис. 2.18) результатов расчетов спектров фотопоглощения гибридных наночастиц Ag/ТС и Au/ТС (с радиусом ядра  $r_1 = 5$  нм и толщиной J-агрегатной оболочки  $l = 1$  нм) с соответствующими экспериментальными данными [51] (синие штрих-пунктирные кривые). Как следует из этого сравнения, расчеты успешно воспроизводят все основные качественные особенности в спектрах фотопоглощения исследуемых композитных наночастиц и дают вполне разумные количественные результаты.

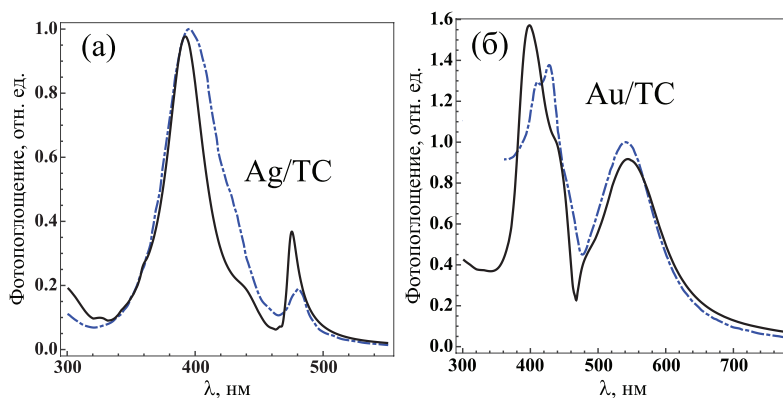


Рис. 2.18: Сравнение спектров поглощения света гибридными наночастицами Ag/ТС (а) и Au/ТС (б) в водном растворе, рассчитанных по формулам (1.1), (2.1)–(2.5) с использованием частотно и размерно-зависящих диэлектрических функций (черные сплошные кривые), с экспериментальными данными [51] (синие штрих-пунктирные кривые).

Следует особо подчеркнуть, что при сравнении результатов расчета спектров фотопоглощения композитных наночастиц в коллоидном растворе с полученными в работе [60] экспериментальными данными необходимо дополнительно учитывать реальное распределение частиц по размерам. Согласно экспериментальным данным [60], во время синтеза получались частицы с размерами ядра,  $r_1$ , от 2.5 нм до 4.5 нм (Рис. 1.6а). Толщина,  $l$ , J-агрегатной оболочки цианинового красителя была приблизительно одинаковой и составляла 1 нм. Результаты расчета спектра поглощения коллоидного раствора металлоорганических наночастиц (Ag/J-агрегат), проведенного с учетом реальной функции распределения частиц по размерам показаны на Рис. 2.19. На этом же рисунке приведены экспериментальные данные по фотопоглощению исследуемого раствора. Согласно расчетам спектр поглощения имеет два пика с максимумами при  $\lambda_1 = 393$  нм и  $\lambda_2 = 478$  нм. Соответствующие экспериментальные значения составляют:  $\lambda_1 = 399$  нм и  $\lambda_2 = 484$  нм. Таким образом, проведенные расчеты неплохо количественно воспроизводят результаты эксперимента.

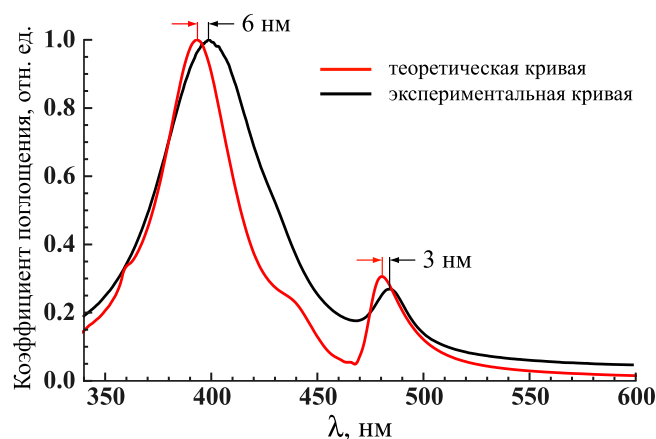


Рис. 2.19: Сравнение результатов расчета спектра фотопоглощения композитных наночастиц (Ag/J-агрегат) в водном растворе (проведенного с учетом реальной функции распределения частиц по размерам) с полученными в работе [60] экспериментальными данными.

## 2.8. Оценка роли нелокальных явлений

Учет нелокальных эффектов в рамках применимости гидродинамической модели пространственной дисперсии приводит к тому, что максимум поглощения металлическими частицами смещается в коротковолновую область спектра тем сильнее, чем меньше размер шарика. Одновременно с этим уменьшается величина пика поглощения (см. Рис.2.20).

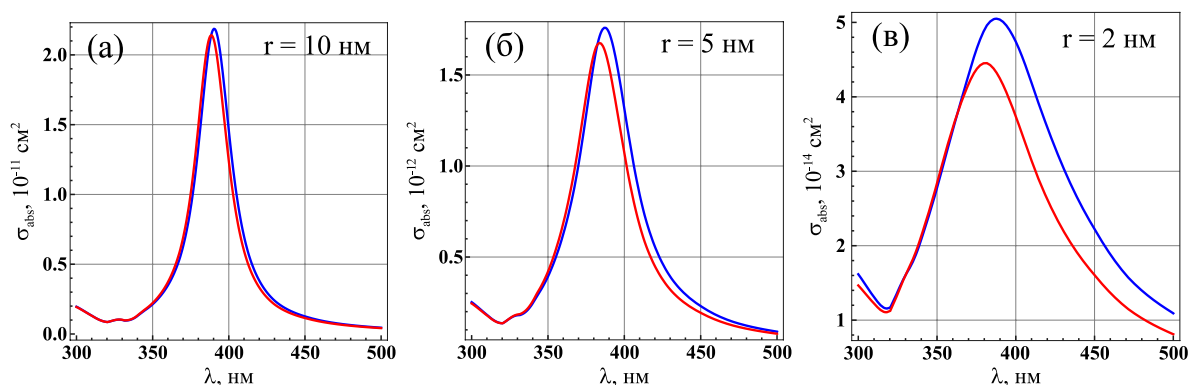


Рис. 2.20: Спектры поглощения Ag наночастиц радиуса  $r$  с учетом (красные кривые) и без учета (синие кривые) нелокальных эффектов: (а)  $r = 10$  нм, (б)  $r = 5$  нм, (в)  $r = 2$  нм.

Для серебряных наночастиц  $r = 1$  нм сдвиг максимума поглощения оказывается равным 11 нм и быстро уменьшается при увеличении радиуса. Уже при  $r = 10$  нм этот сдвиг составляет всего 1 нм, а при  $r > 10$  нм практически незаметен. Для золотых наночастиц нелокальные эффекты проявляются слабо и заключаются, в основном, в уменьшении величины пика поглощения (см. Рис. 2.21).

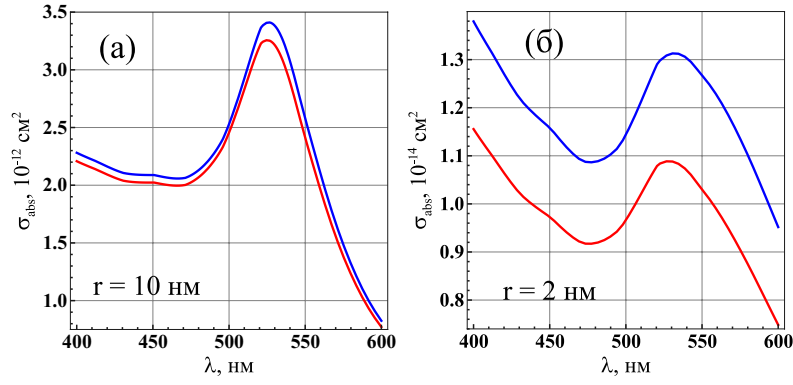


Рис. 2.21: Спектры поглощения Au наночастиц радиуса  $r$  с учетом (красные кривые) и без учета (синие кривые) нелокальных эффектов: (а)  $r = 10$  нм, (б)  $r = 2$  нм.

## 2.9. Выводы

Проведены расчеты сечений поглощения и рассеяния света металлическими частицами (Ag, Au, Cu, Al), покрытыми различными цианиновыми красителями (ТС, ОС, РИС). 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. 2.3–2.5). Это есть результат различного влияния плазмон-экситонного взаимодействия в такого рода системах в режимах слабой и сильной связи.

Особое внимание уделено исследованию размерных эффектов. Их влияние на оптические свойства систем металл/J-агрегат сильно зависит от внешнего радиуса частицы,  $r_2$ . В предельном случае малых значений  $r_2$  сечение поглощения определяется вкладом электрического дипольного члена и может быть адекватно описано в рамках квазистатического приближения. При этом вклад процесса рассеяния в сечение экстинкции пренебрежимо мал (см. Рис. 3.12а). Тогда, помимо очевидного роста величины сечения при увеличении объема частицы ( $\sigma_{\text{abs}} \propto r_2^3$ ) 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 (см. (2.6) и (3.15)). 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,  $\varepsilon_{\text{intra}}$ . 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  $l_{\infty}^{\text{Ag}} = 52$  нм. Для частиц с золотым ядром роль размерного эффекта существенна, но значительно слабее, чем для частиц с серебряным ядром. Это, главным образом, следствие меньшего значения  $l_{\infty}^{\text{Au}} = 13$  нм в объемном золотом образце.

Простые формулы (2.6) и (3.15) квазистатического приближения становятся неприменимыми для адекватного количественного описания процесса поглощения, когда размер частицы становится больше  $\sim 10 - 15$  нм (см. Рис. 2.3, 2.4). При дальнейшем увеличении размера частицы спектры фотопоглощения выглядят более сложным образом из-за влияния дополнительных мультипольных плазмонных резонансов. Этот факт продемонстрирован на Рис. 2.5а на примере спектров поглощения частиц Ag/ТС с радиусом  $r_2 = 33$  нм. Здесь помимо пиков гибридной системы, образующихся при взаимодействии френкелевского экситона с дипольным плазмоном, наблюдается еще один пик, обусловленный возбуждением квадрупольного плазмона в металлическом ядре. В рассмотренных примерах этот пик становится особенно интенсивным при значении радиуса частицы  $r_2 = 45$  нм (см. Рис. 2.5б).

Некоторые дополнительные особенности в спектрах экстинкции возникают из-за конкуренции вкладов процессов поглощения и рассеяния при увеличении размера частицы (см. Рис. 3.12). 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  $r_2 \gtrsim 55 - 60$  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. 2.12). Изменение величины  $f$  приводит также к значительному перераспределению интенсивностей пиков по спектру (см. Рис. 2.13а-в). Найдены области длин волн и сил осцилляторов, в которых возникают минимумы и максимумы фотопоглощения (см. Рис. 2.14, 2.15). 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.

## Глава 3. Оптические свойства трехслойных металлоорганических наночастиц с внешней J-агрегатной оболочкой

В данной главе представлены результаты диссертации, посвященные исследованию эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в поглощении и рассеянии света трехслойными металлоорганическими частицами. Рассмотрены частицы двух типов: (1) представляющие из себя металлическое ядро и оболочку из цианинового красителя в J-агрегатном состоянии, отделенные друг от друга промежуточными пассивным диэлектриком; (2) металлические нанооболочки с диэлектрическим или полупроводниковым ядром, покрытые молекулярным J-агрегатом красителя. Расчеты проведены в рамках обобщенной теории Ми для трех концентрических сферических слоев в широком диапазоне геометрических параметров системы для различных материалов. Будет продемонстрировано отличие спектральных свойств таких систем от случая двухслойных частиц, рассмотренных ранее.

### 3.1. Предварительные замечания

В ряде работ [53, 54] были синтезированы сферически-симметричные трехслойные наноструктуры, состоящие из золотого или серебряного ядра, внешней J-агрегатной оболочки красителя и промежуточного пассивного слоя между ними. Такие наноструктуры интересны наличием промежуточного диэлектрического слоя, который дает дополнительную возможность влиять на характер и величину электромагнитной связи металлического ядра и J-агрегатной оболочки. Таким образом, появляется еще одна возможность влиять на оптические свойства металлоорганических систем.

В [90], также, были синтезированы трехкомпонентные наночастицы

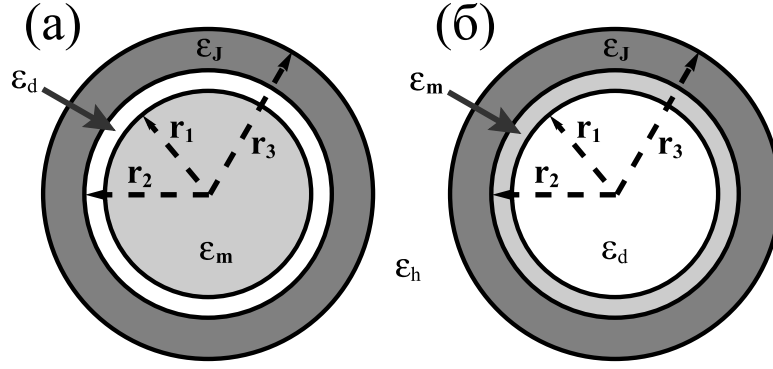


Рис. 3.1: Схематическая структура исследуемых наночастиц. Панель *а* – частица с металлическим ядром,  $\varepsilon_m$ , внешней J-агрегатной оболочкой,  $\varepsilon_J$ , и промежуточным пассивным диэлектрическим слоем,  $\varepsilon_s$ . Панель *б* – частица с диэлектрическим (полупроводниковым) ядром,  $\varepsilon_d$ , металлической оболочкой  $\varepsilon_m$ , покрытой J-агрегатом,  $\varepsilon_J$ . Величина  $\varepsilon_h$  обозначает диэлектрическую проницаемость окружающей среды.

SiO<sub>2</sub>/Au/J-агрегат. Они созданы на основе металлических наноболочек (SiO<sub>2</sub>/Au) при покрытии их внешним слоем молекулярных J-агрегатов цианиновых красителей. Регулируемость плазмонных резонансных частот в таких системах делает их привлекательными для эффективного преобразования солнечной энергии [102] и ряда медицинских приложений.

## 3.2. Исходные формулы для сечений поглощения и рассеяния света трехкомпонентными частицами

### 3.2.1. Коэффициенты мультипольного разложения для вкладов ТМ и ТЕ мод

Схематическое изображение изучаемых трехкомпонентных частиц показано на Рис. 3.1. Материалы, из которых состоят концентрические сферические слои, предполагаются однородными и изотропными с комплексными частотно-зависящими диэлектрическими функциями  $\varepsilon_1(\omega)$ ,  $\varepsilon_2(\omega)$  и  $\varepsilon_3(\omega)$  и магнитными проницаемостями  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 1$ . Частица окружена средой с диэлектрической и магнитной проницаемостями  $\varepsilon_h(\omega)$  и  $\mu_h = 1$ . На частицу падает плоская монохроматическая волна  $\propto \exp(-i\omega t + ik_h z)$ , которая частично рассеивается и поглощается. Общие выражения для сечений поглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , и рассеяния,  $\sigma_{\text{scat}}$ , света многослойной сферической частицей, а также для полного сечения экстинкции,  $\sigma_{\text{ext}}$ , имеют вид (1.1)-(1.3), где  $a_n$  и  $b_n$  – коэффициенты разложения поперечно-электрических (ТЕ) и поперечно-магнитных (ТМ) мод рассеянной волны, соответственно.

Для трехкомпонентных частиц коэффициенты разложения  $a_n$  и  $b_n$ , полученные при решении системы уравнений с использованием граничных условий при  $r = r_1$ ,  $r = r_2$  и  $r = r_3$ , оказываются достаточно громоздкими. Поэтому в отличие от случая двухкомпонентных частиц коэффициенты  $a_n$  и  $b_n$ , соответствующие вкладам ТЕ- и ТМ-мод, удобно представить не в виде детерминантов, а использовать для них рекуррентные соотношения. Результаты можно записать следующим образом

$$a_n = \frac{X_n^{(a)}}{Y_n^{(a)}}, \quad b_n = \frac{X_n^{(b)}}{Y_n^{(b)}}. \quad (3.1)$$

Для ТЕ-мод величины  $X_n^{(a)}$  и  $Y_n^{(a)}$  принимают вид:

$$X_n^{(a)} = u_n(k_h r_3) [u'_n(k_3 r_3) + A_2 v'_n(k_3 r_3)] - \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_3}} u'_n(k_h r_3) [u_n(k_3 r_3) + A_2 v_n(k_3 r_3)], \quad (3.2)$$

$$Y_n^{(a)} = w_n(k_h r_3) [u'_n(k_3 r_3) + A_2 v'_n(k_3 r_3)] - \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_3}} w'_n(k_h r_3) [u_n(k_3 r_3) + A_2 v_n(k_3 r_3)]. \quad (3.3)$$

Здесь коэффициент  $A_2 = -p/q$  определяется из соотношений:

$$p = u_n(k_3 r_2) [u'_n(k_2 r_2) + A_1 v'_n(k_2 r_2)] - \sqrt{\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}} u'_n(k_3 r_2) [u_n(k_2 r_2) + A_1 v_n(k_2 r_2)], \quad (3.4)$$

$$q = v_n(k_3 r_2) [u'_n(k_2 r_2) + A_1 v'_n(k_2 r_2)] - \sqrt{\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}} v'_n(k_3 r_2) [u_n(k_2 r_2) + A_1 v_n(k_2 r_2)]. \quad (3.5)$$

Конечные выражения для  $p$ ,  $q$ ,  $A_2$ ,  $X_n^{(a)}$ ,  $Y_n^{(a)}$ , а следовательно, и коэффициентов разложения  $a_n$  получаются из уравнений (3.1)-(3.5) при подстановке в них в явном виде коэффициента  $A_1$ , выражающегося с помощью сферических функций Риккати-Бесселя,  $u_n(z) = z j_n(z)$ , Риккати-Неймана,  $v_n(z) = z y_n(z)$ , и Риккати-Ганкеля,  $w_n(z) = z h_n^{(1)}(z)$ , а также их производных по аргументу:

$$A_1 = -\frac{u_n(k_2 r_1) u'_n(k_1 r_1) - \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} u'_n(k_2 r_1) u_n(k_1 r_1)}{v_n(k_2 r_1) u'_n(k_1 r_1) - \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} v'_n(k_2 r_1) u_n(k_1 r_1)}. \quad (3.6)$$

Аналогично, коэффициенты разложения  $b_n = X_n^{(b)}/Y_n^{(b)}$ , определяющие вклад ТМ-мод в формулах для сечений поглощения, рассеяния и экстинкции (1.1)–(3.1), могут быть получены с помощью соотношений:

$$X_n^{(b)} = \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_3}} u_n(k_h r_3) [u'_n(k_3 r_3) + B_2 v'_n(k_3 r_3)] - u'_n(k_h r_3) [u_n(k_3 r_3) + B_2 v_n(k_3 r_3)], \quad (3.7)$$

$$Y_n^{(b)} = \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_3}} w_n(k_h r_3) [u'_n(k_3 r_3) + B_2 v'_n(k_3 r_3)] - w'_n(k_h r_3) [u_n(k_3 r_3) + B_2 v_n(k_3 r_3)]. \quad (3.8)$$

Здесь коэффициент  $B_2 = -s/t$  определяется с помощью следующих выражений

$$s = \sqrt{\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}} u_n(k_3 r_2) [u'_n(k_2 r_2) + B_1 v'_n(k_2 r_2)] - u'_n(k_3 r_2) [u_n(k_2 r_2) + B_1 v_n(k_2 r_2)], \quad (3.9)$$

$$t = \sqrt{\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}} v_n(k_3 r_2) [u'_n(k_2 r_2) + B_1 v'_n(k_2 r_2)] - v'_n(k_3 r_2) [u_n(k_2 r_2) + B_1 v_n(k_2 r_2)]. \quad (3.10)$$

Коэффициент  $B_1$  в (3.9) и (3.10) находится по формуле

$$B_1 = -\frac{\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} u_n(k_2 r_1) u'_n(k_1 r_1) - u'_n(k_2 r_1) u_n(k_1 r_1)}{\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} v_n(k_2 r_1) u'_n(k_1 r_1) - v'_n(k_2 r_1) u_n(k_1 r_1)}. \quad (3.11)$$

Таким образом при произвольном соотношении между размером частицы и длиной световой волны сечения поглощения, рассеяния и экстинкции вычисляются по формулам (1.1)–(1.3) обобщенной теории Ми с использованием приведенных выше выражений для коэффициентов разложения  $a_n$  и  $b_n$ .

В конкретных расчетах сечений поглощения и рассеяния света диэлектрическая функция  $\varepsilon_m(\omega, r_1)$  металлического ядра описывается (так же, как и ранее) с учетом вклада свободных и связанных электронов,  $\varepsilon_m = \varepsilon_{\text{intra}} + \varepsilon_{\text{inter}}$ ,

и размерного эффекта, который обусловлен рассеянием свободных электронов на сферической поверхности раздела металла и пассивного диэлектрического слоя. Диэлектрическая функция  $\varepsilon_J(\omega)$  молекулярного J-агрегата описывается формулой (2.18) с приведенной силой осциллятора,  $f$ , в J-полосе красителя, центральной частотой  $\omega_0$  и шириной  $\Gamma$  лоренцевского контура;  $\varepsilon_\infty^J$  обозначает значение диэлектрической проницаемости вдали от центра J-полосы поглощения.

Диэлектрическая проницаемость промежуточного пассивного слоя (spacer) между ядром и внешней оболочкой выбирается постоянной, значение которой  $\varepsilon_s = 2.25$  соответствует, используемому для этих целей в экспериментальных работах [53, 54] органическому материалу (ТМА: N,N,N-триметил(11-меркаптоундецил)хлорид аммония). В качестве окружающей среды в расчетах используется вода, диэлектрическая проницаемость которой в видимом диапазоне слабо изменяется  $1.77 < \varepsilon_w < 1.82$  при  $350 < \lambda \text{ (нм)} < 700$  (см. [113]).

### 3.2.2. Формулы квазистатического приближения

В случае, когда радиус частицы много меньше длины световой волны, можно воспользоваться дипольным приближением теории Ми. Тогда выражения для сечения поглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , и рассеяния,  $\sigma_{\text{scat}}$ , света композитной частицей могут быть записаны в виде:

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = 4\pi k_h V \text{Im} \{ \tilde{\alpha}(\omega) \}, \quad (3.12)$$

$$\sigma_{\text{scat}}(\omega) = \frac{8\pi}{3} k_h^4 V^2 |\tilde{\alpha}(\omega)|^2. \quad (3.13)$$

Здесь  $k_h$  – модуль волнового вектора падающего излучения в окружающей среде;  $\alpha = \tilde{\alpha}V$  и  $V$  – поляризуемость и объем частицы;  $\tilde{\alpha}$  – поляризуемость единицы объема.

Для гибридной частицы в коллоидном растворе, состоящей из  $N$  сферических слоев (первый слой – ядро частицы), введем следующие обозначения:  $\varepsilon_i$  – отношение комплексной диэлектрической функции материала  $i$ -ого слоя к диэлектрической проницаемости окружающей среды;  $r_i$  – внешний радиус  $i$ -ого слоя;  $\varepsilon_i^{\text{eff}}$  – эффективная комплексная диэлектрическая функция подсистемы, состоящей из первых  $i$  слоев. Тогда эффективная комплексная ди-

электрическая функция,  $\varepsilon_N^{\text{eff}}$ , сферической системы, состоящей из  $N$  слоев, может быть получена с помощью рекуррентного соотношения

$$\varepsilon_i^{\text{eff}} = \varepsilon_i \frac{2 \left(1 - (r_{i-1}/r_i)^3\right) \varepsilon_i + \left(1 + 2 (r_{i-1}/r_i)^3\right) \varepsilon_{i-1}^{\text{eff}}}{\left(2 + (r_{i-1}/r_i)^3\right) \varepsilon_i + \left(1 - (r_{i-1}/r_i)^3\right) \varepsilon_{i-1}^{\text{eff}}} . \quad (3.14)$$

Таким образом, комплексная диэлектрическая функция,  $\varepsilon \equiv \varepsilon_N^{\text{eff}}$ , многослойной сферической частицы в выражениях (3.12) и (3.13) определяется с помощью соотношения (3.14). Эффективная поляризуемость,  $\alpha$ , многослойной частицы описывается при этом стандартной формулой для однородной сферы

$$\alpha(\omega) = V \tilde{\alpha}(\omega), \quad \tilde{\alpha} = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h}, \quad (3.15)$$

в которой, однако, величина  $\varepsilon$  должна быть заменена на эффективную комплексную диэлектрическую функцию композитной  $N$ -слойной сферы,  $\varepsilon \equiv \varepsilon_N^{\text{eff}}$  (см. (3.14)),  $V$  – полный объем частицы, а  $\tilde{\alpha}$  – поляризуемость единицы объема. Эффективная дипольная поляризуемость трехслойной частицы,  $\alpha(\omega) = V \tilde{\alpha}(\omega)$ , имеет, таким образом, следующий вид [116]

$$\tilde{\alpha} = \frac{3}{4\pi} \frac{A(\varepsilon_3 - \varepsilon_h) - B(2\varepsilon_3 + \varepsilon_h)(r_2/r_3)^3}{A(2\varepsilon_3 + \varepsilon_h) - B(\varepsilon_3 - \varepsilon_h)(r_2/r_3)^3}. \quad (3.16)$$

Коэффициенты  $A$  и  $B$  в (3.16) вычисляются по формулам

$$A = (2\varepsilon_3 + \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1) + 2(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(r_1/r_2)^3, \quad (3.17)$$

$$B = (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1) + (\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(r_1/r_2)^3, \quad (3.18)$$

а полный объем частицы в выражениях (3.12), (3.13) и (3.15) равен  $V = 4\pi r_3^3/3$ .

### 3.3. Спектры поглощения и структура поля для частиц с металлическим ядром, внешней J-агрегатной оболочкой и промежуточным пассивным слоем

#### 3.3.1. Анализ поведения спектров фотопоглощения при изменении геометрических параметров частицы

Исследуем оптические свойства трехслойных наночастиц в водном растворе, состоящих из металлического ядра радиуса  $r_1$ , внешней J-агрегатной оболочки красителя толщиной  $\ell_J = r_3 - r_2$  и промежуточного диэлектрического слоя между ними толщиной  $l_s = r_2 - r_1$ . При взаимодействии с внешним электромагнитным полем этот слой выполняет роль пассивной диэлектрической прокладки между двумя активными слоями наночастицы: ядра, в котором возбуждаются локализованные поверхностные плазмоны, и внешней оболочки с локализованным в ней экситоном Френкеля. При варьировании толщины прокладки возникает дополнительная возможность (по сравнению со случаем двухслойных частиц: металл/J-агрегат) влиять на величину и характер электромагнитной связи ядра и оболочки и, тем самым, модифицировать спектральные характеристики гибридной наносистемы. Продемонстрируем это на примере наночастиц Ag/TMA/ТС с серебряным ядром, оболочкой цианинового красителя ТС и промежуточным органическим слоем TMA с показателем преломления  $n_s = 1.5$ . Для этого изучим изменение характера их спектра поглощения при варьировании толщины,  $l_s$ , промежуточного слоя и выясним отличия от случая двухкомпонентных наночастиц Ag/ТС.

На Рис. 3.2 приведены результаты расчетов спектров поглощения частиц с фиксированными размерами ядра и внешней оболочки ( $r_1 = 10$  нм,  $\ell_J = r_3 - r_2 = 3$  нм), толщина  $l_s$  промежуточного слоя которых изменяется от 0 до 5 нм (панель а) и от 5 до 19 нм (панель б). Видно, что при увеличении значения  $l_s$  сначала один из пиков поглощения (наиболее интенсивный) немного смещается в коротковолновую область спектра практически без изменения амплитуды. Другой пик смещается в ту же сторону, но значительно сильнее, а его амплитуда при этом уменьшается практически до нуля (красная кривая на Рис. 3.2а). Дальнейшее увеличение толщины  $l_s$  приводит к возникновению двух новых, практически не сдвигающихся по длине волны пиков, амплитуда которых возрастает. Положение правого максимума совпадает с положением максимума J-полосы поглощения ТС-красителя. Цен-



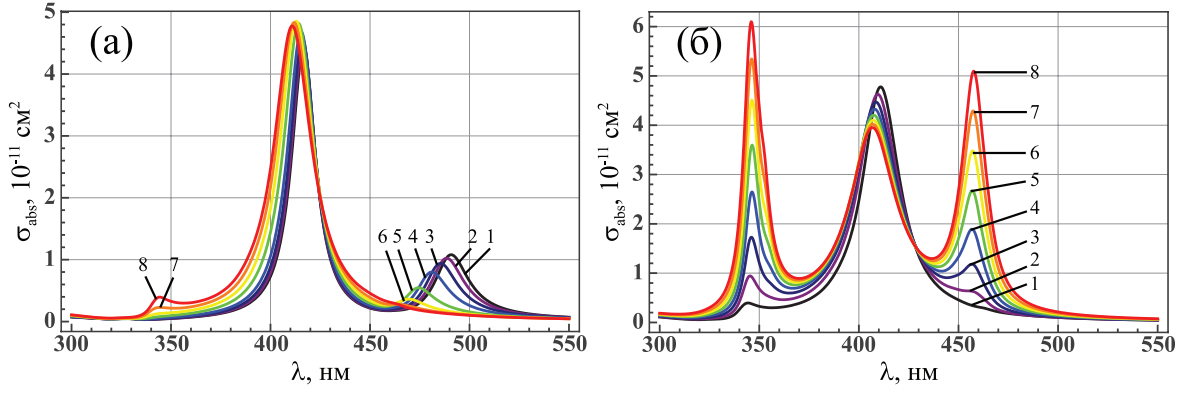


Рис. 3.2: Зависимости сечений поглощения света наночастицами Ag/TMA/ТС в водном растворе от длины световой волны в вакууме при различных значениях толщины промежуточного слоя  $l_s$  и фиксированных значениях радиуса ядра  $r_1 = 10$  нм и толщины внешней J-агрегатной оболочки  $l_J = 3$  нм. Кривые 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.

тральный пик (изначально ассоциировавшийся с плазмонным резонансом в металлическом ядре) при увеличении значения  $l_s$  продолжает сдвигаться в коротковолновую область спектра и уменьшаться по амплитуде. Это наглядно свидетельствует об ослаблении плазмон-экситонного взаимодействия при увеличении толщины промежуточного слоя между металлическим ядром и J-агрегатной оболочкой.

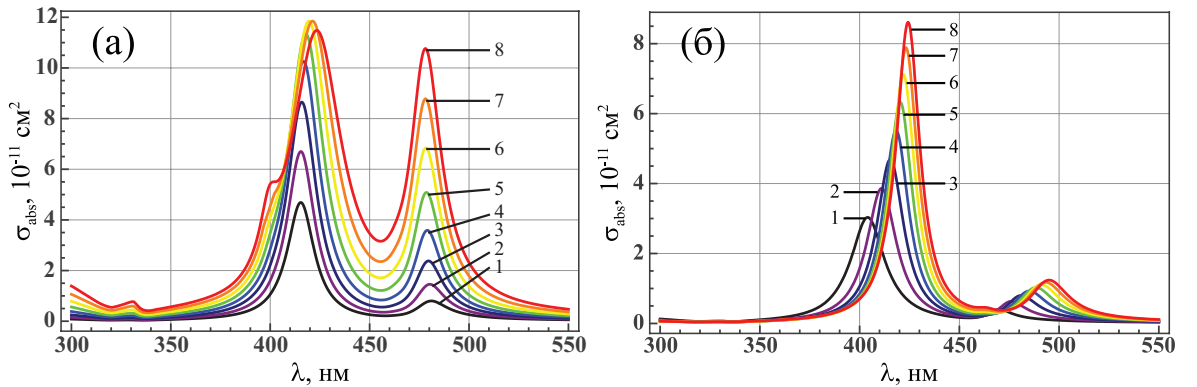


Рис. 3.3: Зависимости сечений поглощения света наночастицами Ag/TMA/ТС в водном растворе от длины волны в вакууме. Панель а: толщина внутренней оболочки  $l_s = 1$  нм и толщина внешней оболочки  $l_J = 3$  нм фиксированы; радиус ядра частицы  $r_1$  варьируется: (1)  $r_1 = 10$  нм, (2)  $r_1 = 12$  нм, (3)  $r_1 = 14$  нм, (4)  $r_1 = 16$  нм, (5)  $r_1 = 18$  нм, (6)  $r_1 = 20$  нм, (7)  $r_1 = 22$  нм, (8)  $r_1 = 24$  нм. Панель б: радиус ядра  $r_1 = 10$  нм и толщина внутренней оболочки  $l_s = 1$  нм фиксированы; толщина внешней J-агрегатной оболочки  $l_J$  варьируется: (1)  $l_J = 1$  нм, (2)  $l_J = 2$  нм, (3)  $l_J = 3$  нм, (4)  $l_J = 4$  нм, (5)  $l_J = 5$  нм, (6)  $l_J = 6$  нм, (7)  $l_J = 7$  нм, (8)  $l_J = 8$  нм.

Обсудим теперь поведение спектров поглощения в двух различных случаях: 1) при изменении радиуса ядра в диапазоне от 10 до 24 нм и фиксирован-

ных значениях толщины промежуточного слоя и внешней оболочки:  $l_s = 1$  нм,  $\ell_J = 3$  нм (Рис. 3.3а); 2) при изменении толщины внешней оболочки (от 1 до 8 нм) и фиксированных значениях радиуса ядра и толщины промежуточного слоя:  $r_1 = 10$  нм,  $l_s = 1$  нм (Рис. 3.3б). В обоих случаях в спектрах поглощения гибридных наночастиц имеются два пика в видимом диапазоне. При увеличении радиуса ядра или толщины J-агрегатного слоя величина сечения поглощения в максимуме увеличивается, что объясняется увеличением общего объема частицы  $V = \frac{4\pi}{3}r_3^3$ . Положения пиков фотопоглощения изменяются при варьировании радиуса ядра  $r_1$ , хотя и довольно слабо (см. Рис. 3.3а). Этот результат, по аналогии со случаем двухслойных частиц, объясняется тем фактом, что оптические свойства трехслойной системы (в частности, положения спектральных пиков) зависят от величин отношений  $r_1/r_2$  и  $r_2/r_3$ . В рассмотренном на Рис. 3.3а случае оба этих значения изменяются довольно слабо. Во втором случае (Рис. 3.3б) внешний радиус частицы изменяется от 12 до 19 нм, отношение  $r_1/r_2$  остается постоянным, а отношение  $r_2/r_3$  уменьшается от 0.92 до 0.56. Увеличение толщины  $\ell_J$  внешнего слоя при неизменных значениях  $r_1$  и  $l_s$  приводит к значительному сдвигу левого и правого пиков в длинноволновую область спектра по сравнению с предыдущим случаем.

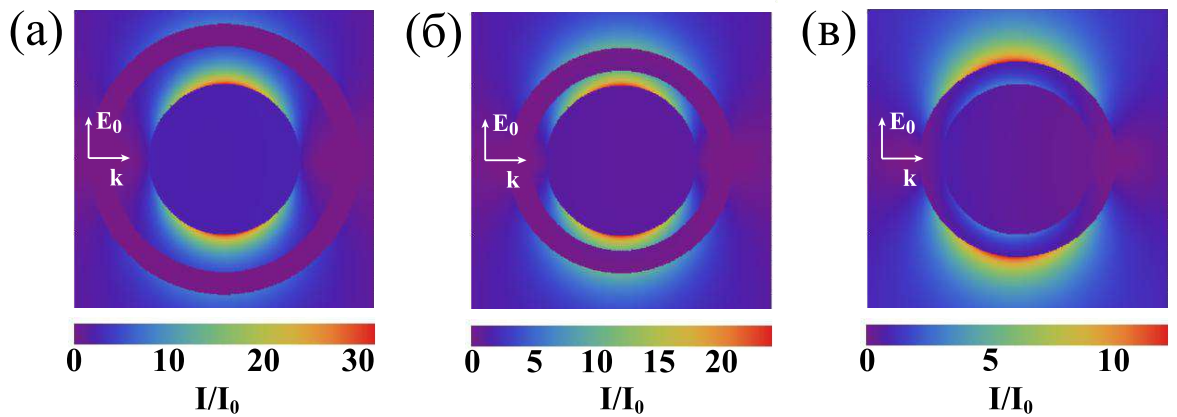


Рис. 3.4: Распределение квадрата модуля электрического поля в ближней зоне для частицы Ag/TMA/ТС с радиусом ядра  $r_1 = 10$  нм и толщиной внешней оболочки  $\ell_J = 3$  нм при трех различных значениях толщины  $l_s$  промежуточного диэлектрического слоя (ТМА). Результаты приведены в относительных единицах  $I/I_0 = |E/E_0|^2$ . Электромагнитная волна с амплитудой  $E_0$  падает на частицу слева; вектор  $\mathbf{E}_0$  лежит в плоскости рисунка. Значения  $l_s$  и длины волны падающего излучения полагались равными:  $l_s = 5$  нм,  $\lambda = 468$  нм (а);  $l_s = 2$  нм,  $\lambda = 475$  нм (б);  $l_s = 0$  нм,  $\lambda = 492$  нм (в).

Для рассматриваемых частиц были также проведены расчеты пространственного распределения полей внутри композитной частицы и вблизи ее поверхности. На Рис. 3.4 приведены соответствующие результаты для гибри-

ной частицы Ag/ТМА/ТС с радиусом ядра  $r_1 = 10$  нм и толщиной внешней оболочки  $\ell_J = 3$  нм при трех различных значениях толщины промежуточного пассивного слоя:  $l_s = 5$  нм (панель а),  $l_s = 2$  нм (панель б),  $l_s = 0$  нм (панель в). В каждом случае длина волны  $\lambda$  падающего излучения соответствует положению максимума длинноволнового пика поглощения (см. Рис. 3.2а), который оказывается наиболее чувствительным к варьированию параметра  $l_s$  (соответствующие значения длин волн  $\lambda$  приведены в подписи к Рис. 3.4). Как следует из полученных результатов, при большой толщине промежуточного слоя область усиленного поля на границе ядра, практически не перекрывается с органической оболочкой. При уменьшении значения  $l_s$ , когда металлическое ядро и органическая оболочка сближаются друг с другом, величина отношения  $I/I_0 = |E/E_0|^2$  квадрата модуля электрического поля  $|E|^2$  на поверхности J-агрегата к квадрату модуля амплитуды падающего на частицу внешнего поля  $|E_0|^2$  возрастает. Величины этого отношения  $I/I_0$  оказываются равными 8.3, 10.3 и 12.2 при значениях толщины промежуточного органического слоя ТМА, соответственно,  $l_s = 5, 2$  и  $0$  нм. В то же время, электрическое поле на поверхности ядра ослабевает при уменьшении толщины этого слоя. Так, например, значения  $I/I_0$  составляют 31.6, 23.0 и 3.1 при  $l_s = 5, 2$  и  $0$  нм. Соответственно, максимальное значение сечения поглощения уменьшается.

Таким образом можно заключить, что при пространственном разделении активных слоев гибридной системы, возрастание локального электромагнитного поля за счет возбуждения плазмонного резонанса на поверхности металлического ядра все меньше влияет на поле в оболочке по мере увеличения толщины пассивного диэлектрического слоя. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что величина плазмон-экситонного взаимодействия между металлическим ядром и J-агрегатной оболочкой композитной частицы зависит от толщины  $l_s$  этого слоя. Чем больше толщина  $l_s$ , тем менее чувствительными оказываются положения максимумов пиков поглощения к изменению геометрических параметров системы (см. Рис. 3.2б).

### 3.3.2. Сравнение результатов теории с экспериментом

Проведем теперь сравнение результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными. На Рис. 3.5 штриховыми кривыми показаны экспериментальные данные [54] по поглощению света двухслойными частицами

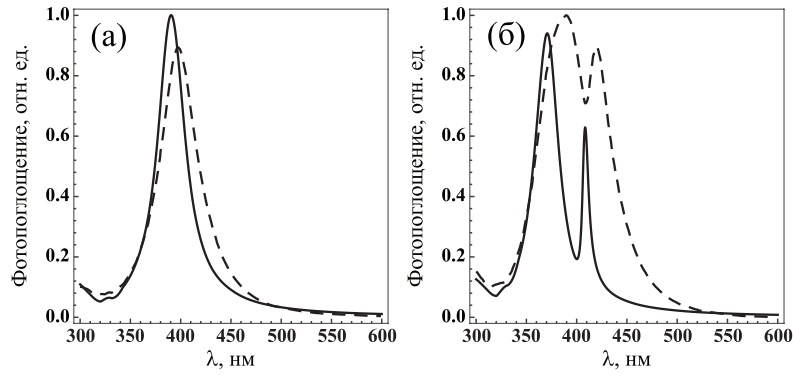


Рис. 3.5: Сравнение результатов проведенных в данной работе расчетов (сплошные кривые) спектров поглощения света частицами Ag/TMA (а) и Ag/TMA/ОС (б) с соответствующими экспериментальными данными [54] (штриховые кривые). Радиус металлического ядра  $r = 7$  нм, толщина промежуточного слоя  $l_s = 1$  нм, толщина внешней J-агрегатной оболочки  $\ell_J = 4$  нм.

Ag/TMA (панель а) и трехслойными частицами Ag/TMA/ОС (панель б). На этом же рисунке сплошными кривыми показаны результаты, полученные в рамках изложенной выше теории. Радиус ядра частицы, толщина промежуточного слоя и толщины внешней J-агрегатной оболочки полагались равными  $r = 7$  нм,  $l_s = 1$  нм и  $\ell_J = 4$  нм. Видно, что теоретические расчеты находятся в неплохом количественном согласии с экспериментальными данными, представленными на панели а. Для трехслойных частиц Ag/TMA/ОС расчеты качественно воспроизводят все основные закономерности в спектре фотопоглощения. Однако, имеются некоторые количественные расхождения в положениях и ширинах спектральных пиков и провала в зависимости сечения  $\sigma_{\text{abs}}$  от длины световой волны  $\lambda$ . Одна из возможных причин указанных количественных расхождений результатов теории и эксперимента может быть связана с дисперсией композитных наночастиц по размерам в реальном коллоидном растворе, и, в том числе с некоторой неточностью определения в эксперименте [54] таких геометрических параметров трехкомпонентной частицы как радиус ее ядра,  $r$ , а также толщин внешней оболочки,  $\ell_J$ , и промежуточного слоя,  $l_s$ . Как показывают расчеты, положения и ширины пиков поглощения гибридных наночастиц оказываются достаточно чувствительными к этим параметрам. Поэтому имеющаяся в эксперименте дисперсия композитных частиц по размерам может приводить к неоднородному уширению спектральных пиков и некоторому сдвигу положений резонансных частот.

### 3.4. Спектры и структура поля в металлических наноболочках с диэлектрическим ядром, покрытых внешним слоем молекулярных J-агрегатов

Продemonстрируем сначала основные отличия между спектрами поглощения металлических наноболочек с диэлектрическим ядром и металлических наноболочек, покрытых слоем молекулярных J-агрегатов красителя. На Рис. 3.6а представлены результаты расчетов спектров поглощения трехслойных наночастиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{J}$ -агрегат в водном растворе, проведенных при фиксированном значении их внешнего радиуса,  $r_3 = 38$  нм, и различных значениях радиуса ядра  $r_1$  и, соответственно, различных толщинах внутреннего серебряного и внешнего J-агрегатного слоев. У систем, свойства которых демонстрируют приведенные на рисунке кривые, значение  $r_1$  увеличивается от 28.8 нм до 33 нм с шагом 0.6 нм (при последовательном переходе от черной к красной). При этом толщины внутреннего  $l_s = r_2 - r_1$  и внешнего  $l_J = r_3 - r_2$  слоев уменьшаются от 5.8 нм до 3 нм с шагом 0.4 нм и от 3.4 нм до 2 с шагом 0.2 нм, соответственно. В качестве констант (см. формулу (2.18)), определяющих диэлектрическую функцию  $\varepsilon_J(\omega)$ , выбирались параметры молекулярного J-агрегата красителя NK2567 (см. Табл. 2.2). Полученные результаты расчетов для двухслойных частиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  приведены на Рис. 3.6б.

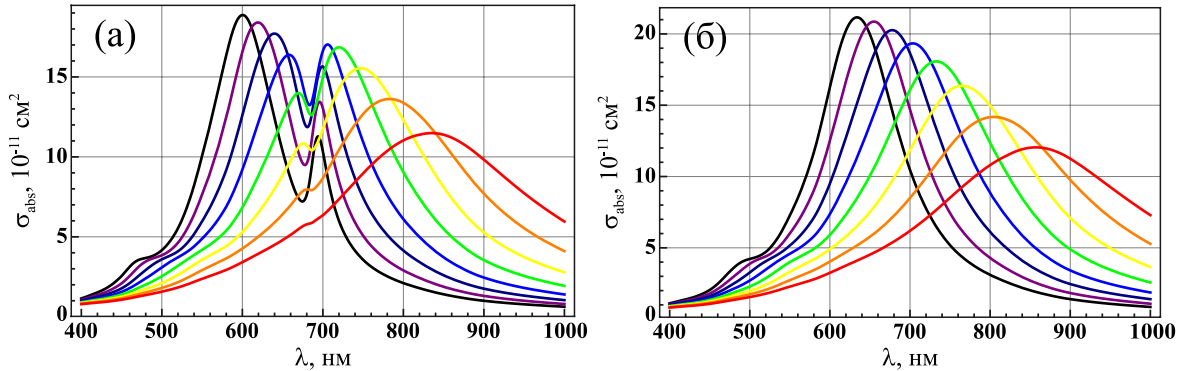


Рис. 3.6: Сечения поглощения  $\sigma_{\text{abs}}$  трехслойных частиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{J}$ -агрегат красителя NK2567 в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме  $\lambda$  при фиксированном значении внешнего радиуса  $r_3 = 38$  нм (панель а). Для кривых от черной до красной радиус ядра увеличивается от  $r_1 = 28.8$  нм до  $r_1 = 33$  нм; толщины внутренней и внешней оболочек уменьшаются соответственно от  $l_{\text{Ag}} = 5.8$  нм до  $l_{\text{Ag}} = 3$  нм и от  $l_J = 3.4$  нм до  $l_J = 2$  нм. Панель б – сечения поглощения двухслойных частиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  без внешней J-агрегатной оболочки.

Основным отличием спектров поглощения исследуемых здесь трехслойных

частиц от двухслойных нанооболочек является общее количество спектральных пиков. Для трехслойных частиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{J}$ -агрегат помимо основного спектрального пика, положение которого оказывается близким к положению пика поглощения непокрытой J-агрегатом металлической нанооболочки  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ , наблюдается еще один дополнительный пик. По сравнению с поведением основного пика положение дополнительного пика смещается по шкале длин волн довольно слабо при варьировании геометрических параметров частицы в указанных пределах. Из Рис. 3.6а видно, что дополнительный пик расположен в области длин волн 650-700 нм, в то время как основной пик смещается от  $\lambda_1 \sim 600$  нм до  $\lambda_2 \sim 840$  нм. Следует также отметить, что дополнительный пик является довольно слабым. Однако его интенсивность в максимуме зависит не только от толщины внешней оболочки, но и от положения и ширины основного пика. Если основной пик оказывается смещенным на довольно большое расстояние по шкале длин волн в длинноволновую область спектра (красная кривая на Рис. 3.6а), то дополнительный пик поглощения оказывается при этом настолько малоинтенсивным, что он практически не виден на рисунке. В то же время, чем ближе к друг другу по шкале длин волн оказываются положения максимумов спектральных пиков, тем выше становится интенсивность фотопоглощения в максимуме пика, который дополнительно появляется в спектре трехслойной гибридной частицы  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$  из-за наличия у нее внешнего J-агрегатного слоя (голубая кривая на Рис. 3.6а).

Покажем теперь, какое влияние оказывает учет размерного эффекта при описании диэлектрической функции металлической оболочки на спектральные свойства металлических нанооболочек, покрытых J-агрегатом цианинового красителя (см. Рис. 3.7). Для частиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$  с геометрическими параметрами  $r_1 = 25$  нм (радиус ядра),  $l_{\text{Ag}} = 5$  нм (толщина промежуточной металлической оболочки),  $l_{\text{J}} = 3$  нм (толщина внешней органической оболочки) учет размерного эффекта (красная кривая на Рис. 3.7) дает уширение плазмонного пика в 2.4 раза и уменьшение его интенсивности в 1.7 раза по сравнению с черной кривой. При увеличении толщины металлической оболочки влияние размерного эффекта на ширину плазмонного пика и распределение интенсивности по спектру фотопоглощения уменьшается.

Для иллюстрации сильной зависимости спектров поглощения от геометрических параметров исследуемых систем ниже на примере трехслойной нано-

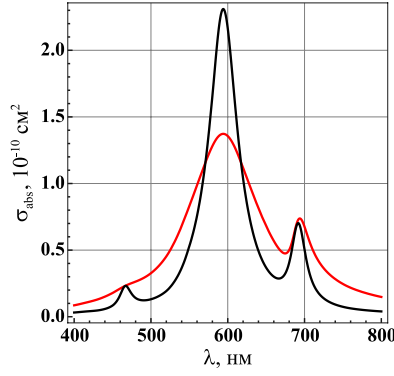


Рис. 3.7: Спектр фотопоглощения частиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$  в водном растворе с радиусом ядра  $r_1 = 25$  нм, толщиной промежуточной серебряной оболочки  $l_{\text{Ag}} = 5$  нм и толщиной внешней J-агрегатной оболочки  $l_J = 3$  нм. Красная кривая демонстрирует результаты расчетов с учетом размерного эффекта при описании диэлектрической функции металлической оболочки; черная кривая – без учета этого эффекта.

частицы  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$  приведены результаты расчетов, полученные при варьировании толщины ее внешней J-агрегатной оболочки и толщины промежуточного металлического слоя (см. Рис. 3.8, 3.9). Спектры поглощения частиц с радиусом ядра  $r_1 = 30$  нм и толщиной внутренней оболочки  $l_{\text{Ag}} = 6$  нм представлены на Рис. 3.8. Толщина внешней оболочки изменяется при этом от  $l_J = 0$  нм (черная кривая) (что соответствует случаю двухслойной частицы  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ ) до  $l_J = 18$  нм (красная кривая). Из рисунка видно, что увеличение значения  $l_J$  приводит к значительному сдвигу основного пика в спектре фотопоглощения трехслойной частицы в коротковолновую область и к уменьшению значения сечения в максимуме этого пика. Следует обратить внимание, что этот эффект оказывается тем сильнее, чем меньше толщина внешней оболочки. Например, расстояние (по шкале длины волны) между положениями основных пиков поглощения частиц с  $l_J = 1.5$  нм и  $l_J = 4.5$  нм (фиолетовая и синяя кривые) оказывается приблизительно равным соответствующей величине для частиц с  $l_J = 9$  нм и  $l_J = 18$  нм (зеленая и красная кривые). В первом случае (т.е. при изменении толщины  $l_J$  на 3 нм) это расстояние  $\Delta\lambda$  составляет 24 нм, а во втором случае (когда  $l_J$  изменяется на 9 нм) оно равно 22 нм. Следует также отметить, что максимальное значение сечения поглощения  $\sigma_{\text{abs}}$  в обоих случаях уменьшается на величину, приблизительно равную  $1.5 \times 10^{-11}$  см<sup>2</sup>. Дополнительный спектральный пик для рассмотренных геометрических параметров оказывается более слабым по сравнению с основным. При увеличении значения  $l_J$  он ведет себя противоположным образом, т.е. смещается в длинноволновую область спектра и



увеличивается в максимуме.

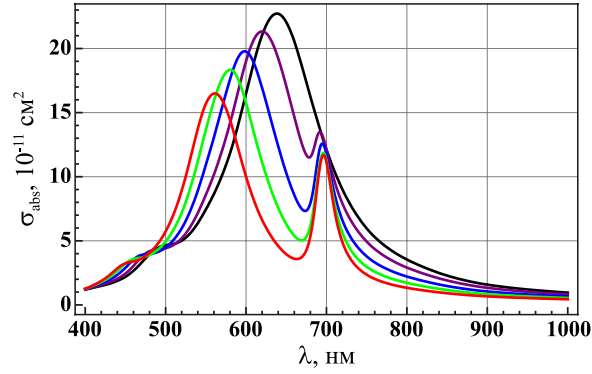


Рис. 3.8: Спектры фотопоглощения частиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$  в водном растворе с фиксированными значениями радиуса ядра  $r_1 = 30$  нм и толщины промежуточной серебряной оболочки  $l_{\text{Ag}} = 6$  нм. Толщины внешней J-агрегатной оболочки в расчетах полагались равными:  $l_J = 0$  нм (черная кривая),  $l_J = 1.5$  нм (фиолетовая кривая),  $l_J = 4.5$  нм (синяя кривая),  $l_J = 9$  нм (зеленая кривая),  $l_J = 18$  нм (красная кривая).

В то же время, изменение толщины промежуточного металлического слоя,  $l_{\text{Ag}}$ , оказывает более сильное влияние на спектры фотопоглощения трехслойных наночастиц диэлектрик/металл/J-агрегат. Из Рис. 3.9 видно, что даже небольшое увеличение значения  $l_{\text{Ag}}$  приводит к значительному сдвигу основного пика фотопоглощения в коротковолновую область спектра. Толщина промежуточного серебряного слоя в рассматриваемом случае изменяется от  $l_{\text{Ag}} = 3.5$  нм (черная кривая) до  $l_{\text{Ag}} = 6$  нм (красная кривая), в то время как радиус ядра и толщина внешней оболочки остаются постоянными и равными  $r_1 = 30$  нм и  $l_J = 3$  нм, соответственно. Это соответствует практически двухкратному увеличению величины отношения  $l_{\text{Ag}}/r_1$  толщины промежуточного серебряного слоя к радиусу кварцевого ядра частицы. Следует однако отметить, такое увеличение отношения  $l_{\text{Ag}}/r_1$  оказывает значительно более сильное влияние на изменение положений максимумов пиков и на характер распределения интенсивности по спектру фотопоглощения по сравнению с аналогичным двухкратным изменением отношения  $l_J/r_1$  толщины внешней J-агрегатной оболочки к радиусу ядра.

Особо следует обратить внимание на случай (для рассматриваемой системы он реализуется при геометрических параметрах:  $r_1 = 30$  нм,  $l_{\text{Ag}} = 4.6$  нм,  $l_J = 3$  нм), когда основной спектральный пик оказывается близко расположенным к дополнительному пику, возникающему в результате возбуждения внешней оболочки молекулярных J-агрегатов (синяя кривая на Рис. 3.9). При этом интенсивности поглощения в обоих максимумах становятся практиче-



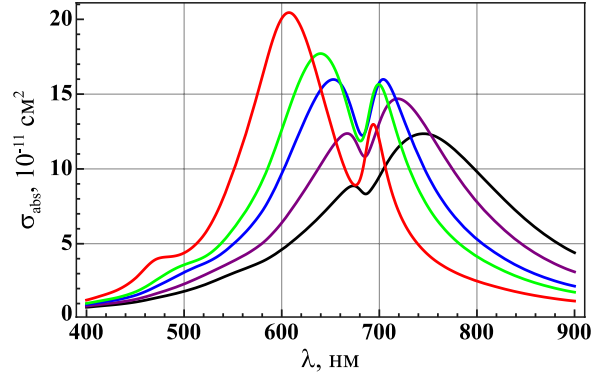


Рис. 3.9: Спектры фотопоглощения частиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$  в водном растворе с фиксированными значениями радиуса ядра  $r_1 = 30$  нм и толщины внешней J-агрегатной оболочки  $\ell_J = 3$  нм. Толщины внутренней металлической оболочки в расчетах полагались равными:  $l_{\text{Ag}} = 3.5$  нм (черная кривая),  $l_{\text{Ag}} = 4$  нм (фиолетовая кривая),  $l_{\text{Ag}} = 4.6$  нм (синяя кривая),  $l_{\text{Ag}} = 5$  нм (зеленая кривая),  $l_{\text{Ag}} = 6$  нм (красная кривая).

ски одинаковыми, а между ними в непосредственной окрестности частоты  $\omega_0$  возникает характерный провал. При дальнейшем увеличении толщины металлического слоя,  $l_{\text{Ag}}$ , основной пик поглощения смещается в коротковолновую область спектра. Дополнительный пик при этом практически не смещается по длине волны и уменьшается по интенсивности.

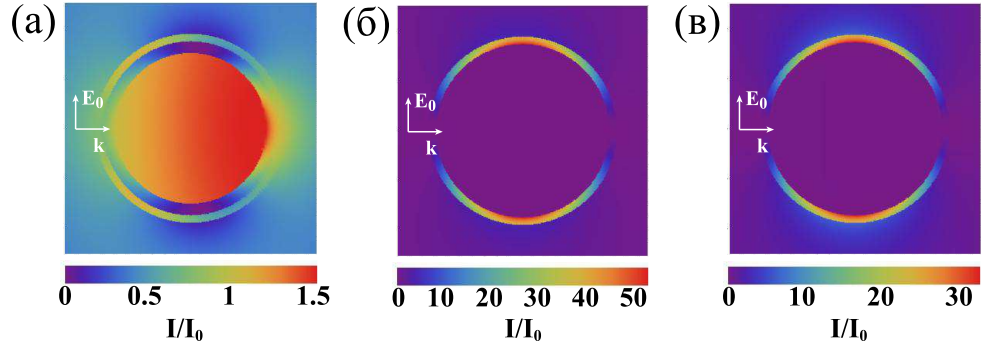


Рис. 3.10: Распределение квадрата модуля электрического поля в ближней зоне для частицы  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$  с радиусом ядра  $r_1 = 30$  нм, толщиной металлического слоя  $l_{\text{Ag}} = 4.6$  нм и толщиной внешней оболочки  $\ell_J = 3$  нм (соответствующий спектр поглощения приведен на Рис. 3.9, синяя кривая). Результаты приведены в относительных единицах  $I/I_0 = |E/E_0|^2$ . Электромагнитная волна с амплитудой  $E_0$  падает на частицу слева; вектор  $\mathbf{E}_0$  лежит в плоскости рисунка. Значения длины волны падающего излучения полагались равными:  $\lambda = 651$  нм (а);  $\lambda = 684$  нм (б);  $\lambda = 703$  нм (в).

Для более детального исследования ситуации, при которой происходит совпадение положений спектральных пиков фотопоглощения, нами было рассчитано пространственное распределение полей внутри трехслойной частицы  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$ , а также снаружи в ближней зоне. При этом выбирались следующие значения геометрических параметров частицы: радиус диэлек-

трического ядра  $r_1 = 30$  нм, толщина серебряного слоя  $l_{Ag} = 4.6$  нм, толщина J-агрегатной оболочки  $\ell_J = 3$  нм (это те же параметры, для которых проводились расчеты ее спектра поглощения, изображенного синей кривой на Рис. 3.9). Полученные результаты расчета полей для трех значений длин волн падающего излучения представлены на Рис. 3.10. При этом выбранные для расчетов значения  $\lambda_1 = 651$  нм и  $\lambda_3 = 703$  нм длин волн падающего излучения соответствуют пикам поглощения композитной наночастицы, а значение  $\lambda_2 = 684$  нм соответствует длине волны, при которой в спектре возникает локальный минимум. Из рисунка видно, что картины распределения полей при длинах волн падающего излучения  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  оказываются схожими. Основное увеличение интенсивности электрического поля  $E$  происходит при этом во внешней J-агрегатной оболочке. Абсолютная величина поля  $E$  при этом возрастает в 6-7 раз. Соответственно, квадрат поля  $|E|^2$  возрастает в  $\sim 30 - 50$  раз. Однако, при длине волны  $\lambda_1$ , соответствующей левому пику поглощения (см. Рис. 3.9), картина распределения полей совершенно другая – поле изменяется слабо и оказывается максимальным в диэлектрическом ядре гибридной частицы.

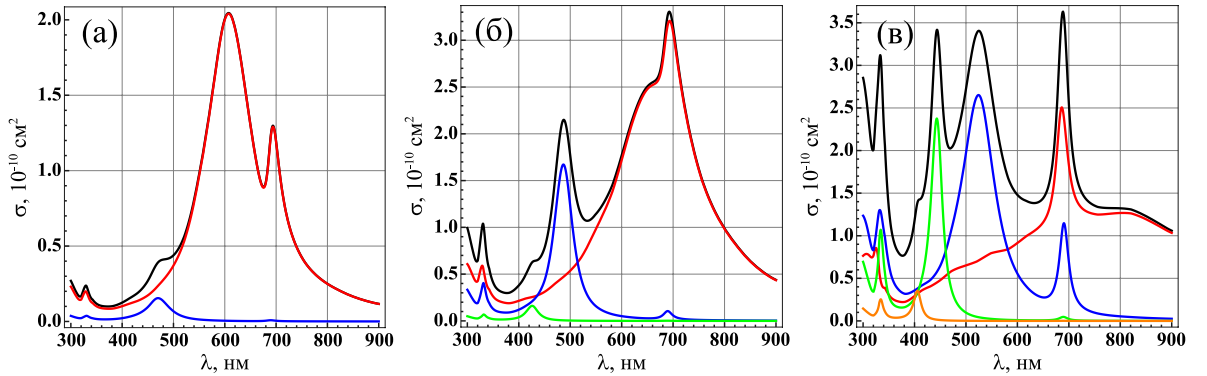


Рис. 3.11: Спектры фотопоглощения частиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$ , рассчитанные для геометрических параметров:  $r_1 = 30$  нм,  $l_{Ag} = 6$  нм,  $\ell_J = 3$  нм (панель а),  $r_1 = 50$  нм,  $l_{Ag} = 10$  нм,  $\ell_J = 5$  нм (панель б),  $r_1 = 80$  нм,  $l_{Ag} = 16$  нм,  $\ell_J = 8$  нм (панель в). Черные кривые соответствуют результатам, полученным с учетом вклада всех ТМ- и ТЕ-мод в формуле (1.1). Красные, синие, зеленые и оранжевые кривые демонстрируют вклады первого ( $n = 1$ ), второго ( $n = 2$ ), третьего ( $n = 3$ ) и четвертого ( $n = 4$ ) членов в формуле (1.1), соответственно.

Для демонстрации вкладов дипольного члена ( $n = 1$ ) и членов более высокого порядка мультипольности ( $n > 1$ ) в сечения поглощения света гибридной наночастицей  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$  на Рис. 3.11 представлены результаты расчетов величины  $\sigma_{\text{abs}}$  для геометрических параметров  $r_1 = 30$  нм,  $l_{Ag} = 6$  нм,  $\ell_J = 3$  нм (панель а),  $r_1 = 50$  нм,  $l_{Ag} = 10$  нм,  $\ell_J = 5$  нм (панель б) и

$r_1 = 80$  нм,  $l_{\text{Ag}} = 16$  нм,  $\ell_J = 8$  нм (панель *в*). Черные кривые соответствуют результатам, полученным с учетом вклада всех ТМ- и ТЕ-мод в формуле (1.1). Красные, синие, зеленые и оранжевые кривые демонстрируют вклады соответственно дипольного ( $n = 1$ ), квадрупольного ( $n = 2$ ), октупольного ( $n = 3$ ) и вэкаэксипольного ( $n = 4$ ) членов в формуле (1.1). При таких значениях геометрических параметров сначала становится заметным, а затем при увеличении размеров частицы и весьма существенным вклад в процесс фотопоглощения квадрупольной моды ( $n = 2$ ) и мод более высокого порядка мультипольности. В спектре фотопоглощения при этом появляются дополнительные пики.

На Рис. 3.12 приведены спектры фотопоглощения (красные кривые), рассеяния света (синие кривые) и экстинкции (черные кривые) для рассматриваемых систем с геометрическими параметрами  $r_1 = 30$  нм,  $l_{\text{Ag}} = 6$  нм,  $\ell_J = 3$  нм (панель *а*) и  $r_1 = 50$  нм,  $l_{\text{Ag}} = 10$  нм,  $\ell_J = 5$  нм (панель *б*). Из проведенных расчетов следует, что при радиусе частицы  $\sim 30 - 40$  нм вклады процессов рассеяния и поглощения света в экстинкцию становятся сравнимыми друг с другом, а уже при радиусе  $\sim 60 - 70$  нм процесс рассеяния света играет основную роль. Для частиц малого радиуса  $r_3 \lesssim 20 - 25$  нм экстинкция света главным образом определяется вкладом процесса фотопоглощения. Это следует, в том числе, и из простых выражений (3.12) и (3.13) квазистатического приближения.

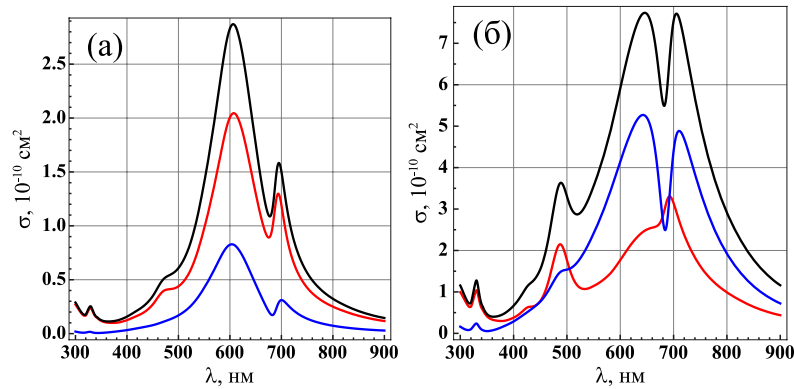


Рис. 3.12: Спектры фотопоглощения (красные кривые), рассеяния (синие кривые) и экстинкции (черные кривые) света частицами  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{NK2567}$ , рассчитанные для геометрических параметров:  $r_1 = 30$  нм,  $l_{\text{Ag}} = 6$  нм,  $\ell_J = 3$  нм (панель *а*) и  $r_1 = 50$  нм,  $l_{\text{Ag}} = 10$  нм,  $\ell_J = 5$  нм (панель *б*).

Обратим внимание на тот факт, что выбор того или иного J-агрегата красителя в качестве материала внешней оболочки частицы сильно влияет на оптические свойства рассматриваемых гибридных систем. Для демонстрации

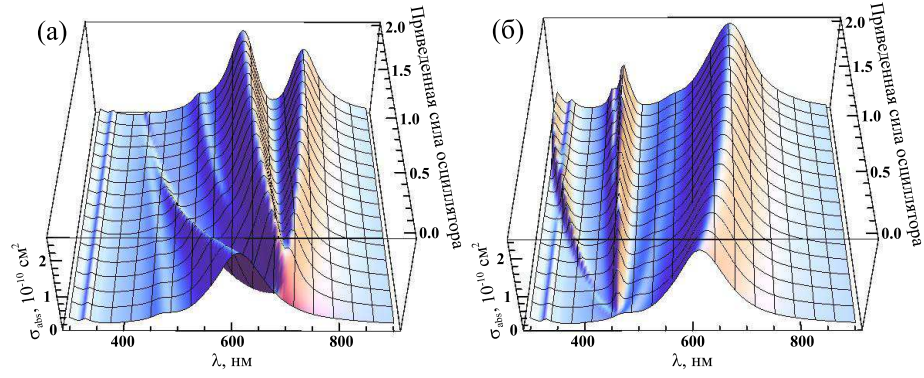


Рис. 3.13: Сечения фотопоглощения  $\sigma_{\text{abs}}$  трехслойных частиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{J}$ -агрегат с кварцевым ядром и серебряным промежуточным слоем в водном растворе в зависимости от длины волны в вакууме  $\lambda$  и приведенной силы осциллятора  $f$  в J-полосе красителя. Параметры  $\omega_0$ ,  $\Gamma$  и  $\varepsilon_{\text{J}}^{\infty}$  в (2.18) взяты совпадающими с соответствующими величинами для J-агрегатов двух различных красителей NK2567 (панель *a*) и ТС (панель *б*). Геометрические параметры частиц:  $r_1 = 30$  нм,  $l_{\text{Ag}} = r_2 - r_1 = 6$  нм и  $l_{\text{J}} = r_3 - r_2 = 3$  нм.

этого обстоятельства были проведены расчеты спектров поглощения трехслойных наночастиц  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{J}$ -агрегат с использованием значений оптических констант  $\omega_0$ ,  $\Gamma$  и  $\varepsilon_{\infty}^{\text{J}}$  в формуле (2.18) для двух различных цианиновых красителей NK2567 и ТС, приведенных в Таблице (см. соответственно панели *a* и *б* на Рис. 3.13). На каждой из этих панелей спектр фотопоглощения представлен как функция длины волны в вакууме  $\lambda$  и приведенной силы осциллятора перехода  $f$  в J-полосе красителя. Величина  $f$  варьируется от 0 до 2 для демонстрации того, как эффективность поглощения во внешней J-агрегатной оболочке влияет на характер спектра всей гибридной трехслойной системы. Дело в том, что в зависимости от конкретных условий (в том числе от того, какой металл составляет нанооболочку) значение  $f$  приведенной силы осциллятора перехода в J-полосе даже для одного и того же красителя может довольно сильно отличаться друг от друга (см., например, [81]). Подчеркнем также, что результат вычислений при  $f = 0$  дает возможность определить частоту плазмонного резонанса нанооболочки.

Таким образом, при больших значениях  $f$  можно выделить пик, соответствующий поглощению в системе  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ . Это можно сделать, поскольку при  $f = 0$  серебряная нанооболочка с диэлектрическим ядром оказывается покрытой диэлектрическим слоем с проницаемостью  $\varepsilon_{\infty}^{\text{J}}$ , так что в таких условиях плазмонный пик оказывается единственным в спектре поглощения. Как видно из Рис. 3.13, чем больше величина  $f$ , тем больше расстояние между двумя новыми пиками в спектре поглощения. Один из них соответствует

возбуждению J-агрегатной оболочки. Он слабо смещается при изменении  $f$  (см., например, средний пик на Рис. 3.13б). Другой дополнительный спектральный пик является результатом взаимодействия между плазмоном серебряной наноболочки и френкелевским экситоном внешнего J-агрегатного слоя. Он оказывается слабым по сравнению с остальными, но сильно сдвигается по длине волны при увеличении  $f$ . Поведение плазмонного пика зависит от его расположения относительно других спектральных максимумов. Если частота плазмонного резонанса меньше значения  $\omega_0$  в (2.18), то соответствующий пик смещается в длинноволновую область спектра, и наоборот, если частота  $\omega$  больше  $\omega_0$ , то соответствующий пик смещается в коротковолновую область.

### 3.5. Металлические наноболочки с полупроводниковым ядром и частицы полупроводник/металл/J-агрегат

#### 3.5.1. Особенности спектров фотопоглощения гибридных наночастиц с высоким показателем преломления ядра

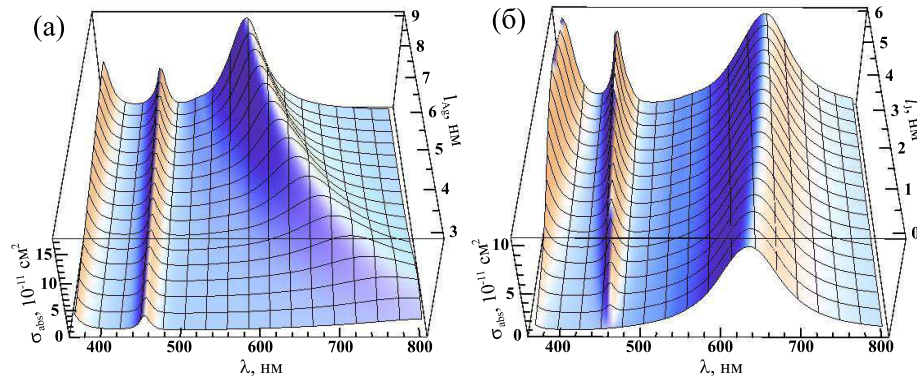


Рис. 3.14: Спектры поглощения наночастиц GaN/Ag/ТС. Геометрические параметры системы: радиус ядра  $r_1 = 20$  нм, толщина серебряной оболочки,  $l_{Ag} = r_2 - r_1$ , изменяется от  $l_{Ag} = 3$  нм до  $l_{Ag} = 9$  нм, толщина J-агрегатной оболочки  $l_J = r_3 - r_2 = 3$  нм (панель а); радиус ядра  $r = 20$  нм, толщина металлической оболочки  $l_{Ag} = 6$  нм, толщина J-агрегатной оболочки изменяется от  $l_J = 0$  нм до  $l_J = 6$  нм (панель б).

Для описания поведения спектров фотопоглощения металлических наноболочек с полупроводниковым ядром, покрытых J-агрегатом цианинового красителя, нами были проведены расчеты соответствующих сечений  $\sigma_{abs}$  в зависимости от длины световой волны  $\lambda$  и толщины  $l_{Ag} = r_2 - r_1$  промежуточного серебряного слоя (Рис. 3.14а), а также в зависимости от  $\lambda$  и толщины  $l_J$  внешнего J-агрегатного слоя (Рис. 3.14б). Как видно из рисунков, сильнее



всего модифицируется пик, соответствующий плазмонному резонансу наноболочки GaN/Ag (правый пик на Рис. 3.14*а,б*). При увеличении толщины серебряной оболочки (панель *а*) он значительно смещается в коротковолновую область спектра. Этого следовало ожидать, так как при этом изменяются геометрические параметры самой наноболочки, от которых сильно зависит положение спектрального пика плазмонного резонанса двухслойных наночастиц. При изменении толщины  $\ell_J$  оболочки молекулярных J-агрегатов красителя (панель *б*) пик, соответствующий плазмонному резонансу, наоборот, смещается в длинноволновую область, причем не так сильно, как в предыдущем случае. Положение же пика поглощения, соответствующего возбуждению J-агрегатной оболочки в обоих случаях изменяется очень слабо (см. средний пик на Рис. 3.14). Что же касается интенсивности спектральных пиков, то здесь максимум поглощения, соответствующий возбуждению внешнего органического слоя оказывается наиболее чувствительным к изменению геометрических параметров. Максимальное значение сечения поглощения в этом пике убывает при уменьшении толщин  $l_{Ag}$  и  $\ell_J$  (см. средний пик на Рис. 3.14*а*). Для  $\ell_J = 0$  нм, как и следует ожидать, этого пика не наблюдается.

### 3.5.2. Резонансы Ми в нанопарах с кремниевым ядром и металлической оболочкой

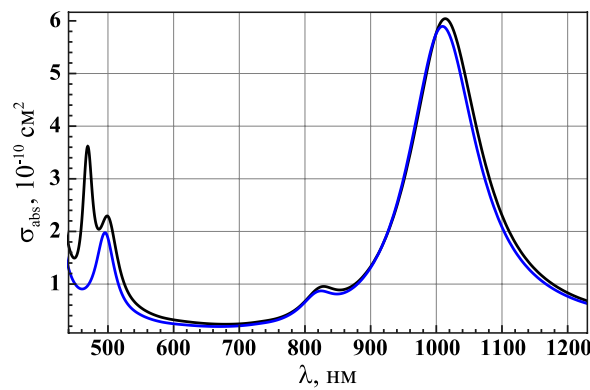


Рис. 3.15: Спектры поглощения трехслойных частиц Si/Ag/J-агрегат красителя ТС (черная кривая) и двухслойных частиц Si/Ag (синяя кривая). Радиус кремниевого ядра и толщина металлического слоя составляют  $r_1 = 60$  нм и  $l_{Ag} = 12$  нм. Толщина J-агрегатной оболочки у трехслойных частиц выбиралась равной  $\ell_J = 6$  нм.

Обсудим теперь характер спектров фотопоглощения гибридных наночастиц существенно большего размера, полупроводниковое ядро которых обладает высоким значением диэлектрической проницаемости, как, например,

в случае кристаллического кремния (см. [117, 118]). На Рис. 3.15 приведены результаты расчетов сечения поглощения света трехслойной частицей Si/Ag/ТС (черная кривая) с геометрическими параметрами  $r_1 = 60$  нм,  $l_{\text{Ag}} = 12$  нм и  $l_{\text{J}} = 6$  нм (черная кривая). В спектрах поглощения таких частиц возникает несколько новых особенностей. Во-первых, по сравнению со случаем трехслойных частиц с кварцевым ядром плазмонные пики оказываются смещенными в инфракрасную область далеко от пиков, соответствующих поглощению в J-агрегатной оболочке ( $\lambda_0 = 463$  нм, см. Таблицу). Поведение спектра фотопоглощения в области длин волн от 800 нм до 1200 нм в первую очередь определяется при этом возникновением в ее внутренней серебряной нанооболочке, Si/Ag, двух плазмонных резонансов, дипольного и квадрупольного, с максимумами пиков соответственно при 1010 нм и 825 нм. Электромагнитная связь этих плазмонных резонансов с экситоном Френкеля является достаточно слабой, поскольку их положения весьма сильно отличаются от центра  $\lambda_0$  полосы поглощения в J-агрегатной оболочке частицы. Соответственно, вид спектра фотопоглощения в окрестности плазмонных пиков изменяется достаточно слабо при покрытии серебряной нанооболочки Si/Ag (синяя кривая на Рис. 3.15) молекулярным J-агрегатом красителя ТС.

Во-вторых, в видимой области появляются новые пики фотопоглощения. Для рассматриваемой здесь системы Si/Ag/ТС это пик в окрестности длины волны  $\lambda = 499$  нм, а также пик при  $\lambda = 469$  нм. Пик с максимумом при  $\lambda = 499$  нм соответствует возникновению первого резонанса Ми в серебряной нанооболочке с кремниевым ядром радиусом 60 нм (следует отметить, что для аналогичных гибридных частиц с кварцевым ядром этот резонанс возник бы при значительно большем значении радиуса). Расположенный рядом пик трехслойной частицы с максимумом при  $\lambda = 469$  нм появляется в спектре в результате поглощения света во внешней J-агрегатной оболочке частицы Si/Ag/ТС. Его положение мало отличается от центра ( $\lambda_0 = 463$  нм) полосы поглощения J-агрегата используемого здесь красителя ТС.

### 3.6. Выводы

Представлены результаты расчетов сечений поглощения и рассеяния света трехслойными наночастицами двух типов: (1) частицы с металлическим ядром (Ag) и оболочкой из цианинового красителя (ТС) в J-агрегатном состо-

янии, отделенными друг от друга промежуточным пассивным диэлектриком (ТМА); (2) металлические наноболочки с диэлектрическим ( $\text{SiO}_2$ ) или полупроводниковым ( $\text{GaN}$ ,  $\text{Si}$ ) ядром, покрытые молекулярными J-агрегатами красителя (NK2567, TC, OC). Расчеты проведены в широком диапазоне геометрических параметров исследуемых систем и длин волн падающего излучения.

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. 3.2). 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  $\ell_J$ ) 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 размера частицы, слабо реагируя на изменение величин  $r_1$  и  $\ell_J$  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 (см. Рис. 3.5), наблюдаемый в эксперименте, и дают разумные количественные результаты.

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 (Рис. 3.6), оказываются удобным объектом для исследования наносистем в режиме сильной плазмон-экситонной связи. При этом в области соответствующих резонансных ча-



стот наблюдается два приблизительно равных по величине спектральных пика, чувствительных к изменению геометрических параметров системы (Рис. 3.9). Продемонстрировано 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  $\omega_{\text{res}}$  и молекулярного J-агрегата (см. Рис. 3.13). Если частота  $\omega_{\text{res}}$  плазмонного резонанса в металлической наноболочке больше частоты  $\omega_0$  экситонного возбуждения J-агрегатной оболочки, то при увеличении  $f$  соответствующий плазмонный пик смещается в коротковолновую область спектра. Если же частота  $\omega_{\text{res}}$  плазмонного резонанса меньше  $\omega_0$ , то этот пик поглощения смещается в область больших длин волн.

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. 3.14). Для частиц, полупроводниковое ядро которых обладает большим значением диэлектрической проницаемости, продемонстрировано наличие особенностей в спектрах поглощения света, связанных с возбуждением мод шепчущей галереи и смещением положений частот плазмонных максимумов фотопоглощения в инфракрасную область (Рис. 3.15).

## Глава 4. Изучение влияния формы гибридных наночастиц на их спектральные характеристики

В данной главе представлены результаты диссертации, посвященные эффектам плазмон-экситонного взаимодействия в металлоорганических частицах более сложной формы (двухслойные сфероидальные частицы, трехслойные палочки и пр.). Расчеты спектральных характеристик (сечения фотопоглощения и рассеяния света) проведены как по формулам, приведенным в пункте 1.1.2. (конфокальные сфероиды), так и с помощью численного моделирования методом FDTD (композитные сфероиды с постоянной толщиной внешнего слоя, палочки и пр.). Будет рассмотрено влияние отношения продольного и поперечного размера двухслойных металлоорганических сфероидальных частиц на их спектральные свойства. Помимо этого будут рассмотрены особенности распространения электромагнитного поля вдоль цепочки однородных наночастиц сферической формы.

### 4.1. Расчет и анализ спектров экстинкции сфероидальных наночастиц в квазистатическом приближении

#### 4.1.1. Поведение спектров фотопоглощения серебряных наночастиц сфероидальной формы при изменении величины отношения длин большой и малой полуосей

Для последующего анализа влияния эффектов плазмон-экситонного взаимодействия на спектры поглощения света гибридными металлоорганическими наночастицами вытянутой сфероидальной формы приведем сначала в качестве примера соответствующие результаты расчетов спектральных характеристик однородного металлического сфероида. Сфероидальные частицы, в отличие от сферических, имеют два выделенных направления, продольное и

поперечное. Поэтому, как хорошо известно, в спектрах фотопоглощения однородного металлического сфероида по сравнению с металлической сферой происходит расщепление его плазмонного резонанса на два спектральных пика, соответствующих продольному и поперечному плазмонным резонансам.

Это явление наглядно иллюстрирует Рис. 4.1, на котором приведены зависимости сечений экстинкции серебряных наночастиц от длины световой волны в вакууме при изменении величины отношения большой  $a$  и малой  $b$  полуосей сфероида  $\gamma = a/b$  от 1 (шар) до 2. Длина малой полуоси при этом остается постоянной величиной, равной  $b = 10$  нм. Видно, что один из пиков смещается относительно максимума экстинкции сферической частицы гораздо сильнее другого. Это можно объяснить тем, что изменяется только один геометрический параметр (большая полуось), тогда как второй (малая полуось) остается неизменным.

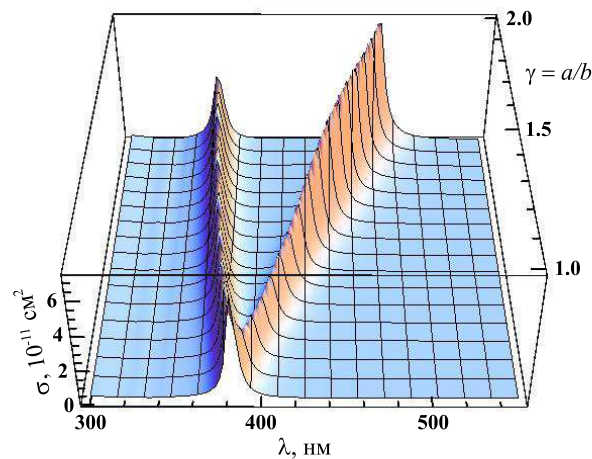


Рис. 4.1: Зависимость сечения экстинкции вытянутых сфероидальных серебряных наночастиц от длины световой волны в вакууме при различных значениях отношения большой и малой полуосей сфероида  $a/b$ . Длина малой полуоси сфероида остается неизменной и составляет  $b = 10$  нм

Для более детального количественного анализа на Рис. 4.2 приведены спектры экстинкции серебряных частиц с параметром  $\gamma$ , меняющимся от 1 до 2 с шагом 0.25 ( $b = 10$  нм). Длинноволновый пик при этом сильно смещается в красную область спектра на  $\Delta\lambda = 93$  нм. Таким образом, можно сделать вывод, что он соответствует продольному плазмонному резонансу. Коротковолновый пик, слабо меняющийся по величине положению, в свою очередь соответствует поперечному плазмонному резонансу.

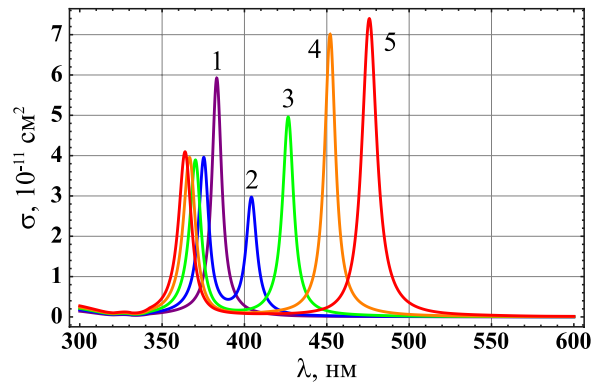


Рис. 4.2: Спектральная зависимость сечения экстинкции серебряных вытянутых сфероидальных наночастиц с малой полуосью  $b = 10$  нм. Величина большой полуоси сфероида изменяется: (1)  $a = 10$  нм; (2)  $a = 12.5$  нм; (1)  $a = 15$  нм; (1)  $a = 17.5$  нм; (1)  $a = 20$  нм

#### 4.1.2. Влияние плазмон-экситонного взаимодействия в наночастицах металл/J-агрегат на спектры экстинкции сфероидальных наночастиц

Сечения экстинкции двухслойных металлоорганических наночастиц (Рис. 1.1) в квазистатическом приближении можно вычислить по формулам (1.16)-(1.20). Следует отметить, что толщина оболочки таких наночастиц не является постоянной величиной из-за требования конфокальности сфероидальных слоев. Поэтому результаты, полученные в рамках такой модели, описывают лишь качественное поведение спектров реальных наночастиц со сфероидальным металлическим ядром, равномерно покрытым молекулярным J-агрегатом красителя. Для демонстрации поведения спектров экстинкции вытянутых сфероидальных металлоорганических наночастиц на Рис. 4.3 приведены результаты расчета спектров экстинкции композитных систем Ag/ТС. Малые полуоси ядра и всей частицы остаются постоянными и равными  $s = 10$  нм;  $b = 12$  нм (см. Рис. 1.1). Отношение длин большой и малой полуосей частицы,  $\gamma$ , при этом меняется от 1 (сферически-симметричная частица) до 2.

Видно, что при вытягивании частицы, каждый из пиков экстинкции, плазмонный (левый) и экситонный (правый), разделяется на два. Как будет показано с помощью численных расчетов, пики, смещающиеся в красную область соответствуют поляризации падающей волны вдоль оси (в дальнейшем будем называть их пиками продольных резонансов), а пики, смещающиеся в фиолетовую область – поляризации падающей волны перпендикулярно оси сфероида (поперечные резонансы). Разделение обоих пиков следует из того, что вдоль оси сфероида изменяется не только толщина металла, но и J-

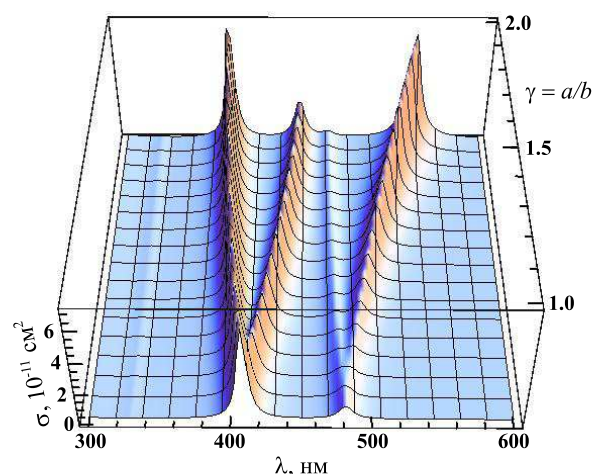


Рис. 4.3: Спектральная зависимость сечения экстинкции вытянутых сфероидальных наночастиц Ag/ТС с малой полуосью ядра  $s = 10$  нм и малой полуосью всей частицы  $b = 12$  нм (см. Рис. 1.1). Величина большой полуоси всей частицы  $a$  меняется от 12 до 24 нм (отношение полуосей  $1 \leq \gamma \leq 2$ ).

агрегата. Причем, если размер металлического ядра вдоль оси увеличивается от 10 до 23 нм, то толщина органической оболочки согласно требованию конфокальности, наоборот, уменьшается от 2 до 1 нм. Следует отметить также, что при вытягивании наночастицы, несмотря на уменьшение толщины слоя красителя в соответствующем направлении, интенсивность длинноволнового продольного пика на порядок увеличивается в максимуме. Это свидетельствует о сильном плазмон-экситонном взаимодействии.

На Рис. 4.4 представлены результаты расчетов спектров экстинкции серебряных сфероидальных частиц с геометрическими параметрами  $s = 10$  нм,  $l = 15$  нм (панель а) и  $s = 10$  нм,  $l = 20$  нм (панель б), покрытых слоем J-агрегата ТС. Толщина органического слоя в поперечном направлении  $h = b - s$  изменяется от 0 (чисто металлическая частица) до 5 нм. При этом в первом случае толщина J-агрегатного слоя в продольном направлении  $a - l$  изменяется от 0 до 3.7 нм, а во втором – от 0 до 2.9 нм.

Из рисунков видно, что поведение спектров экстинкции довольно сложное. В первом случае (панель а) при покрытии металлического наносфероида J-агрегатом цианинового красителя ТС два новых пика появляются справа от уже имеющих максимумов экстинкции серебряной частицы, тогда как во втором случае (панель б) – между ними. При увеличении толщины J-агрегатной оболочки новые пики ведут себя по разному. В первом случае более интенсивным становится длинноволновый пик и максимумы смещаются в красную область с ростом  $h$ . Во втором поведение пиков и распределение

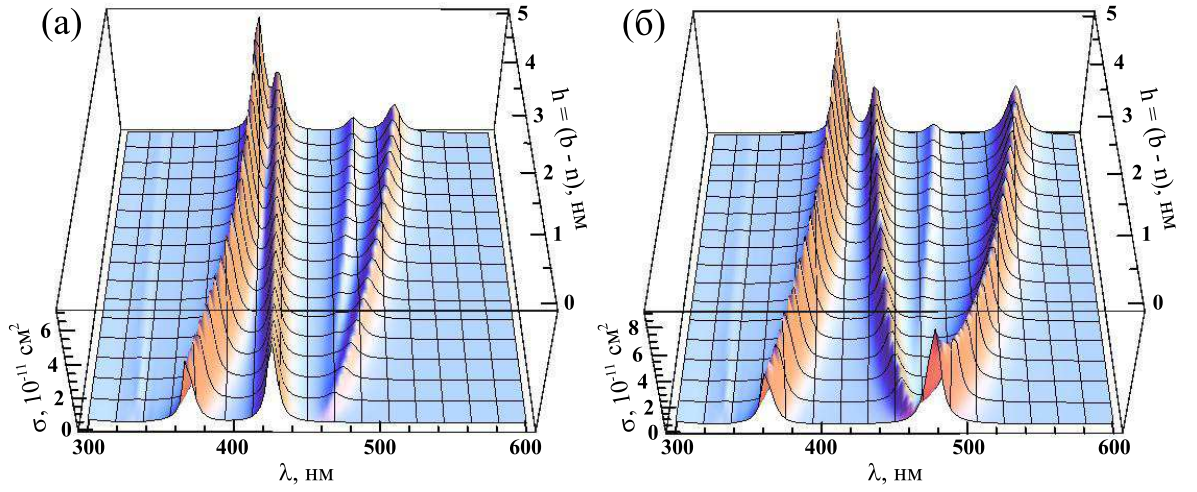


Рис. 4.4: Зависимость сечения экстинкции вытянутых сфероидальных наночастиц Ag/ТС с малой полуосью ядра  $s = 10$  нм и большой полуосью ядра  $l = 15$  нм (панель а) и  $l = 20$  нм (панель б) от длины световой волны (см. Рис. 1.1). Толщина органического слоя в поперечном направлении  $h = b - s$  в обоих случаях изменяется от 0 до 5 нм.

интенсивности между ними оказывается противоположным – более интенсивным является коротковолновый максимум, а смещение происходит в фиолетовую область спектра. Следует отметить, что в рассмотренных случаях довольно сложно поставить в соответствие максимумам экстинкции возбуждение оболочки или колебания электронной плотности в металле. Это яркий пример, показывающий, что все четыре пика являются результатом плазмон-экситонного взаимодействия в серебряном ядре и J-агрегатном внешнем слое.

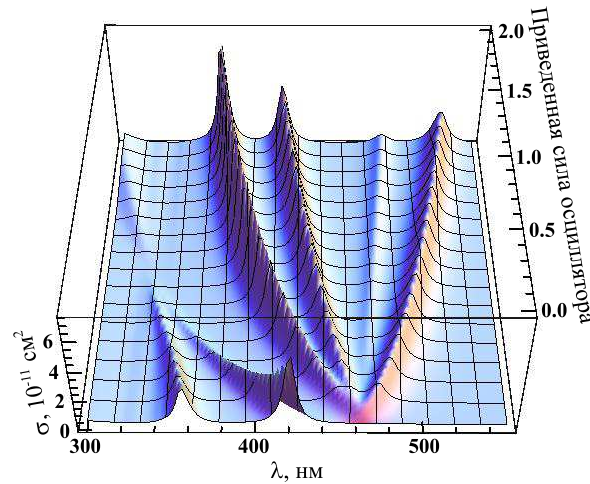


Рис. 4.5: Зависимость сечения экстинкции вытянутых сфероидальных наночастиц Ag/J-агрегат от длины световой волны  $\lambda$  и силы осциллятора перехода,  $f$ . Все параметры диэлектрической функции (2.18) молекулярного J-агрегата кроме переменной величины  $f$  совпадают с соответствующими значениями для цианинового красителя ТС (см. Таблицу 2.2). Геометрические параметры сфероидальной частицы:  $s = 10$  нм,  $l = 16.7$  нм,  $b = 12$  нм,  $a = 18$  нм (см. Рис. 1.1)

Рассмотрим влияние приведенной силы осциллятора перехода,  $f$ , в J-полосе

оболочки красителя на положения максимумов и на интенсивности пиков в спектрах поглощения частиц Ag/J-агрегат (Рис. 4.5). Все остальные параметры диэлектрической функции красителя (2.18) совпадают с соответствующими значениями для ТС (см. Таблицу 2.2). Геометрические параметры сфероидальной частицы:  $s = 10$  нм,  $l = 16.7$  нм,  $b = 12$  нм,  $a = 18$  нм.

Из рисунка видно, что при уменьшении приведенной силы осциллятора перехода от 2 до 0 все четыре наблюдаемых ранее пика формируют один ( $\lambda \approx 462$  нм), интенсивность которого при  $f \rightarrow 0$  становится равной 0. В то же время, появляются два высокоэнергетических пика, которые при  $f \rightarrow 0$  становятся пиками экстинкции чисто металлического сфероида, окруженного конфокальной пассивной оболочкой. Ранее эти пики не наблюдались, так как приведенная сила осциллятора перехода J-агрегата красителя ТС составляет величину  $f_{ТС} = 0.904$  (см. Таблицу 2.2), а интенсивность коротковолновых пиков при этом должна быть практически нулевой (см. Рис. 4.5).

## **4.2. Расчет сечений поглощения и рассеяния света гибридными наночастицами сфероидальной, цилиндрической и гантелеобразной формы методом FDTD**

### **4.2.1. Адаптация метода FDTD для расчета оптических свойств композитных наноструктур**

Для проведения численного моделирования и расчета рассеяния и поглощения наноструктур сфероидальной и более сложной (в том числе и гантелеобразной) формы, покрытых постоянным слоем красителя, использовался Метод Конечных Разностей во Временной Области (FDTD) для решения уравнений Максвелла (см. раздел 1.1.3.). Конкретные расчеты проводились с использованием пакета программного обеспечения с открытым исходным кодом МЕЕР [50] для проведения моделирования взаимодействия плоской электромагнитной волны с исследуемой наноструктурой и оригинального программного обеспечения для подготовки расчетной области, анализа результатов моделирования и расчета различных оптических характеристик наноструктуры.

Математическая модель, использованная для расчета сечений рассеяния и поглощения наноструктур сложной формы в общих чертах может быть описана следующим образом. Расчетная область представляла собой парал-



лелепипед, внутри которого располагалась сама наноструктура, источники поля, а также точки наблюдения. Область расчета окружал поглощающий слой (Perfectly matched layer) – область, оптические характеристики которой подобраны так, чтобы приходящее из расчетной области излучение полностью поглощалось без отражения.

Для описания наноструктуры использовалась функция, определяющая оптические свойства материала в зависимости от координаты. Таким образом, каждой точке расчетной области приписывались необходимые оптические свойства. В зависимости от координаты это были свойства материалов ядра, оболочки наноструктуры или окружающей среды. На одной из граней расчетной области располагались источники, создающие плоскую электромагнитную волну, падающую внутрь расчетной области и обладающую заданной зависимостью электрического поля от времени. Для изучения поля, рассеянного наноструктурой, последняя была окружена параллелепипедом на гранях которого в узлах регулярной сетки располагались точки наблюдения. В течение компьютерного моделирования значения электрического и магнитного полей рассчитанные для этих точек сохранялись в виде зависимостей от времени.

Расчет сечений 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 большинства приведенных здесь расчетов использовалась длина волны 500 нм). Длительность импульса составляла обычно около трех колебаний несущей частоты, что оказалось достаточно для получения результатов для всего видимого спектрального диапазона. Длительность для которой рассчитывалась динамика полей в расчетной области определялась скоростью затухания рассеянного наноструктурой поля и обычно во много раз превышала длительность возбуждающего импульса. В процессе компьютерного моделирования вычислялись зависимости полей от времени в точках наблюдения, расположенных вокруг наноструктуры. После окончания расчета с помощью быстрого преобразования Фурье определялись комплексные спектральные компоненты электрических и магнитных полей в точках наблюдения,  $\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r})$  и  $\mathbf{H}_\omega(\mathbf{r})$ , соответственно.

Поскольку для расчета сечений рассеяния и поглощения наноструктуры необходимо установить искажение, которое вносит наноструктура в процесс



распространения плоской волны, то для каждой наноструктуры проводились два расчета, один с наноструктурой и один без неё. Если обозначить получающиеся при таких расчетах поля в точках наблюдения как  $\mathbf{E}_\omega^{(str)}(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{H}_\omega^{(str)}(\mathbf{r})$  и  $\mathbf{E}_\omega^{(emp)}(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{E}_\omega^{(emp)}(\mathbf{r})$ , соответственно, то выражения для сечений могут быть записаны в следующем виде:

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{\int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \mathbf{S}_\omega^{(str)}(\mathbf{r}) ds}{\mathbf{S}_\omega^{(emp)}(\mathbf{r}_{cnt})}, \quad (4.1)$$

$$\sigma_{\text{scat}}(\omega) = \frac{\int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \mathbf{S}_\omega^{(diff)}(\mathbf{r}) ds}{\mathbf{S}_\omega^{(emp)}(\mathbf{r}_{cnt})}, \quad (4.2)$$

где интегрирование ведется по поверхности, окружающей наноструктуру (граням параллелепипеда с точками наблюдения). Здесь использованы следующие обозначения:  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  – вектор нормали к этой поверхности, направленный наружу;  $\mathbf{S}_\omega^{(str)}(\mathbf{r})$  – вектор Пойнтинга для полей, полученных при расчете с наноструктурой;  $\mathbf{S}_\omega^{(diff)}(\mathbf{r})$  – вектор Пойнтинга для разности полей, полученных при расчете с наноструктурой и без нее;  $\mathbf{S}_\omega^{(emp)}(\mathbf{r}_{cnt})$  – вектор Пойнтинга падающей плоской волны (в центре расчетной области при расчете без наноструктуры,  $\mathbf{r}_{cnt}$ ):

$$\mathbf{S}_\omega^{(str)}(\mathbf{r}) = \frac{c}{8\pi} \left[ \mathbf{E}_\omega^{(str)}(\mathbf{r}) \times \left( \mathbf{H}_\omega^{(str)}(\mathbf{r}) \right)^* \right], \quad (4.3)$$

$$\mathbf{S}_\omega^{(diff)}(\mathbf{r}) = \frac{c}{8\pi} \left[ \left( \mathbf{E}_\omega^{(str)}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_\omega^{(emp)}(\mathbf{r}) \right) \times \left( \mathbf{H}_\omega^{(str)}(\mathbf{r}) - \mathbf{H}_\omega^{(emp)}(\mathbf{r}) \right)^* \right], \quad (4.4)$$

$$\mathbf{S}_\omega^{(emp)}(\mathbf{r}_{cnt}) = \frac{c}{8\pi} \left[ \mathbf{E}_\omega^{(emp)}(\mathbf{r}_{cnt}) \times \left( \mathbf{H}_\omega^{(emp)}(\mathbf{r}_{cnt}) \right)^* \right], \quad (4.5)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме.

Расчет сечений проводился отдельно для каждой из трех поляризаций падающего излучения. Обозначив  $\sigma_\alpha$  – сечение, полученное для случая, когда электрическое поле направлено вдоль оси  $\alpha$  ( $\alpha = X, Y, Z$ ), можно получить сечение, усредненное по ориентациям наноструктуры по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{3}\sigma_X + \frac{1}{3}\sigma_Y + \frac{1}{3}\sigma_Z. \quad (4.6)$$

Данный подход позволяет рассчитывать сечения наноструктур с учетом вкладов всех мультиполей.

### 4.2.2. Результаты расчета спектральных характеристик наночастиц сфероидальной формы

Для выяснения основных закономерностей, определяющих влияние формы металлоорганической наноструктуры на её оптические свойства была проведена серия расчетов сечений поглощения и рассеяния двухкомпонентных сфероидальных наноструктур Ag/ТС и Au/РІС с различными размерами и отношениями полуосей.

Сначала обсудим результаты вычислений для частиц относительно малого размера. На Рис. 4.6 приведены результаты расчета спектров поглощения (панель а) и рассеяния (панель б) для сфероидальных двухкомпонентных наноструктур Au/РІС. Толщина оболочки во всех случаях одинакова и равна  $h = 3$  нм. В качестве ядра рассмотрены сплюснутый сфероид ( $a : b : c = 6 : 10 : 10$  – тонкая сплошная кривая), шар ( $a : b : c = 10 : 10 : 10$  – толстая сплошная кривая) и два вытянутых сфероида с различным отношением полуосей ( $a : b : c = 20 : 10 : 10$  и  $a : b : c = 30 : 10 : 10$  – штриховая и пунктирная кривые, соответственно).

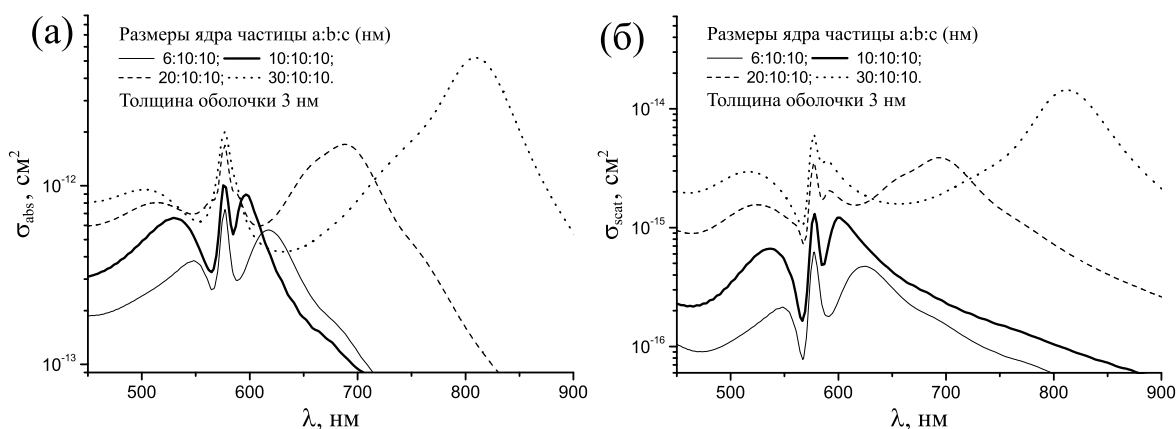


Рис. 4.6: Спектральная зависимость сечений поглощения (панель а) и рассеяния (панель б) сфероидальных наночастиц Au/РІС с толщиной внешней J-агрегатной оболочки  $h = 3$  нм и геометрическими параметрами ядра  $a : b : c$  равными  $6 : 10 : 10$  (тонкая сплошная кривая);  $10 : 10 : 10$  (толстая сплошная кривая);  $20 : 10 : 10$  (штриховая кривая);  $30 : 10 : 10$  (пунктирная кривая). Спектральные зависимости усреднены по всем поляризациям.

Во всех случаях наблюдается практически не смещающийся пик около центральной частоты J-полосы красителя РІС ( $\lambda_0 \approx 582$  нм). Поведение остальных пиков на первый взгляд кажется достаточно сложным. Однако, если вычислить положение максимумов пиков поглощения и рассеяния для света поляризованного вдоль (красные кривые на Рис. 4.7) и перпендикулярно (синие кривые на Рис. 4.7) меняющейся оси композитной системы, то

можно заметить, что в первом случае (продольные резонансы) пики поглощения и рассеяния смещаются в область длинных волн, тогда как во втором (поперечные резонансы) – в область коротких волн.

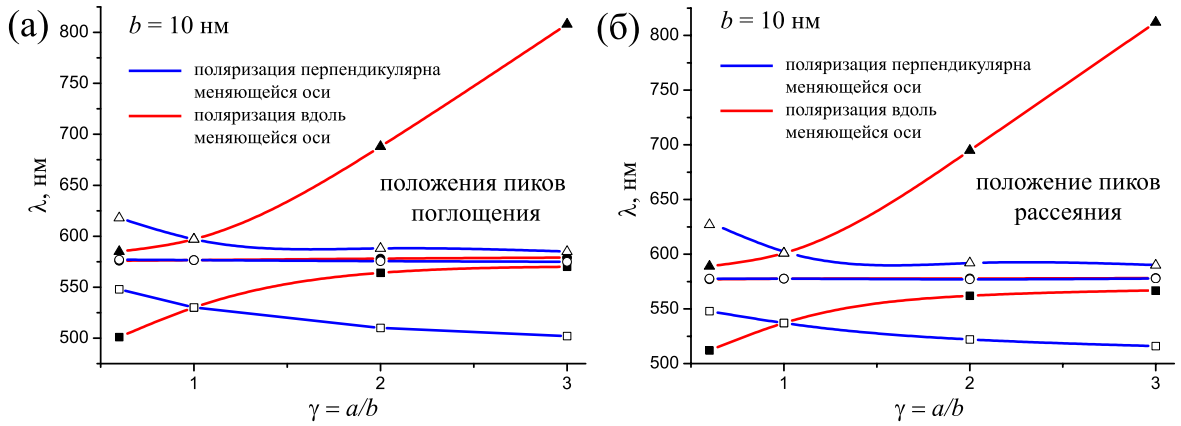


Рис. 4.7: Зависимость положений спектральных пиков поглощения (панель а) и рассеяния (панель б) для сфероидальных гибридных наносистем Au/PIC от отношения продольного и поперечного размеров ядра  $\gamma = a/b$  для света, поляризованного вдоль меняющейся оси (красные кривые) и перпендикулярно ей (синие кривые). Значение постоянной полуоси сфероидального ядра составляет  $b = 10$  нм. Толщина J-агрегатной оболочки для всех частиц выбиралась постоянной и равной  $h = 3$  нм.

Следует отметить, что пики, соответствующие продольным резонансам смещаются гораздо сильнее, чем соответствующие поперечным. Так положения продольных пиков поглощения смещаются по шкале длин волн на величины  $\Delta\lambda_{\parallel 1} \approx 70$  нм (коротковолновый) и  $\Delta\lambda_{\parallel 2} \approx 125$  нм (длинноволновый) при изменении параметра  $\gamma$  от 0.6 до 3. Соответствующие поперечные максимумы смещаются на  $\Delta\lambda_{\perp 1} \approx -45$  нм и  $\Delta\lambda_{\perp 2} \approx -30$  нм. Из рисунка 4.7 видно также, что положения максимумов поглощения и рассеяния для малых частиц Au/PIC практически совпадают.

Результаты расчетов для частиц большего размера рассмотрим на примере системы Ag/ТС. На Рис. 4.8 приведены результаты расчетов спектров поглощения (панель а) и рассеяния (панель б) для сфероидальных наносистем с серебряным ядром, покрытым слоем J-агрегата красителя ТС толщиной  $h = 3$  нм. Ядром наночастицы являются сплюснутый сфероид ( $a : b : c = 40 : 80 : 80$  – тонкая сплошная кривая), шар ( $a : b : c = 80 : 80 : 80$  – толстая сплошная кривая) и два вытянутых сфероида с различным отношением полуосей ( $a : b : c = 160 : 80 : 80$  и  $a : b : c = 240 : 80 : 80$  – штриховая и пунктирная кривые, соответственно).

Видно, что спектры поглощения и рассеяния оказываются гораздо более сложными, чем рассмотренные ранее для случая гибридных наноструктур

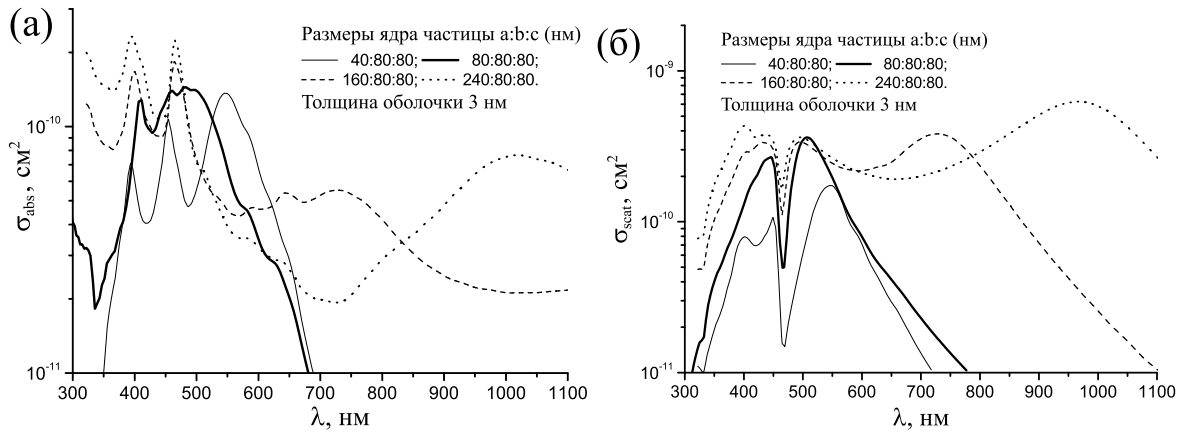


Рис. 4.8: Спектральная зависимость сечений поглощения (панель а) и рассеяния (панель б) сфероидальных наночастиц Ag/ТС с толщиной оболочки  $h = 3$  нм и геометрическими параметрами ядра  $a : b : c$ , равными соответственно 40 : 80 : 80 (тонкая сплошная кривая); 80 : 80 : 80 (толстая сплошная кривая); 160 : 80 : 80 (штриховая кривая); 240 : 80 : 80 (пунктирная кривая). Спектральные зависимости усреднены по всем поляризациям.

Au/PIC малого размера, так как при увеличении размера серебряного ядра активно проявляется вклад квадрупольных плазмонов. Результатом этого вклада является наличие дополнительных пиков поглощения (пики в районе  $\lambda \sim 400$  нм на Рис. 4.8). В остальном поведение спектральных максимумов поглощения и рассеяния похоже на выявленную ранее закономерность: при увеличении одной из осей сфероиды пики в сечениях получаемых при поляризации вдоль изменяющейся оси смещаются в длинноволновую область, а пики в сечениях получаемых при поляризации перпендикулярной изменяющейся оси смещаются в коротковолновую область.

### 4.2.3. Результаты расчета спектральных характеристик наночастиц сложной формы

#### Нанопалочки

Для выяснения характерных особенностей в спектрах наночастиц, представляющих из себя так называемые нанопалочки (nanorods) были рассчитаны спектры поглощения и рассеяния света системами такой формы с серебряным ядром и J-агрегатной оболочкой красителя ТС. Металлическое ядро рассматриваемой системы представляет собой цилиндр с двумя полусферами на концах (см. Рис. 4.9). Наибольшее расстояние между крайними точками ядра  $a = 40$  нм, диаметр  $d = 10$  нм, толщина промежуточного слоя пассивного диэлектрика (ТМА,  $\varepsilon = 2.25$ ) и внешнего органического слоя постоянны и равны, соответственно  $l_s = 1.5$  нм и  $\ell_J = 3$  нм.

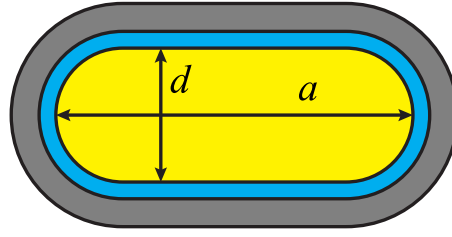


Рис. 4.9: Схематическое изображение нанопалочки (nanorod).

Полученные спектры поглощения и рассеяния приведены на Рис. 4.10. Они отличаются от соответствующих спектральных зависимостей как сферических, так и сфероидальных частиц. В спектрах наблюдается две группы пиков – несколько в видимой области и один в инфракрасной. При этом, т.к. палочки являются вытянутыми структурами, то по аналогии со сфероидальными частицами можно сделать вывод, что пик в инфракрасной области соответствует возбуждению продольных плазмонных резонансов, а пики в видимой области – поперечных и их взаимодействию с френкелевскими экситонами органической оболочки. Следует также отметить, что соотношение между величинами максимумов этих двух групп пиков для процессов фотопоглощения и рассеяния света различно. Так в спектре поглощения инфракрасный пик является наиболее интенсивным, тогда как в спектре рассеяния соответствующий максимум оказывается гораздо слабее расположенных в видимой области.

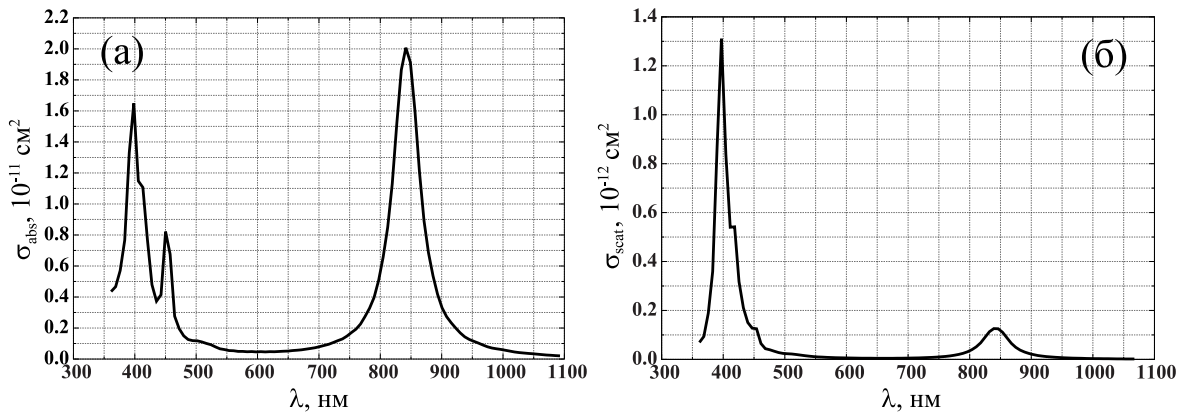


Рис. 4.10: Спектральная зависимость сечений поглощения (панель а) и рассеяния (панель б) композитных нанопалочек Ag/TMA/TC с геометрическими параметрами ядра  $a = 40$  нм и  $d = 10$  нм (см. Рис. 4.9). Толщина промежуточного и внешнего слоев постоянны и равны, соответственно  $l_s = 1.5$  нм и  $\ell_J = 3$  нм. Спектральные зависимости усреднены по всем поляризациям.

## Гантели

Помимо этого были исследованы свойства более сложных наночастиц в форме гантели – нанопалочки с утолщениями на концах (см. Рис. 4.11). Были рассчитаны спектры поглощения и рассеяния света системами такой формы с серебряным ядром и J-агрегатной оболочкой красителя ТС. Рассмотрены системы со следующими геометрическими параметрами ядра (см. Рис. 4.11): наибольшее расстояния между крайними точками  $a = 40$  нм, диаметр узкой части  $d = 10$  нм, диаметр сферического утолщения на концах  $D = 15$  нм. Толщина промежуточного слоя пассивного диэлектрика (ТМА,  $\varepsilon = 2.25$ ) и внешнего органического слоя как и в случае нанопалочек постоянны и равны, соответственно  $l_s = 1.5$  нм и  $\ell_J = 3$  нм.

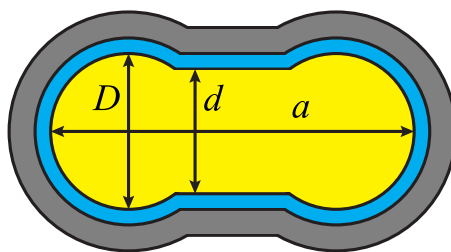


Рис. 4.11: Схематическое изображение частицы в форме гантели.

Полученные спектры поглощения и рассеяния приведены на Рис. 4.12. Видно, что даже по сравнению с нанопалочками со схожими геометрическими параметрами соответствующие спектральные зависимости становятся гораздо сложнее. В инфракрасной области по-прежнему наблюдается один пик, тогда как в видимой области их число увеличивается. Также следует отметить, что при появлении утолщения на концах относительная интенсивность спектральных максимумов этих двух групп меняется по-разному для процессов фотопоглощения и рассеяния света. Величина инфракрасного пика поглощения уменьшается по сравнению с максимумами, расположенными в видимой области, тогда как в спектрах рассеяния света, наоборот, инфракрасный пик становится выше.

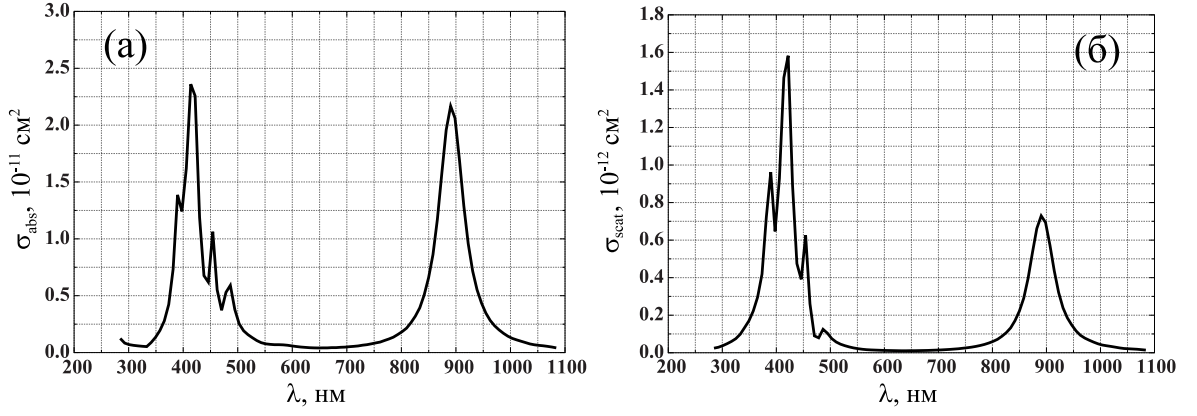


Рис. 4.12: Спектральная зависимость сечений поглощения (панель а) и рассеяния (панель б) композитных частиц Ag/TMA/ТС в форме гантели с геометрическими параметрами ядра  $a = 40$  нм,  $d = 10$  нм и  $D = 15$  нм (см. Рис. 4.11). Толщина промежуточного и внешнего слоев постоянны и равны, соответственно  $l_s = 1.5$  нм и  $l_J = 3$  нм. Спектральные зависимости усреднены по всем поляризациям.

### 4.3. Спектральные особенности распространения электромагнитного поля вдоль цепочки наночастиц

#### 4.3.1. Модель цепочки наночастиц

В качестве моделей цепочки наночастиц рассматривались равномерно расположенные вдоль линии две и три сферические частицы, диэлектрическая проницаемость которых может быть описана лоренцовским контуром:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_0^2 f}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}, \quad (4.7)$$

где  $\gamma$  – ширина линии поглощения,  $\varepsilon_\infty$  – значение диэлектрической проницаемости частицы вдали от полосы поглощения, а  $f$  – величина, определяемая приведенной силой осциллятора перехода на частоте  $\omega_0$ . Значения диаметров наночастиц принимались равными одной десятой длины волны линии поглощения  $\lambda_0$ .

Внешнее электромагнитное возбуждение моделировалось точечным диполем, расположенным на оси цепочки наночастиц. Вектор диполя был направлен перпендикулярно оси, соединяющей центры частиц, как показано на Рис. 4.13.

Метод проведения расчетов заключался в следующем: временная зависимость излучения источника задавался в виде короткого импульса, обладающего гауссовым спектром с центральной частотой, соответствующей линии поглощения материала наночастиц,  $\omega_0$ . Длительность импульса составляла

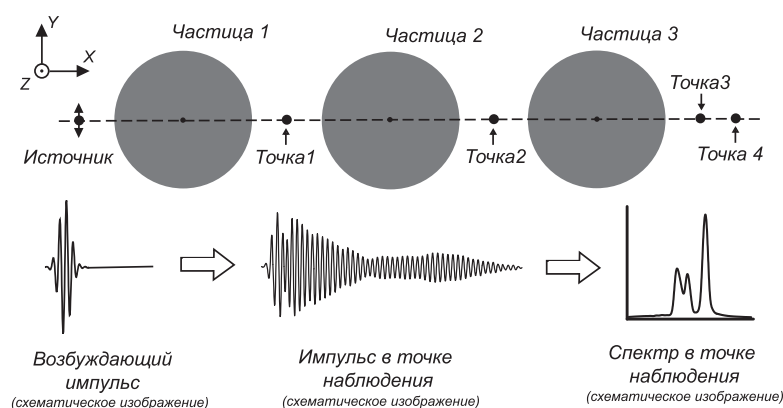


Рис. 4.13: Используемая теоретическая модель и схема расчета.

около 6 колебаний несущей частоты. Решение уравнений Максвелла в области вокруг источника и наночастиц проводилось для длительности, в 20 раз большей, чем длительность возбуждающего импульса. В процессе компьютерного моделирования вычислялись зависимости полей от времени для точек, расположенных вокруг наночастиц и между ними. После окончания расчета были получены спектры полей в этих точках и определена эффективность распространения электромагнитного поля на различных частотах по формулам (4.1)–(4.5).

Расположение источника сферических наночастиц и точек наблюдения представлены на Рис. 4.13. Расстояния между источником, краями сфер и точками наблюдения равны половине радиуса сфер. В расчетах используются относительные единицы (такие, что скорость света равна единице). В этих единицах параметры дисперсионного контура (1) были выбраны следующими:  $\omega_0 = 0.1\Pi$  (длина волны составляет 20 отн. ед.);  $\varepsilon_\infty = 1$ ;  $f = 1$  отн. ед.;  $\gamma = 10 - 4$  отн. ед. Диаметр наночастиц составлял 2 отн. ед., а расстояние между ними 1 отн. ед. Результаты расчета могут быть масштабированы для различных спектральных диапазонов при условии, что соотношение между длиной волны линии поглощения и размером наночастицы сохраняется неизменным. Так, для длины волны  $\lambda = 500$  нм приведенные результаты будут соответствовать случаю наночастиц с диаметром 50 нм и расстоянием между ними 25 нм.

#### 4.3.2. Результаты расчетов

На Рис. 4.14 представлены спектры, полученные в точках наблюдения 1, 2 и 3 (см. Рис. 4.13) для случая, когда присутствуют одна, две и три сферы,



соответственно. Этот рисунок демонстрирует, как происходит затухание поля различной частоты в конце цепочки с увеличением числа наночастиц. Видно, что эффективное распространение поля вдоль цепочки происходит на определенных частотах, больших частоты линии поглощения. Данные частоты в нулевом приближении не зависят от числа частиц в цепочке и определяются индивидуальными свойствами наночастицы. Анализ спектра единичной наночастицы, проведенный с использованием теории Ми, позволяет интерпретировать пик с частотой 0,0578 отн. ед. как резонанс дипольной поляризуемости, а пик с частотой 0,0592 отн. ед. - квадрупольной поляризуемости. Тот факт, что наиболее эффективно распространение электромагнитной энергии происходит именно на этих частотах, позволяет заключить, что основной вклад в процесс передачи оптического сигнала вносит дипольное (на частоте 0,0578 отн. ед.) и квадрупольное (на частоте 0,0592 отн. ед.) взаимодействия между наночастицами.

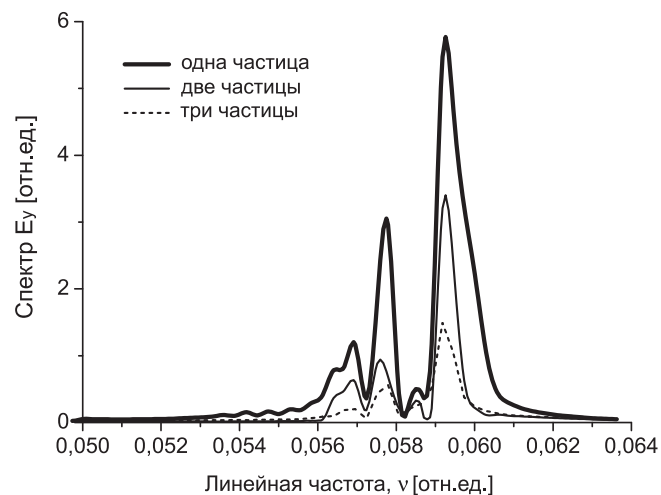


Рис. 4.14: Спектры поля в конце цепочки при различном числе входящих в нее наночастиц. Жирная линия - спектр в точке 1 при наличии только сферы 1. Тонкая линия - спектр в точке 2 при наличии сфер 1 и 2. Пунктир - спектр в точке 3 при наличии всех трех сфер.

На Рис. 4.15 представлены спектры, рассчитанные для точки 4, находящейся на наибольшем удалении от источника (см. Рис. 4.13) при отсутствии крайней левой или крайней правой наночастицы. Удаление одной из крайних наночастиц приводит либо к увеличению расстояния от источника до начала цепочки (удаление частицы 1), либо к увеличению расстояния до точки наблюдения (удаление частицы 2). В обоих случаях эффективность распространения электромагнитного поля сильно уменьшается. При этом наиболее существенно это уменьшение происходит на частоте 0,0592 отн. ед. Это

подтверждает предположение, что механизмом передачи электромагнитной энергии на этой частоте является квадрупольное взаимодействие между наночастицами.

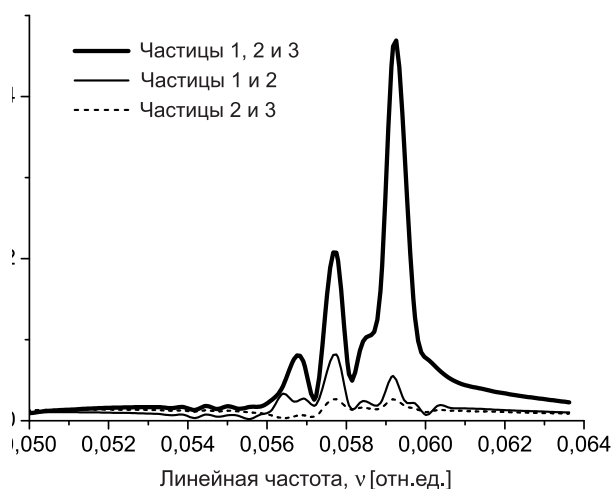


Рис. 4.15: Спектры поля в дальней от источника точке (точка 4 на рис. 1) при отсутствии крайней левой или крайней правой наночастицы. Жирная линия - присутствуют все три наночастицы. Тонкая линия - присутствуют наночастицы 1 и 2. Пунктир - присутствуют наночастицы 2 и 3.

#### 4.4. Выводы

Представлены результаты расчетов сечений поглощения и рассеяния света композитными частицами сложной формы: двухкомпонентными (металл/ $J$ -агрегат) сфероидами (рассмотрены случаи как конфокальных сфероидальных слоев, так и частиц со сфероидальным ядром и внешней оболочкой постоянной толщины); а также трехкомпонентными частицами металл/диэлектрик/ $J$ -агрегат в форме цилиндра с закругленными концами (нанопалочками) и в форме гантели.

На примере двухслойных систем металл/ $J$ -агрегат показано, что изменение формы гибридной наночастицы от сферической до сфероидальной приводит к сильной модификации спектров поглощения и рассеяния света. Рассмотрены случаи сфероидальных частиц с конфокальными слоями (Рис. 4.3-4.5) и с постоянной толщиной внешнего органического слоя (Рис. 4.6-4.8). 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 (см. Рис. 4.6).

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 (Рис. 4.7).

На примере трехслойных наносистем Ag/ТМА/ТС, имеющих форму палочки или гантели, продемонстрировано усложнение спектральных зависимостей сечений фотопоглощения и рассеяния света такими частицами (Рис. 4.10 и 4.12). 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.

Проведены 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 (Рис. 4.14).

# Заключение

В ходе диссертационной работы получены следующие основные результаты:

1. Развита теоретическая модель, 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 нанооболочке.
3. Установлена важная роль размерных явлений и эффектов формы частицы в формировании спектральных характеристик металлоорганических наночастиц двух типов: частиц с металлическим ядром, внешней J-агрегатной оболочкой и промежуточным пассивным слоем, а также металлических нанооболочек 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 металлоорганических 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.

## Благодарности

Работа выполнена на кафедре квантовой радиофизики Факультета общей и прикладной физики МФТИ(ГУ). Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Владимиру Сергеевичу Лебедеву за постоянную помощь и поддержку на протяжении всего времени выполнения работы. Автор весьма признателен старшему научному сотруднику теоретического сектора отделения Оптики ФИАН Алексею Дмитриевичу Кондорскому за консультации и большую помощь, оказанную в овладении эффективными численными методами расчетов. Автор также благодарен всем своим соавторам и, в том числе, сотрудникам экспериментальной группы в отделе Люминесценции ФИАН под руководством А.Г. Витухновского за плодотворную совместную работу. Автору приятно выразить искреннюю благодарность всем сотрудникам кафедры "Квантовая радиофизика" МФТИ и сотрудникам Оптического отдела ФИАН, руководимого А.В. Масаловым, за интерес к работе и конструктивное обсуждение полученных в диссертации результатов.

## Список работ автора 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, Том 40, № 3, сс. 246-253 (2010).
- [2] В.С. Лебедев, **А.С. Медведев**, *Эффекты плазмон-экситонного взаимодействия при поглощении и рассеянии света двухслойными наночастицами металл/J-агрегат*, Квантовая электроника, Том 42, № 8, сс. 701-713 (2012).
- [3] V.S. Lebedev and **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, Vol. 34, No. 4, pp. 303-322 (2013).
- [4] **А.С. Медведев**, В.С. Лебедев, *Моделирование процессов поглощения и рассеяния света металлическими наночастицами, покрытыми J-агрегатом органического красителя*, Краткие сообщения по физике, Том 37, № 6, сс. 23-27 (2010).
- [5] В.М. Бабин, В.В. Воробьев, **А.С. Медведев**, Е.С. Мирончук, А.А. Нариц, А.Д. Кондорский, *Спектральные особенности распространения электромагнитного поля вдоль цепочки наночастиц*, Краткие сообщения по физике, Том 40, № 5, сс. 23-28 (2013).
- [6] В.С. Лебедев, **А.С. Медведев**, *Плазмонные эффекты в поглощении и рассеянии света гибридными металлоорганическими наночастицами*, В сборнике Трудов II Симпозиума по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур, Издательство РИИС-ФИАН, Москва, 2010 г., сс. 145-158.

- [7] В.С. Лебедев, **А.С. Медведев**, *Влияние плазмон-экситонного взаимодействия на оптические свойства трехслойных металлоорганических наночастиц*, В сборнике трудов III Симпозиума по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур, Издательство РИИС-ФИАН, Москва 2012 г., сс. 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 ФИАН, Москва - Технопарк ФИАН, г. Троицк, Московская обл., 25-30 октября 2009 г., сс. 34-35.
- [9] В.С. Лебедев, **А.С. Медведев**, *Оптические свойства трехслойных металлоорганических наночастиц сферической симметрии*, В сборнике трудов 53-ей научной конференции МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук Москва-Долгопрудный-Жуковский, 24-29 ноября 2010 г., сс. 248-250.
- [10] В.С. Лебедев, **А.С. Медведев**, *Спектры поглощения и рассеяния света трехкомпонентными металлоорганическими наночастицами*, В сборнике трудов XIII Школы молодых ученых "Актуальные проблемы физики" и IV Школы-семинара "Инновационные аспекты фундаментальных исследований" Москва-Звенигород, 14-19 ноября 2010 г., сс. 156-157.
- [11] В.С. Лебедев, **А.С. Медведев**, *Влияние плазмон-экситонного взаимодействия на оптические свойства двухслойных и трехслойных металлоорганических наночастиц*, В сборнике тезисов докладов III Симпозиума по когерентному излучению полупроводниковых соединений и структур, Москва-Звенигород, 28-30 ноября 2011 г., сс. 24-25.
- [12] **А.С. Медведев**, В.С. Лебедев, *Оптические свойства металлических нанооболочек с полупроводниковым ядром и внешним слоем молекулярных J-агрегатов органических красителей*, В сборнике трудов 55-й научной конференции МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных, естественных и технических наук в современном информа-

ционном обществе Москва-Долгопрудный-Жуковский, 22 - 25 ноября 2012 г., сс. 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*, В сборнике трудов 55-й научной конференции МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных, естественных и технических наук в современном информационном обществе Москва-Долгопрудный-Жуковский, 22 - 25 ноября 2012 г., сс. 25-26.
- [14] **А.С. Медведев**, В.В. Воробьев, А.Д. Кондорский, В.С. Лебедев, *Оптические свойства трехслойных металлоорганических наночастиц сферической формы*, В сборнике трудов XIV Школы молодых ученых "Актуальные проблемы физики Звенигород, 11-15 ноября 2012 г., сс. 147-148.
- [15] В.С. Лебедев, **А.С. Медведев**, *Оптические свойства металлоорганических наночастиц: роль плазмон-экситонного взаимодействия и размерных эффектов*, В сборнике тезисов докладов конференции и школы молодых ученых по фундаментальной атомной спектроскопии ФАС-XX, Воронеж, 23-27 сентября 2013 г., сс. 164-166.
- [16] **А.С. Медведев**, В.С. Лебедев, *Спектральные характеристики металлических наноболочек с диэлектрическим или полупроводниковым ядром, покрытых J-агрегатами органических красителей*, В сборнике тезисов докладов конференции и школы молодых ученых по фундаментальной атомной спектроскопии ФАС-XX, Воронеж, 23-27 сентября 2013 г., сс. 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*, В сборнике тезисов докладов конференции и школы молодых ученых по фундаментальной атомной спектроскопии ФАС-XX, Воронеж, 23-27 сентября 2013 г., сс. 279-281.



## Список использованной литературы

- [1] Optical Near Fields: Introduction to Classical and Quantum Theories of Electromagnetic Phenomena at the Nanoscale / Ed. by Ohtsu M. and Kobayashi K.; Berlin: Springer-Verlag, 2004.
- [2] Новотный Л., Хехт Б. Основы нанооптики. – М.: Физматлит, 2011.
- [3] Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: Физматлит, 2010.
- [4] Progress in Nano-Electro-Optics V: Nanophotonic Fabrications, Devices, Systems, and Their Theoretical Bases / Ed. by Ohtsu M.; Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2011.
- [5] Бочкарев М.Н., Витухновский А.Г., Каткова М.А. Органические светоизлучающие диоды (OLED). – Нижний Новгород: ДЕКОМ, 2011.
- [6] Air-Stable Operation of Transparent, Colloidal Quantum Dot Based LEDs with a Unipolar Device Architecture / V. Wood, M.J. Panzer, J.-M. Caruge et al. // Nano Lett. – 2010. – Vol. 10. – No. 1. – P. 24-29.
- [7] Emergence of Colloidal Quantum-Dot Light-Emitting Technologies / Y. Shirasaki, G.J. Supran, M.G. Bawendi, V. Bulović // Nature Photonics. – 2013. – Vol. 7. – No. 1. – P. 13-23.
- [8] Электролюминесценция квантовых точек CdSe/CdS и перенос энергии экситонного возбуждения в органическом светоизлучающем диоде / А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, А.Г. Витухновский и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 96ю – № 2. – С. 118-122.

- [9] Improved Current Extraction from ZnO/PbS Quantum Dot Heterojunction Photovoltaics Using a MoO<sub>3</sub> Interfacial Layer / P.R. Brown, R.R. Lunt, N. Zhao et al. // Nano Lett. – 2011. – Vol. 11. – No. 7. – P. 2955-2961.
- [10] Low-Temperature Solution-Processed Solar Cells Based on PbS Colloidal Quantum Dot/CdS Heterojunctions / L.-Y. Chang, R.R. Lunt, P.R. Brown et al. // Nano Lett. – 2013. – Vol. 13. – No. 3. – P. 994-999.
- [11] Nanophotonics: design, fabrication, and operation of nanometric devices using optical near fields / M. Ohtsu, T. Kawazoe, S. Sangu, T. Yatsui // IEEE J. Select. Top. Quantum Electron. – 2002. – Vol. 8. – No. 4. – P. 839-862.
- [12] Nanophotonic switch using ZnO nanorod double-quantum-well structures / T. Yatsui, S. Sangu, T. Kawazoe et al. // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – No. 22. – P. 223110.
- [13] An Integrated Electrochromic Nanoplasmonic Optical Switch / A. Agrawal, C. Susut, G. Stafford et al. // Nano Lett. – 2011. – Vol. 11. – No. 7. – P. 2774-2778.
- [14] Das B.C., Pal A.J. Enhancement of electrical bistability through semiconducting nanoparticles for organic memory applications // Phil. Trans. R. Soc. A. – 2009. – Vol. 367. – No. 1905. – P. 4181-4190.
- [15] Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 10. – С. 899-923.
- [16] Daniel M.-C., Astruc D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – No. 1. – P. 293-346.
- [17] Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes / C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105. – No. 4. – P. 1025-1102.

- [18] Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: syntheses, optical properties, and biological applications / V. Biju, T. Itoh, A. Anas et al. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2008. – Vol. 391. – No. 7. – P. 2469-2495.
- [19] Хлебцов Н.Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // *Квантовая электроника.* – 2008. – Т. 38. – № 6. – С. 504-529.
- [20] Light passing through subwavelength apertures / F.J. García-Vidal, L. Martín-Moreno, T.W. Ebbesen, L. Kuiperes // *Rev. Mod. Phys.* – 2010. – Vol. 82. – No. 1. – P. 729-787.
- [21] Васильев Р.Б., Дирин Д.Н., Гаськов А.М. Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы с пространственным разделением носителей заряда: рост и оптические свойства // *Успехи химии.* – 2011. – Т. 80. – № 12. – С. 1190-1210.
- [22] *Nanophotonics and Nanofabrication* / Ed. by M. Ohtsu; Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [23] Лебедев В.С., Кузнецова Т.И. Преобразование оптического излучения в поля субволновых масштабов в конусообразных полупроводниковых волноводах // *Оптическая спектроскопия и стандарты частоты* / под редакцией Е.А. Виноградова и Л.Н. Синицы; Томск: Издательство института оптики атмосферы СО РАН, 2009. – Т. 3. – С. 331-356.
- [24] Cai W., Shalaev V. *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications.* – New York: Springer, 2010.
- [25] Lasing in metallic-coated nanocavities / M.T. Hill et al. // *Nature Photon.* – 2007. – Vol. 1. – No. 10. – P. 589-594.
- [26] Laser action in nanowires: Observation of the transition from amplified spontaneous emission to laser oscillation / M.A. Zimmler, J. Bao, F. Capasso et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93. – No. 5. – P. 051101.

- [27] Observation of Stimulated Emission of Surface Plasmon Polaritons / M. Ambati, S.H. Nam, E. Ulin-Avila et al. // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8. – No. 11 – P. 3998-4001.
- [28] Demonstration of a spaser-based nanolaser / M.A. Noginov, G. Zhu, A.M. Belgrave et al. // Nature. – 2009. – Vol. 460. – No. 27. – P. 1110-1113.
- [29] Проценко И.И. Теория дипольного нанолазера // УФН. – 2012. – Т. 182. – № 10. – С. 1116-1122.
- [30] Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // Ann. d. Physik IV. – 1908. – Vol. 25. – No. 3. – P. 377-445.
- [31] Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986.
- [32] Aden A.L., Kerker M. Scattering of Electromagnetic Waves from Two Concentric Spheres // J. Appl. Phys. – 1951. – Vol. 22. – No. 10. – P. 1242-1246.
- [33] Güttler A. Mie's theory of diffraction by dielectric spheres with absorbing cores, and its significance for problems of interstellar matter and of the atmospheric aerosol // Ann. Phys. (Leipzig). – 1952. – Vol. 11. – P. 65-98.
- [34] Bhandari R. Scattering coefficients for a multilayered sphere: analytic expressions and algorithms // Appl. Opt. – 1985. – Vol. 24. – No. 13. – P. 1960-1967.
- [35] Sinzig J., Quinten M. Scattering and absorption by spherical multilayer particles // Appl. Phys. A. – 1994. – Vol. 58. – No. 2. – P. 157-162.
- [36] Voshchinnikov N.V., Farafonov V.G. Optical properties of spheroidal particles // Astrophys. and Sp. Sci. – 1993. – Vol. 204. – No. 1. – P. 19-86.
- [37] Wang D.S., Kerker M. Absorption and luminescence of dye-coated silver and gold particles // Phys. Rev. B. – 1982. – Vol. 25. – No. 4. – P. 2433-2449.

- [38] Purcell E.M., Pennypacker C.R. Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains // *Astrophys. J.* – 1973. – Vol. 186. – P. 705-714.
- [39] Draine B.T., Goodman J. Beyond Clausius-Mossotti: Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation // *Astrophys. J.* – 1993. – Vol. 405. – No. 2. – P. 685-697.
- [40] Draine B.T., Flatau P.J. Discrete-dipole approximation for scattering calculations // *J. Opt. Soc. Am. A.* – Vol. 11. – No. 4. – P. 1491-1499.
- [41] Hafner Ch. *The Generalized Multipole Technique for Computational Electromagnetics.* – Boston: Artech House, 1990.
- [42] Hafner Ch. *Post-modern Electromagnetics. Using Intelligent MaXwell Solvers.* – Chichester: Wiley, 1999.
- [43] *Generalized Multipole Techniques for Electromagnetic and Light Scattering* / Ed. by T. Wriedt; Amsterdam: Elsevier, 1999.
- [44] Design of a Near-Field Probe for Optical Recording Using a 3-Dimensional Finite Difference Time Domain Method / K. Hirota, T.D. Milster, Y. Zhang, J.K. Erwin // *Japan. J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 39. – No. 2. – P. 973-975.
- [45] Near-Field Optical Simulation of Super-Resolution Near-Field Structure Disks / T. Nakano, Y. Yamakawa, J. Tominaga, N. Atoda // *Japan. J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 40. – No. 3. – P. 1531-1535.
- [46] Numerical Simulation on Read-Out Characteristics of the Planar Aperture-Mounted Head with a Minute Scatterer / K. Tanaka, T. Ohkubo, M. Oumi et al. // *Japan. J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 40. – No. 3. – P. 1542-1547.
- [47] Yee K.S. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media // *IEEE Transactions on Antenna and Propagation.* – 1966. – Vol. 14. – No. 3. – P. 302-307.

- [48] Taflove A., Hagnes S.C. Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time Domain Method, 3rd ed. – Boston: Artech House, 2005.
- [49] Berenger J.P. An effective PML for the absorption of evanescent waves in waveguides // IEEE Microwave and Guided Wave Letters. – 1998. – Vol. 8. – No. 5. – P. 188-190.
- [50] URL: <http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep>
- [51] Preparation and Optical Absorption Spectra of Dye-Coated Au, Ag, and Au/Ag Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solutions and in Alternate Assemblies / N. Kometani, M. Tsubonishi, T. Fujita et al. // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – No. 3. – P. 578-580.
- [52] Single Particle Spectroscopic Investigation on the Interaction between Exciton Transition of Cyanine Dye J-Aggregates and Localized Surface Plasmon Polarization of Gold Nanoparticles / T. Uwada, R. Toyota, H. Masuhara, T. Asahi // J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111. – No. 4. – P. 1549-1552.
- [53] Yoshida A., Yonezawa Y., Kometani N. Tuning of the Spectroscopic Properties of Composite Nanoparticles by the Insertion of a Spacer Layer: Effect of Exciton-Plasmon Coupling // Langmuir. – 2009. – Vol. 25. – No. 12. – P. 6683-6689.
- [54] Yoshida A., Kometani N. Effect of the Interaction between Molecular Exciton and Localized Surface Plasmon on the Spectroscopic Properties of Silver Nanoparticles Coated with Cyanine Dye J-Aggregates // J. Phys. Chem. C. – 2010. – Vol. 114. – No. 7. – P. 2867-2872.
- [55] Hiramatsu H., Osterloh F.E. A Simple Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse Gold and Silver Nanoparticles with Adjustable Sizes and with Exchangeable Surfactants // Chem. Mater. – 2004. – Vol. 16. – No. 13. – P. 2509–2511.

- [56] Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications / C.J. Murphy, T.K. Sau, A.M. Gole et al. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – No. 29. – P. 13857-13870.
- [57] Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев; М.: Металлургия, 1982.
- [58] Wiesendanger R. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [59] Novotny L., Hecht B. Principles of Nano-optics. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [60] Оптические свойства композитных наночастиц благородных металлов, покрытых мономолекулярным слоем J-агрегата органического красителя / В.С. Лебедев, А.С. Медведев, А.Г. Витухновский и др. // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – № 3. – С. 246-253.
- [61] Als-Nielsen J., McMorrow D. Elements of modern X-ray Physics. 2nd ed. – Chichester: Wiley, 2011.
- [62] Surface Science: An Introduction / K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin et al.; Berlin: Springer, 2003.
- [63] Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. – Berlin: Springer, 1995.
- [64] Kerker M. The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation. – New York: Academic Press, 1969.
- [65] Creighton J.A., Eadon D.G. Ultraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1991. – Vol. 87. – No. 24. – P. 2881-3891.
- [66] Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics. – Philadelphia: Saunders College, 1976.

- [67] Шапиро Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 5. – С. 484-510.
- [68] Шапиро Б.И. "Блочное строительство" агрегатов полиметиновых красителей // Рос. Нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 3-4. – С. 72-83.
- [69] Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. 4-е изд. – Л.: Химия, 1980.
- [70] Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. – М.: Эдиториал УРСС, 2000.
- [71] McRae E., Kasha M. Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules // J. Chem. Phys. – 1958. – Vol. 28. – No. 4. – P. 721-722.
- [72] Kasha M. Physical Processes in Radiation Biology. – New York: Academic Press, 1964.
- [73] Kobayashi T. J-Aggregates. – Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific, 1996.
- [74] Bellessa J., Bonnand C., Plenat J.C. Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 93. – No. 3. – P. 036404.
- [75] Bonnand C., Bellessa J., Plenat J.C. Study of strong coupling between surface plasmon and exciton in an organic semiconductor // J. Non-Crystalline Solids. – 2006. – Vol. 352. – No. 9-20. – P. 1683-1685.
- [76] Particularities of surface plasmon–exciton strong coupling with large Rabi splitting / C. Symonds, C. Bonnand, J.C. Plenat et al. // New Journal of Physics. – 2008. – Vol. 10. – No. 6. – P. 065017.
- [77] Cade N.I., Ritman-Meer T., Richards D. Strong coupling of localized plasmons and molecular excitons in nanostructured silver films // Phys. Rev. B. – 2009. Vol. 79. – No. 24. – P. 241404.



- [78] Spectroscopic Properties of Noble Metal Nano-Particles Covered with J-Aggregates of Cyanine Dye / T. Sato, F. Tsugawa, T. Tomita, M. Kawasaki // Chem. Lett. – 2001. – Vol. 30. – No. 5. – P. 402-403.
- [79] Photoinduced Charge Separation Reactions of J-Aggregates Coated on Silver Nanoparticles / J. Hranisavljevic, N.M. Dimitrijevic, G.A. Wurtz, G.P. Wiederrecht // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – No. 17. – P. 4536-4537.
- [80] Wurtz G.A., Hranisavljevic J., Wiederrecht G.P. Photo-initiated energy transfer in nanostructured complexes observed by near-field optical microscopy // J. Microsc. – 2003. – Vol. 210. – No. 3. – P. 340-343.
- [81] Wiederrecht G.P., Wurtz G.A., Hranisavljevic J. Coherent Coupling of Molecular Excitons to Electronic Polarizations of Noble Metal Nanoparticles // Nano Lett. – 2004. – Vol. 4. – No. 11. – P. 2121-2125.
- [82] Wiederrecht G.P., Wurtz G.A., Bouhelier A. Ultrafast hybrid plasmonics // Chem. Phys. Lett. – Vol. 461. – No. 4-6. – P. 171-179.
- [83] Absorption properties of the composite silver/dye nanoparticles in colloidal solutions / V.S. Lebedev, A.G. Vitukhnovsky, A. Yoshida et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2008. – Vol. 326. – No. 3. – P. 204-209.
- [84] Zhang J., Lakowicz J.R. Enhanced Luminescence of Phenyl-phenanthridine Dye on Aggregated Small Silver Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. – Vol. 109. – No. 18. – P. 8701-8706.
- [85] Медведев А.С., Лебедев В.С. Моделирование процессов поглощения и рассеяния света металлическими наночастицами, покрытыми J-агрегатом органического красителя // Краткие сообщения по физике. – 2010. – Т. 37. – № 6. – С. 23-27.
- [86] Лебедев В.С., Медведев А.С. Эффекты плазмон-экситонного взаимодействия при поглощении и рассеянии света двухслойными наночасти-

цами металл/J-агрегат // Квантовая электроника. – 2012. – Т. 42. – № 8. – С. 701-713.

- [87] Molecular Plasmonics with Tunable Exciton-Plasmon Coupling Strength in J-Aggregate Hybridized Au Nanorod Assemblies / G.A. Wurtz, P.R. Evans, W. Hendren et al. // Nano Lett. – 2007. – Vol. 7. – No. 5. – P. 1297-1303.
- [88] Yoshida A., Uchida N., Kometani N. Synthesis and Spectroscopic Studies of Composite Gold Nanorods with a Double-Shell Structure Composed of Spacer and Cyanine Dye J-Aggregate Layers // Langmuir. – 2009. – Vol. 25. – No. 19 – P. 11802-11807.
- [89] Взаимодействие плазмонов наночастиц золота с агрегатами полиметиновых красителей: наночастицы "невидимки" / Б.И. Шапиро, Е.С. Кольцова, А.Г. Витухновский и др. // Рос. Нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – № 7-8. – С. 83-87.
- [90] Plexcitonic Nanoparticles: Plasmon-Exciton Coupling in Nanoshell-J-Aggregate Complexes / N.T. Fofang, T.-H. Park, O. Neumann et al. // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8. – No. 10. – P. 3481-3487.
- [91] Manjavacas A., García de Abajo F.J., Nordlander P. Quantum Plexcitonics: Strongly Interacting Plasmons and Excitons // Nano Lett. – 2011. – Vol. 11. – No. 6. – P. 2318-2323.
- [92] Walker B.J., Bulović V., Bawendi M.G. Quantum Dot/J-Aggregate Blended Films for Light Harvesting and Energy Transfer // Nano Lett. – 2010. – Vol. 10. – No. 10. – P. 3995-3999.
- [93] Twenty-Fold Enhancement of Molecular Fluorescence by Coupling to a J-Aggregate Critically Coupled Resonator / G.M. Akselrod, B.J. Walker, W.A. Tisdale // ACS Nano. – 2012. – Vol. 6. – No. 1. – P. 467-471.
- [94] Atwater H.A., Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices // Nat. Mater. – 2010. – Vol. 9. – No. 3. – P. 205-213.

- [95] Plasmon Enhanced Spectroscopy of N,N'-Dialkylquinacridones Used as Codopants in OLEDs / E. del Puerto, C. Domingo, S. Sanchez-Cortes et al. // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – No. 34. – P. 16838-16843.
- [96] Enhanced Red-Light Emission by Local Plasmon Coupling of Au Nanorods in an Organic Light-Emitting Diode / T. Tanaka, Y. Totoki, A. Fujiki et al. // Applied Physics Express. – 2011. – Vol. 4. – No. 3. – P. 032105.
- [97] Nanoengineering of optical resonances / S.J. Oldenburg, R.D. Averitt, S.L. Westcott, N.J. Halas // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 288. – No. 2-4. – P. 243-247.
- [98] A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures / E. Prodan, C. Radloff, N.J. Halas, P. Nordlander // Science. – 2003. – Vol. 302. – No. 5644. – P. 419-422.
- [99] Plasmon hybridization in complex nanostructures / J.M. Steele, N.K. Grady, P. Nordlander, N.J. Halas // Surface Plasmon Nanophotonics. – Vol. 131. – P. 183196.
- [100] Optical Properties of Spherical and Oblate Spheroidal Gold Shell Colloids / J.J. Penninkhof, A. Moroz, A. van Blaaderen, A. Polman // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112. – No. 11. – P. 4146-4150.
- [101] Localized Resonance of Composite Core-Shell Nanospheres, Nanobars and Nanospherical Chains / Y.-F. Chau, Z.-H. Jiang, H.-Y. Li et al. // Progress In Electromagnetics Research B. – 2011. – Vol. 28. – P. 183-199.
- [102] Cole J.R., Halas N.J. Optimized plasmonic nanoparticle distributions for solar spectrum harvesting // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. – No. 15. – P. 153120.
- [103] Prodan E., Nordlander P. Plasmon hybridization in spherical nanoparticles // J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 120. – No. 11. – P. 5444-5454.

- [104] Brandl D.W., Mirin N.A., Nordlander P. Plasmon Modes of Nanosphere Trimers and Quadrumers // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – No. 25. – P. 12302-12310.
- [105] Ruppin R., Englman R. Optical lattice vibrations in finite ionic crystals: II // J. Phys. C. – 1968. – Vol. 1. – No. 3. – P. 630-643.
- [106] Fuller K.A. Scattering of light by coated spheres // Opt. Lett. – 1993. – Vol. 18. – No. 4. – P. 257-259.
- [107] Irimajiri A., Hanai T., Inouye A. A dielectric theory of “multi-stratified shell” model with its application to a lymphoma cell // J. Theor. Biol. – Vol. 78. – No. 2. – P. 251-269.
- [108] Handbook of Optical Constants of Solids II / Ed. by E.D. Palik; San Diego: Academic, 1991.
- [109] Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей. – М.: Мир, 1967.
- [110] Johnson P.B., Christy R.W. Optical Constants of the Noble Metals // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 6. – No. 12. – P. 4370-4379.
- [111] Александров А.Ф., Рухадзе А.А. Лекции по электродинамике плазмopodobных сред. – М.: Издательство Московского университета. Физический факультет МГУ, 1999.
- [112] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982.
- [113] Kaye G.W.C., Laby T.H. Tables of Physical and Chemical Constants 16th ed. – New York: Longman, 1995.
- [114] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. – М.: Наука, 1973.
- [115] Aluminum Nanoparticles as Substrates for Metal-Enhanced Fluorescence in the Ultraviolet for the Label-Free Detection of Biomolecules /

M.H. Chowdhury, K. Ray, S.K. Gray, J. Pond, J.R. Lakowicz // Anal. Chem.  
– 2009. – Vol. 81. – No. 4. – P. 1397-1403.

- [116] Scaife B.K.P Principles of Dielectrics. – Oxford: Oxford Science Publications, 1998.
- [117] Aspnes D.E., Studna A.A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 27. – No. 2. – P. 985-1009.
- [118] Forouhi A.R., Bloomer I. Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 38. – No. 3. – P. 1865-1874.