

Спектры фотопоглощения трехслойных металлоорганических наноструктур и их групп

Нгуен Тхань Лам², А.Д. Кондорский^{1,2}, В.С. Лебедев^{1,2}¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,² Московский физико-технический институт (государственный университет)

Проведен теоретический анализ влияния эффектов плазмон-экситонного взаимодействия на спектры поглощения света гибридными системами из двух и трех трехслойных наночастиц, состоящих из металлического ядра, внешней оболочки упорядоченных молекулярных J-агрегатов красителей и промежуточной пассивной диэлектрической прокладки между ними (органического слоя ТМА: N,N,N-триметил(11-меркаптоундецил)хлорид аммония). Конкретные численные расчеты сечений фотопоглощения выполнены методом FDTD для случая серебряных наночастиц радиусом $r=7.5$ нм с внешним слоем цианинового красителя ТС (натриевая соль 3,3'-дисульфопропил-5,5'-дихлоротиацианина) толщиной $h_2=3$ нм и промежуточного слоя толщиной $h_1=1.5$ нм. Расстояние L между центрами концентрических сфер варьировалось в диапазоне от 24 до 29 нм. Схематическое изображение изучаемой системы двух и трех близкорасположенных трехслойных металлоорганических наночастиц представлено на рисунке 1.

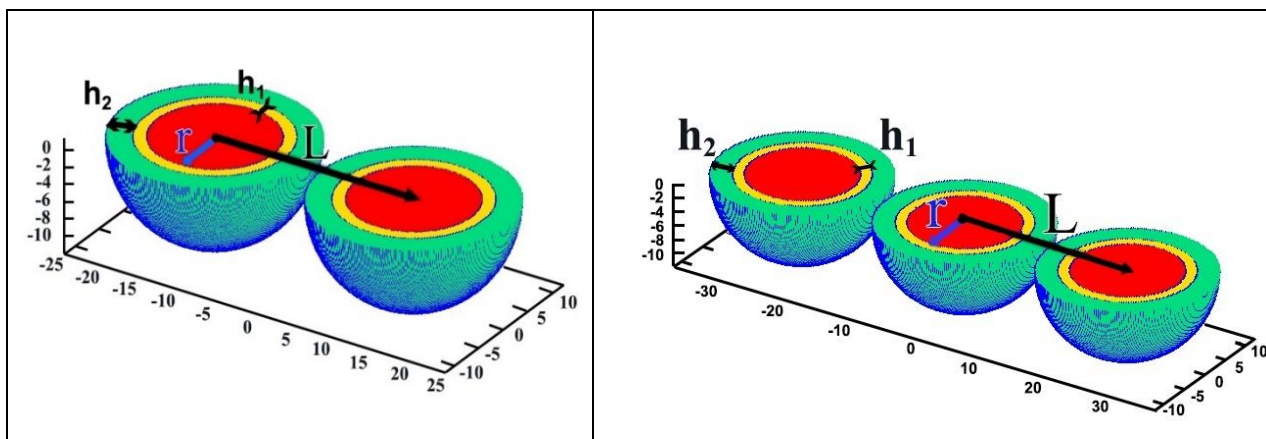


Рис. 1. Схематическое изображение изучаемой системы двух и трех близкорасположенных трехслойных металлоорганических наночастиц.

В результате проведенных расчетов обнаружено, что в спектрах поглощения исследуемых систем помимо пика плазмонного резонанса серебряного ядра гибридной частицы, Ag/ТМА/ТС, и пика, соответствующего френкелевскому экситону в ее J-агрегатной оболочке, появились дополнительные спектральные пики. Эти пики являются результатом электромагнитной связи между двумя или тремя частицами системы. Ключевую роль в их возникновении играет наличие внешней J-агрегатной оболочки у частиц, составляющих рассматриваемые системы. На рисунке 2 представлены результаты расчетов для одиночных наночастиц и их пар при различном числе входящих в состав слоев.

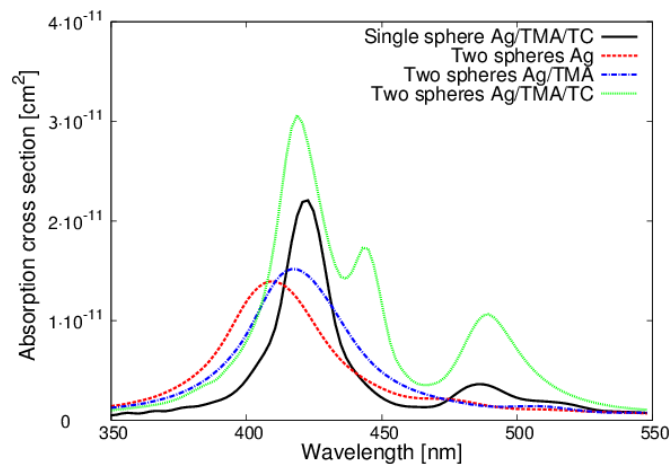


Рис. 2. Сравнение спектров поглощения света системой, состоящей из двухтрехслойных наночастиц (Ag/TMA/TC), с соответствующими результатами для пары голых серебряных наночастиц (Ag) и со случаем фотопоглощения парой двухслойных наночастиц (Ag/TMA). Геометрические параметры исследуемых систем составляют: $L=25\text{нм}$, $r = 7.5\text{нм}$, $h_1 = 1.5\text{нм}$, $h_2 = 3\text{нм}$. Черная кривая – одиночная трехслойная сфера Ag/TMA/TC; красная кривая – система из пары голых серебряных наночастиц (Ag); синяя кривая – система из двух сфер (Ag/TMA); зеленая кривая – система из двух сфер (Ag/TMA/TC).

Установлено, что высоты дополнительных пиков уменьшаются по мере удаления частиц друг от друга. Это объясняется тем, что ближнепольное электромагнитное взаимодействие быстро ослабляется при увеличении расстояния между частицами. Выяснено также, что величина и характер взаимодействия света с наночастицами существенно зависят от направления поляризации падающего излучения по отношению к направлениям, соответствующим упорядоченности частиц. В частности, продемонстрировано, что только при небольших расстояниях между наночастицами они взаимодействуют между собой и возникает дополнительный пик в случае направления поляризации света, перпендикулярного оси системы частиц. При увеличении расстояния дополнительный пик исчезает вследствие разрыва ближнепольной электромагнитной связи.

При изучении картины пространственных распределений полей внутри рассматриваемых систем наночастиц, Ag/TMA/TC, нами было обнаружено, что при длине волны, соответствующей максимумам побочных пиков, поле сильно локализуется в области между частицами (см. рис 3). Было показано также, что при увеличении числа частиц в системе от двух до трех, полный контур сечения поглощения света становится более широким. При этом для систем трех частиц наблюдается дополнительный пик.

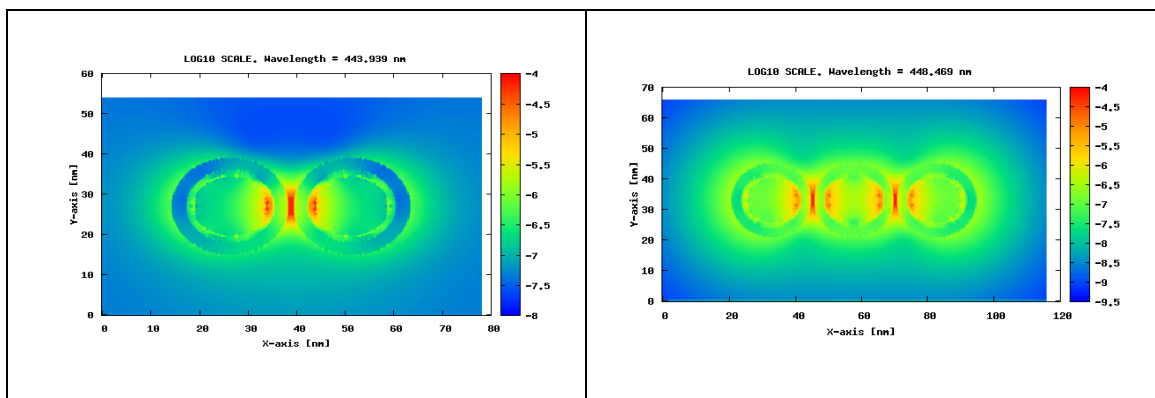


Рис. 3. Распределение плотности электромагнитной энергии внутри системы двух и трех трехслойных наночастиц, Ag/TMA/TC, в плоскости XY.

Еще одним важным элементом работы является установление того факта, что интенсивности и ширины спектральных пиков, а также их общее количество в спектре поглощения света определяются не только величиной силы осциллятора перехода в J-полосе красителя, радиусом ядра частицы и толщинами внешней и промежуточных оболочек, но также существенно зависят от спектрального расстояния $\Delta\lambda$ между центром полосы поглощения молекулярного J-агрегата и положением максимума пика плазмонного резонанса в ядре гибридной частицы. В частности, нами было показано, что новые дополнительные пики в спектрах поглощения систем из двух и трех металлоорганических частиц, обусловленные их электромагнитной связью, не возникают, если длины волн в соответствующих спектрах поглощения изолированных частиц, соответствующие пику плазмонного резонанса в металлическом ядре и центру полосы поглощения френкелевского экситона в J-агрегатной оболочке красителя, близки друг к другу. Это следует из результатов расчетов для систем, составленных из двух и трех гибридных частиц, Au/TMA/PIC, с золотым ядром и J-агрегатной оболочкой красителя PIC (триэтиламмониевая соль 1,1'-дисульфопропил-2,2'-цианина).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-02-07777).

Литература

1. *Lebedev V.S., Vitukhnovsky A.G., Yoshida A., Kometani N., and Yonezawa Y.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **326**, 204 (2008).
2. *Лебедев В.С., Медведев А.С., Васильев Д.Н., Чубич Д.А., Витухновский А.Г.* Квантовая электроника, **40**, 246 (2010).
3. *Лебедев В.С., Медведев А.С.* Квантовая электроника, **42**, 701 (2012).
4. *Лебедев В.С., Медведев А.С.* Квантовая электроника, **43**, 1065 (2013).
5. *Kondorskiy A.D., Kislov K.S., Lam N.T., Lebedev V.S.* J. Russ. Laser Res., **36**, 175 (2015).