

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»**

На правах рукописи

Нгуен Тхань Лам

**Эффекты формы в спектрах экстинкции света плазмонных и
композитных металлоорганических наноструктур**

Специальность 01.04.05 — Оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2020 г.

Работа прошла апробацию на кафедре квантовой радиофизики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук Лебедев Владимир Сергеевич , руководитель Отделения оптики Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физический институт им. П.Н. Лебедева» РАН
Научный консультант:	кандидат физико-математических наук Кондорский Алексей Дмитриевич , старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физический институт им. П.Н. Лебедева» РАН
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет» (ФГБОУ ВО МПГУ)

Захита диссертации состоится 13.04.2020 в 11:00 на заседании диссертационного совета ЛФИ.01.04.05.002 по адресу: 115184, г. Москва, Климентовский пер., д.1, стр.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского физико-технического института (национального исследовательского университета) <https://mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-fiziko-matematicheskie-nauki.php>

Работа представлена «05» февраля 2020 г. в Аттестационную комиссию федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, доктора наук в соответствии с п.3.1 ст. 4 Федерального закона «О науке и государственной научно-технической политике».

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации

Исследования и разработки в области композитных наноструктур различного состава, формы и размеров являются весьма актуальными для решения ряда фундаментальных и прикладных проблем нанооптики, оптоэлектроники и науки о материалах. Разнообразные композитные наноструктуры успешно используются для синтеза новых материалов с уникальными физико-химическими свойствами с целью их применения при разработках и созданииnanoустройств, работающих на основе новых физических принципов. В частности, гибридные наноструктуры и наноматериалы широко используются для повышения эффективности светоизлучающих устройств и солнечных батарей, для увеличения плотности записи и хранения информации, для создания нанолазеров и быстродействующих оптических переключателей, биологических и химических сенсоров, а также для создания ключевых элементов нанофотонных инегральных схем.

Весьма актуальными в последнюю декаду стали исследования и разработки в области гибридной органо/неорганической фотоники и оптоэлектроники [1, 2]. Значительно активизировались работы по изучению оптических свойств композитных наносистем, состоящих из металлических наночастиц и сложных молекулярных комплексов. В формировании свойств такого рода наноструктур важную роль играют как металлическая, так и молекулярная подсистемы. Использование упорядоченных молекулярных J-агрегатов красителей в качестве органической подсистемы металлоорганических наноструктур имеет определенные преимущества по сравнению с обычными молекулами мономеров. Это связано с тем, что J-агрегаты полиметиновых красителей имеют очень узкий оптический пик поглощения (J-полоса), аномально большую силу осцилляторов перехода в J-полосе и аномально высокую нелинейно-оптическую восприимчивость [3, 4]. Оптические переходы в упорядоченных молекулярных J-агрегатах красителей успешно интерпретируются и количественно описываются в модели экситонов Френкеля.

С другой стороны, хорошо известны привлекательные для применений в нанофotonике оптические свойства металлических наночастиц и наноструктур, связанные с возможностью возбуждения в них поверхностных плазмон-поляритонов, которые представляют собой поверхностные волны смешанной природы, связанные с коллективными колебаниями электронов проводимости и электромагнитного поля, локализованного вблизи поверхности металлической структуры [5]. Взаимодействие внешнего электромагнитного поля с металлическими наноструктурами приводит, таким образом, к его сильной локализации вблизи поверхности структуры и к огромным сечениям поглощения и рассеяния света в окрестностях

длин волн, соответствующих плазмонным резонансам. Поэтому металлоорганические наноструктуры и их комплексы, содержащие молекулярные J-агрегаты и металлическую компоненту, обладают уникальными оптическими свойствами [6–9]. При определенных режимах их взаимодействия со световыми полями они сочетают в себе достоинства экситонной подсистемы, связанные с большой силой осциллятора радиационного перехода и малой шириной J-полосы поглощения, и плазмонной подсистемы, способной приводить к сильному возрастанию локального поля вблизи поверхности наночастицы по сравнению с внешним полем.

Ключевую роль в формировании оптических свойств наноструктур, содержащих металлическую (плазмонную) и органическую (экситонную) компоненты играют эффекты ближнепольной электромагнитной связи поверхностных плазмонов, генерируемых в металлической подсистеме под действием света, и экситонов Френкеля, возбуждаемых в органической подсистеме структуры. Поэтому исследования эффектов плазмон-экситонного (плекситонного) взаимодействия в такого рода системах являются весьма актуальными для решения ряда фундаментальных и прикладных проблем нанофотоники и наноплазмоники. Этому кругу вопросов посвящено значительное количество экспериментальных и теоретических работ (см. [10–16] и приведенные там ссылки). Их результаты важны не только для органо/неорганической фотоники, но и для изучения аналогичных плекситонных эффектов в композитных наноструктурах, созданных на основе металлов и неорганических полупроводников (например, в системах, содержащих металлы и колloidные квантовые точки или квантовые ямы).

Вследствие плекситонной связи оказывается возможным эффективно управлять спектрами люминесценции, поглощения и рассеяния света композитными наноструктурами путем варьирования геометрических параметров и формы их отдельных компонент. Наиболее яркие явления проявляются при этом в режиме сильной электромагнитной связи плазмонов с экситонами. Поэтому изменяя форму и размеры плазмонных и экситонных подсистем и определенным образом выбирая их состав можно создавать гибридные наночастицы, многослойные наноструктуры и их массивы с качественно новыми оптическими свойствами, которые являются востребованными для их использования в фотонике и оптоэлектронике, а также в ряде областей нанотехнологии, задачей которых является создание наноматериалов с заданными свойствами, и в разработке на их основе эффективных и быстродействующих наноустройств будущего поколения.

Цель работы

Целью диссертационной работы является компьютерное моделирование и теоретический анализ спектральных характеристик плазмонных и плекситонных на-

ночастиц различного состава, формы и размеров и изучение эффектов ближнепольной электромагнитной связи в такого рода одиночных наночастицах и их кластерах, представляющих собою плекситонные димеры и тримеры, состоящие из трехслойных металлоорганических наносфер. В цели работы входит также проведение численных расчетов и анализ пространственной структуры электромагнитных полей внутри и вблизи такого рода гибридных наносистем. Установление основных закономерностей в спектрах экстинкции и в структуре полей будет проведено в различных режимах плекситонной связи для конкретных физических систем сферической, стержнеобразной и сложной формы, в том числе для нанопризм с основанием в виде треугольника и трехлучевой звезды.

Решаемые задачи

1. Целенаправленный выбор объектов компьютерного моделирования (плазмонных и плекситонных наночастиц и их комплексов); адаптация теоретического подхода, основанного на методе FDTD и полуаналитических методах, к решению поставленных в диссертации задач.
2. Расчеты сечений поглощения, рассеяния и экстинкции света для плазмонных наночастиц различной формы и размеров в широком диапазоне длин волн с использованием современных данных для диэлектрических функций металлов (Ag , Au) и с учетом размерного эффекта, обусловленного рассеянием свободных электронов на границе частицы и окружающей среды. Нахождение положений и интенсивностей пиков плазмонных резонансов и сопоставление результатов для сфер, стержней, гантелей, дисков, призм и звезд с целью установления влияния формы частицы на ее оптические спектры.
3. Теоретическое исследование спектров поглощения, рассеяния и экстинкции света одиночными наночастицами металл/J-агрегат различной геометрической формы. Демонстрация возможных режимов плекситонной связи для различных комбинаций материалов ядра (Ag , Au) и J-агрегатной оболочки красителя (TC, PIC, TDBC): (i) слабой связи; (ii) сильной связи, проявляющейся в возникновении провала в оптическом спектре вследствие явления антирезонанса; (iii) режима "репликации" спектральных полос.
4. Компьютерное моделирование спектров экстинкции света плекситонными нанокластерами – гибридными димерами и тримерами, состоящими из трехслойных наносфер с серебряным или золотым ядром, внешней J-агрегатной оболочкой красителя и промежуточной пассивной органической прокладкой между ними. Установление роли ближнепольной электромагнитной связи

между частицами в формировании оптических спектров кластера в режимах слабой и сильной плекситонной связи ядра и оболочки наносферы.

5. Расчеты и изучение пространственной структуры электромагнитных полей внутри и вблизи исследуемых двухслойных и трехслойных гибридных наночастиц и их комплексов при значениях длин световых волн, соответствующих положениям максимумов плазмонных или плекситонных резонансов.

Научная новизна работы

Новизна диссертационной работы определяется, в первую очередь, выбором объектов исследования – плазмонных и плекситонныхnanoструктур сложной формы и их комплексов. В случае одиночных наночастиц к ним относятся треугольные нанопризмы, призмы с основанием в виде трехлучевой звезды, наногантели, пары и тройки близкорасположенных сфер. Ранее в основном изучались оптические свойства изолированных гибридных наночастиц относительно простой формы – сферические, сфероидальные и стержнеобразные наночастицы. В диссертации проведены систематические исследования металлоорганических наносистем как простой, так и сложной формы в различных режимах плекситонной связи. Обнаружены новые закономерности и особенности в спектрах поглощения, рассеяния и экстинкции света и создана достаточно полная картина эффектов плекситонной связи в металлоорганических нанообъектах различной геометрии.

Принципиально новыми являются проведенные в диссертации расчеты и теоретический анализ оптических свойств плекситонных нанокластеров – димеров и тримеров, составленных из трехслойных металлоорганических наносфер. Эти исследования дают новую информацию о характере ближнепольной электромагнитной связи в системе из двух и трех близкорасположенных друг к другу гибридных наночастиц. Выяснено влияние расстояний между наносферами на амплитуду и ширину спектральных пиков, а также на распределение интенсивностей в спектрах поглощения света подобного рода системами.

В ходе проведенных исследований получен ряд оригинальных физических результатов, позволивших установить соответствие между спектральными характеристиками и формой, размерами и составом плекситонных nanoструктур. Это касается как чисто плазмонных структур сложной формы, так и гибридных nanoструктур и их кластеров, в которых наиболее ярким образом проявляются эффекты плазмон-экститонной связи. Новым элементом работы является детальное изучение пространственной структуры электромагнитных полей в рассматриваемых гибридных наночастицах сложной геометрической формы, а также в плекситонных димерах и тримерах.

Научная и практическая ценность работы

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации определяется тем, что полученные в ней новые данные существенно расширяют имеющиеся представления о влиянии оптических констант составляющих гибридныеnanoструктуры материалов на спектральные свойства композитной системы в целом. В диссертационной работе на многих примерах показано, что наряду с конкретным составом nanoструктуры и ее размерами существенным фактором, определяющим пространственную структуру электромагнитных полей, положения спектральных пиков и распределение интенсивности по спектру, является форма структуры. Результаты моделирования оптических свойств металлоорганических наночастиц различной формы и размеров и сравнение их с экспериментально зарегистрированными спектрами могут, таким образом, использоваться для определения формы наночастиц при их синтезе различными методами. Значимыми с фундаментальной и прикладной точек зрения являются результаты работы по выяснению влияния эффектов плазмон-экситонного взаимодействия и ближнепольной электромагнитной связи отдельных частиц на оптические свойства димеров и тримеров, составленных из гибридных наносфер металл/прокладка/J-агрегат. В диссертации показано, как различные режимы плекситонной связи в системе формируют тот или иной тип спектра и его основные особенности. Полученные результаты могут быть использованы для решения ряда прикладных задач современной гибридной органо/неорганической фотоники, связанных с разработкой новых материалов с управляемыми оптическими свойствами с целью их применения при создании высокоэффективных нанофотонных и оптоэлектронных устройств. Наиболее перспективным в настоящее время представляется применение результатов работы для разработки и создания высокочувствительных оптических наносенсоров и гибридных нановолноводов, функционирующих на основе эффектов плекситонной +связи.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертации подтверждается использованием в ней самосогласованного подхода и современных численных методов, в том числе метода FDTD, зарекомендовавшего себя как эффективный и надежный метод, апробированный при решении широкого круга задач нанофотоники и наноплазмоники. Метод использовался здесь в сочетании с надежными данными по диэлектрическим функциям серебряных и золотых наночастиц и экситонных структур френкелевского типа. Достоверность теоретических результатов подтверждена их сравнением с имеющимися экспериментальными данными.

Основные положения, выносимые на защиту

1. При одном и том же составе и близких размерах металлических и металлоорганических наночастиц положения и интенсивности пиков плазмонных и плекситонных резонансов оказываются весьма чувствительными к форме частицы. Варьирование формы частицы создает возможность эффективно "настраивать" положения спектральных пиков ее плазмонных резонансов на заданные частоты (например, экситонной подсистемы) и, тем самым, существенным образом изменять режим плекситонной связи, а, следовательно, и оптические свойства композитной системы.
2. Для систем вытянутой формы можно четко отделить плазмонные и плекситонные полосы поглощения, связанные с наличием "продольных" и "поперечных" мод. При изменении отношения продольного и поперечного размеров структуры максимумы полос поглощения продольных мод сдвигаются в длинноволновую область. Оболочка молекулярного J-агрегата одного и того же органического красителя может, таким образом, вступать в слабую, сильную и сверхсильную (режим "репликации") плазмон-экситонную связь с металлическим ядром.
3. Значения длин волн максимумов спектров поглощения света как у плазмонных, так и у плекситонных нанопластинок (нанопризм и нанозвезд) совпадают для двух взаимно ортогональных поляризаций, направленных вдоль плоскости пластинки. При одном и том же значении длины волны максимумы функций пространственного распределения плотности электромагнитной энергии расположены на диаметрально противоположных краях наноструктур для различных направлений поляризации падающего излучения.
4. В спектрах поглощения света нанокластерами, состоящими из двух или трех близкорасположенных трехслойных наносфер, Ag/TMA/TC, со слабой плекситонной связью ядра (Ag) и J-агрегатной оболочки (TC), в случае направления поляризации падающего света вдоль оси системы благодаря ближнепольной электромагнитной связи частиц возникает еще один спектральный пик (помимо двух пиков отдельной наносферы). Пик становится более интенсивным и широким при переходе от димера к тримеру, а его амплитуда быстро убывает с ростом расстояния между частицами из-за ослабления их ближнепольного (бесконтактного) взаимодействия.
5. Пространственная структура электромагнитного поля в системах из двух и трех наносфер, Ag/TMA/TC, и спектральные характеристики кластера существенно зависят от длины волны и направления поляризации падающего

излучения. При длине волны, соответствующей максимуму дополнительного спектрального пика и поляризации вдоль оси системы, поле сильно локализуется в области между частицами. Для направления поляризации света, перпендикулярного оси системы частиц, ближнепольная электромагнитная связь отдельных наносфер оказывается слабой и дополнительного пика не возникает. Сечения поглощения изменяются при этом несущественным образом при изменении расстояния между частицами.

6. Дополнительные пики в спектрах поглощения систем из двух и трех наносфер «металл/прокладка/J-агрегат» не возникают в системах, в которых реализуется сильная плекситонная связь ядра и J-агрегатной оболочки отдельной частицы (т.е. в кластерах типа Au/TMA/PIC, у которых пик плазмонного резонанса близок к экситонному пику). Зависимость сечения поглощения света всего кластера от длины волны при этом неплохо воспроизводит спектральную зависимость для одиночной наносферы, поскольку константа связи ее ядра и оболочки существенно превышает величину ближнепольного взаимодействия частиц в системе.

Личный вклад автора диссертации

Представленные в диссертационной работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии в соавторстве с научным руководителем и научным консультантом. Личный вклад автора диссертации состоит в проведении численных расчетов, в подборе и анализе литературы по теме исследований, в совместном с соавторами анализе полученных в ходе выполнения работы результатов и в формулировке основных выводов.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: 59-я научная конференция МФТИ, Москва-Долгопрудный-Жуковский, 21–26 ноября 2016 г.; II-ая Всероссийская конференция «Импульсная вакуумная сильноточная и полупроводниковая электроника», Москва, 29–30 сентября 2016 г.; 60-я научная конференции МФТИ «Фундаментальная и прикладная физика», Москва-Долгопрудный-Жуковский, 20–26 ноября 2017 г, 62-я научная конференции МФТИ «Фундаментальная и прикладная физика», Москва-Долгопрудный-Жуковский, 18–22 ноября 2019 г. Основные результаты и выводы работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых базой Scopus. Три из пяти статей дополнительно индексируются базой Web of

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав основного текста, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 127 страниц текста, в том числе 64 рисунка, 4 таблицы, 150 наименований в списке литературы.

Содержание диссертации

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель работы и решаемые задачи, аргументированы научная новизна и достоверность результатов, научная и практическая ценность работы, представлены выносимые на защиту положения.

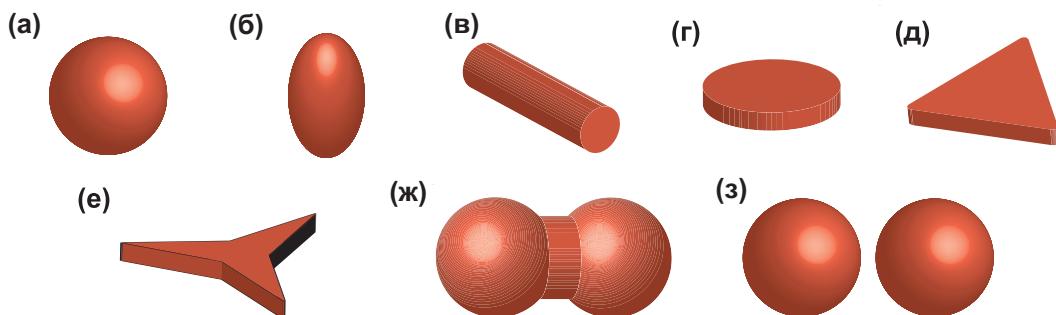


Рис. 1: Схематическое изображение различных форм плазмонных наночастиц: а – шар, б – сфероид, в – стержень, г – диск, д – треугольная призма, е – призма с основанием в виде трехлучевой звезды, ж – гантеля, з – два близкорасположенных шара.

Глава 1 посвящена обзору современного состояния исследований по теме диссертации. Дано общая характеристика плазмонных и плекситонных наноструктур. Рассмотрены диэлектрические и оптические свойства молекулярных агрегатов полиметиновых красителей, а также металлических наночастиц, связанные с возбуждением в них локализованных поверхностных плазмонов. Описаны используемые в диссертации физические подходы и методы расчета оптических спектров композитных наночастиц и их комплексов. Сформулированы тенденции развития органической и гибридной фотоники и наноплазмоники. На ряде примеров рассмотрены возможные режимы ближнепольной плекситонной связи в металлоорганических наноструктурах. Указаны геометрические формы наночастиц и их комплексов, для которых в диссертации выполнены исследования оптических спектров и расчеты пространственной структуры полей (см. рис. 1).

В **Главе 2** исследовано влияние формы и размеров серебряных и золотых наночастиц на спектры поглощения и рассеяния ими оптического излучения, а

также на пространственное распределение плотности энергии электромагнитного поля внутри и вблизи частицы. Задачи, решаемые в Главе 2, перечислены в разделе 2.1. В разделе 2.2 проведено исследование процессов поглощения, рассеяния и экстинкции света для серебряных и золотых наносфер и наностержней.

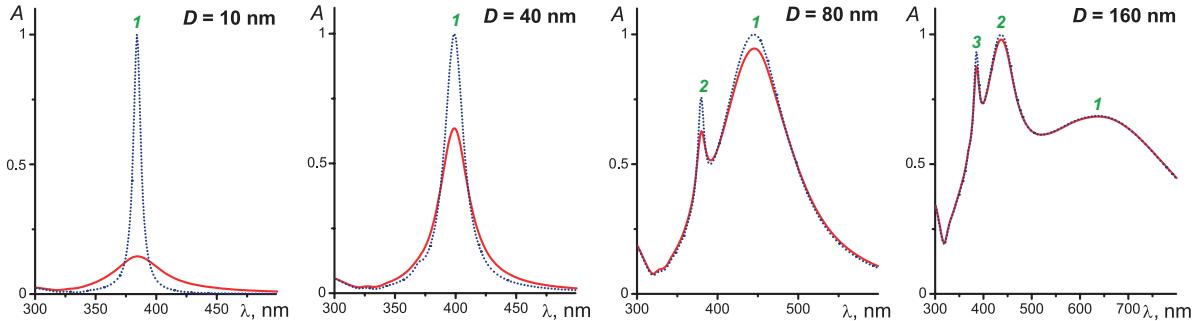


Рис. 2: Спектры экстинкции (отн. ед.) в водном растворе серебряных наносфер с диаметрами $D = 10, 40, 80$ и 160 нм. Сплошные кривые – результаты расчетов в рамках теории Ми с учетом размерного эффекта. Пунктирные кривые – то же с использованием диэлектрической функции объемного серебряного образца. Цифры n у кривых – порядки мультипольных плазмонных резонансов электрического типа ($n = 1$ – электро-дипольный, $n = 2$ – электро-квадрупольный, $n = 3$ – электро-октупольный).

На рис. 2 приведены результаты расчетов нормированных сечений экстинкции, σ_{ext} , серебряных наносфер в водном растворе, которые дают наглядное представление о положениях локализованных плазмонных резонансов и интенсивностях пиков в максимумах при различных значениях диаметра сферы $D = 10, 40, 80$ и 160 нм. При $D = 10$ и 40 нм спектральные пики на рис. 2а,б соответствуют электро-дипольному плазмонному резонансу ($n = 1$). Однако, при больших размерах частиц (см. рис. 2в,г) в зависимости σ_{ext} от λ дополнительно к электро-дипольному пику, $n = 1$, появляются пики плазмонных резонансов более высокого порядка мультипольности, $n > 1$ (сначала электро-квадрупольный, $n = 2$, при $D = 80$ нм (рис. 2в), а затем одновременно два пика электро-квадрупольный, $n = 2$, и электро-октупольный, $n = 3$, при $D = 160$ нм (рис. 2г)). Это радикально изменяет спектральное поведение сечений экстинкции при больших диаметрах частиц по сравнению со случаем $D = 10$ нм. Приведенные на рис. 2 результаты показывают также, каким образом размерный эффект в диэлектрической функции серебряной наночастицы, $\epsilon_{\text{Ag}}(\omega, r)$, влияет на ее оптические свойства. С этой целью на этом рисунке проведено сравнение результатов для $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$, рассчитанных с учетом эффекта рассеяния свободных электронов на поверхности раздела $\text{Ag}/\text{H}_2\text{O}$ (сплошные кривые) и без учета этого эффекта (пунктирные кривые).

В разделе 2.2 приведены также результаты расчетов оптических спектров плазмонных структур вытянутой формы. В этом случае электро-дипольный плазмонный пик разделяется на продольный и поперечный. Чем больше отличаются продольные и поперечные размеры стержня, тем больше становится расстоя-

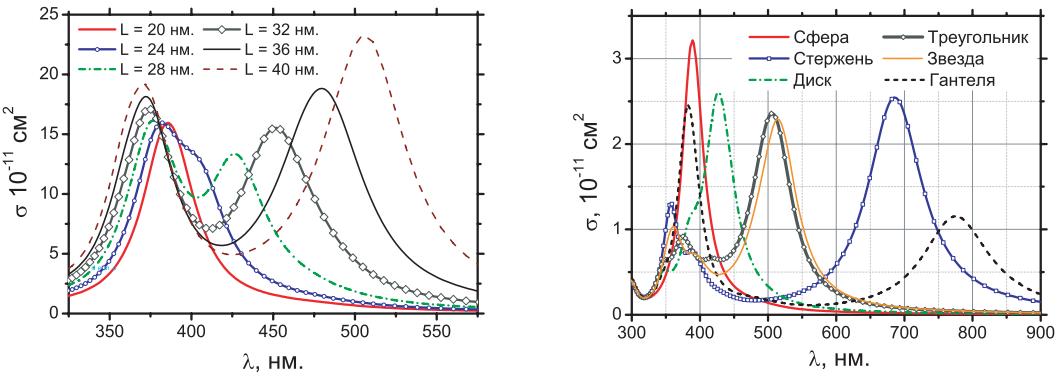


Рис. 3: Сечения экстинкции в водном растворе серебряных наноструктур для случая естественно поляризованного света. Левая панель – расчеты для наностержней с круглыми концами (диаметр $D = 20$ нм) и длинами L , варьирующимися от 20 до 40 нм с шагом $\Delta L = 4$ нм. Правая панель – расчеты для наноструктур различной формы, но одинакового объема (8500 нм 3): (1) – сфера с диаметром 25 нм; (2) – стержень с диаметром $D = 15$ нм и длиной $L = 49$ нм; (3) – диск с диаметром $D = 27$ нм и высотой $h = 15$ нм; (4) – треугольная призма с длиной ребра $L = 33$ нм и высотой $h = 15$ нм; (5) – гантеля с длиной $L = 42$ нм, диаметром шаров $D = 20$ нм и диаметром перетяжки $h = 10$ нм.

ние $\Delta\lambda$ между положениями максимумов этих пиков. Пик, смещающийся в область коротких длин волн, соответствует колебаниям электронов перпендикулярно длинной оси стержня, а второй пик (смещенный в красную область спектра) – колебаниям вдоль его длинной оси. Зависимость положений пиков плазмонных резонансов и распределения интенсивностей в спектрах экстинкции серебряных наностержней в водном растворе от длины волны в вакууме представлена на левой панели рис. 3 при различных значениях длины стержня $L = 20 – 40$ нм и заданном поперечном размере $D = 20$ нм. При $L = 20$ нм стержень с закругленными концами трансформируется в шар, так что сравнение результатов, полученных для значений $L = 24 – 40$ нм и при $L = D = 20$ нм дает представление о различиях в характере спектров экстинкции частиц вытянутой и сферической (сплошная красная кривая на рис. 3) формы. Все расчеты выполнены сначала для каждого из трех направлений поляризации падающего света (вдоль осей X , Y и Z), а затем усреднены по этим направлениям по формуле $\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_X + \sigma_Y + \sigma_Z)$.

Наибольшее внимание в Главе 2 диссертации уделено расчетам и анализу результатов для плазмонных наночастиц, имеющих форму дисков, треугольных призм и звезд. Расчеты сечений поглощения и рассеяния света такими наночастицами проведены (раздел 2.3) для двух характерных размеров частиц: ($h = 4$ нм, $L = 20$ нм) и ($h = 10$ нм, $L = 100$ нм), где h и L – поперечный и продольный размеры системы, соответственно. Таким образом, здесь были выбраны сплюснутые частицы (Ag и Au) с толщиной диска или высотой призмы h значительно меньшими, чем их характерный продольный размер в основании: D , L_p или L_s . Для частиц такого типа, аналогично случаю наностержня, уже в квазистатическом приближении можно говорить о продольном (длинноволновом) и попереч-

ном (коротковолновом) плазмонных резонансах. Продольный резонанс отвечает поляризации света в направлении вдоль основания сплюснутого диска или призмы. Соответствующая ему длинноволновая полоса в спектре возникает в результате индуцированных светом коллективных осцилляций электронной плотности в металле в направлении вдоль основания диска (призмы или звезды). Другая полоса поглощения, смещенная в сторону коротких волн, связана с коллективными осцилляциями электронной плотности в направлении, перпендикулярном плоскости основания диска или призмы и отвечает поперечному плазмонному резонансу. Расчеты выполнены для каждого из трех направлений поляризации падающего света, а затем усреднены по этим направлениям, так что полученные результаты относятся к случаю естественно поляризованного света и частиц (дисков, призм, звезд), случайным образом ориентированных в водном растворе.

В результате для каждой из трех форм исследуемых серебряных и золотых нанопластиночек для выбранных размеров (h, L) в диссертации были определены положения, λ_{\max} , пиков плазмонных резонансов и соответствующие им значения сечений экстинкции, $\sigma_{\text{ext}}^{\max}$, в максимумах пиков. Они приведены в разделе 2.3 в специальных Таблицах. Было установлено, что наиболее интенсивные спектральные пики как для дисков, так и для призм и звезд соответствуют продольным (длинноволновым) плазмонным резонансам. При выбранных размерах положения максимумов λ_{\max} этих спектральных пиков расположены в диапазоне длин волн $\lambda = 350 - 1400$ нм для всех трех типов нанопластиночек. Поперечные (коротковолновые) плазмонные резонансы, отвечающие поляризации света в направлении, перпендикулярном основанию пластинки, оказываются на один-два порядка менее интенсивными, чем продольные. Выяснено также, что оптические спектры для нанодисков, нанопризм и нанозвезд существенно отличаются друг от друга. Для одного и того же материала пластинки (Ag или Au) и при одних и тех же характерных размерах (h, L) значения λ_{\max} и величины сечений поглощения $\sigma_{\text{abs}}^{\max}$ и рассеяния $\sigma_{\text{scat}}^{\max}$ в максимумах пиков сильно зависят от формы основания пластинки. Так, например, при одинаковых для всех трех типов серебряных пластинок поперечных и продольных размерах ($h = 4$ нм, $D = 15$ нм, $L_p = L_s = 20$ нм) положения максимумов λ_{\max} наиболее интенсивных пиков плазмонных резонансов составляют 465 нм для диска, 618 нм для треугольной призмы и 720 нм для призмы с основанием в виде трехлучевой звезды.

Увеличение размеров серебряных пластинок до значений $h = 10$ нм, $D = 75$ нм, $L_p = L_s = 100$ нм приводит к существенному сдвигу положений пиков плазмонных резонансов в длинноволновую сторону и к значительному росту сечений экстинкции. Большинство из закономерностей, установленных для серебряных пластинок, сохраняется и для золотых пластинок соответствующей формы. Положения максимумов наиболее интенсивных пиков, однако, при одних и тех же

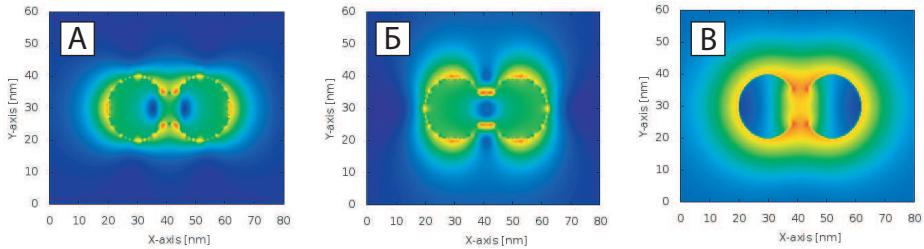


Рис. 4: Пространственные распределения плотности электромагнитной энергии в сечении гантели с длиной $L = 42$ нм, диаметром шаров $D = 20$ нм и диаметром перетяжки $h = 10$ нм: (А) $\lambda = 390$ нм – поляризация падающего излучения параллельна оси гантели (оси X); (Б) $\lambda = 390$ нм – поляризация падающего излучения перпендикулярна оси гантели (вдоль оси Y); (В) $\lambda = 780$ нм – поляризация падающего излучения параллельна оси гантели (оси X). Сечения фигуры и направления поляризации света приведены в верхних частях рисунков.

размерах и форме золотых пластинок сдвинуты в длинноволновую сторону по сравнению с серебряными. Во всех рассмотренных случаях вклад поглощения в экстинкцию на несколько порядков превышает вклад рассеяния света для пластинок с размерами $h = 4$ нм, $D = 15$ нм, $L_p = L_s = 20$ нм. Однако, для исследуемых пластинок доминирование поглощения наблюдается и для размеров $h = 10$ нм, $D = 75$ нм, $L_p = L_s = 100$ нм, что связано с их малой толщиной.

В разделе 2.4 продемонстрирована сильная зависимость положений пиков плазмонных резонансов и их полного числа, а также характера распределения интенсивности по спектру от формы частицы. Сравнение результатов расчетов сечений экстинкции в воде серебряных сфер, дисков, призм и гантелеей приблизительно одинакового объема $V = 8500$ нм³ (см. правую панель на рис. 3 показывает, что варьируя форму частицы (в том числе, отношение ее поперечного и продольного размеров) можно добиться того, чтобы пик плазмонного резонанса был расположен в заданном интервале длин волн в пределах его спектральной ширины. Это свойство плазмонных частиц является весьма привлекательным для созданияnanoструктур с заданными оптическими свойствами.

В разделе 2.5 приведены результаты расчетов пространственных распределений плотности электромагнитной энергии в ближней зоне изучаемых плазмонных nanoструктур различной формы для различных направлений поляризации падающего света. Расчеты выполнены для длин волн, соответствующих максимумам поглощения изучаемой структуры. Пространственные распределения полей для сферической nanoструктуры повторяют распределения в плоскости нанодиска. Для вытянутых форм (стержень, гантель) явно можно выделить две моды, отвечающие за поглощение в различных спектральных интервалах: продольную и поперечную моды. Пространственные структуры продольных мод приведены в диссертации для стержня и гантели.

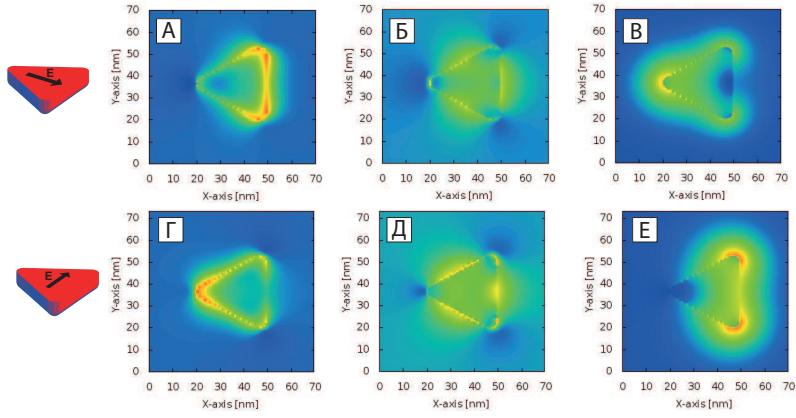


Рис. 5: Пространственные распределения плотности электромагнитной энергии в сечении треугольной призмы с длиной ребра $L = 33$ нм и высотой $h = 15$ нм: (А) и (Г) $\lambda = 350$ нм; (Б) и (Д) $\lambda = 380$ нм; (В) и (Е) $\lambda = 505$ нм. На рисунках (А) – (В) поляризация падающего излучения параллельна оси X , а на рисунках (Г) – (Е) – параллельна оси Y .

В случае гантели можно отметить существование двух продольных мод при $\lambda = 390$ нм (рис. 4(А)) и при $\lambda = 780$ нм (рис. 4(В)) и одной поперечной моды при $\lambda = 390$ нм (рис. 4(Б)). Первая продольная мода (рис. 4(А)) и поперечная мода связаны с резонансами сфер на концах гантели. Вторая продольная мода, находящаяся в длинноволновой области ($\lambda = 780$ нм, рис. 4(В)) представляет собой продольный резонанс всей гантели как единойnanoструктуры. В диссертации также приведены пространственные распределения плотности электромагнитной энергии для нанопризм и нанозвезд. В обоих случаях длины волн максимумов поглощения совпадают для двух взаимно ортогональных поляризаций (см. рис. 5). При этом, однако, максимумы плотностей электромагнитной энергии оказываются расположены на диаметрально противоположных краях nanoструктур. Здесь мы приводим соответствующий рисунок для серебряной нанопризмы.

В Главе 3 исследованы различные режимы ближнепольной электромагнитной связи локализованных поверхностных плазмонов с экситонами Френкеля и изучено их влияние на формирование оптических спектров двухслойных и трехслойных металлоорганических nanoструктур и их комплексов. Задачи, решаемые в Главе 3, перечислены в разделе 3.1. В разделе 3.2 выполнен ряд расчетов спектров поглощения и рассеяния света гибридными nanoчастицами "Au/TDBC" сферической формы для значений радиуса ядра $r_1 = 30 - 100$ нм с толщиной J-агрегатной оболочки, ℓ_J , от 1 до 5 нм. Проведено сравнение результатов для сечений поглощения света такой наносферой, рассчитанных с учетом и без учета размерного эффекта в диэлектрической функции золотого ядра частицы при двух значениях ее геометрических параметров: $r_1 = 5$ нм, $r_2 = 6$ нм (а) и $r_1 = 10$ нм, $r_2 = 13$ нм (б). Влияние размерного эффекта наиболее сильно сказывается на оптических свойствах гибридной nanoчастицы при малых радиусах. При этом в результате более сильного плазмон-экситонного взаимодействия, чем для рас-

смотренных ранее частиц Au/TC и Au/OC [13], в системе Au/TDBC существенно модифицируются все три плекситонных пика в спектрах поглощения.

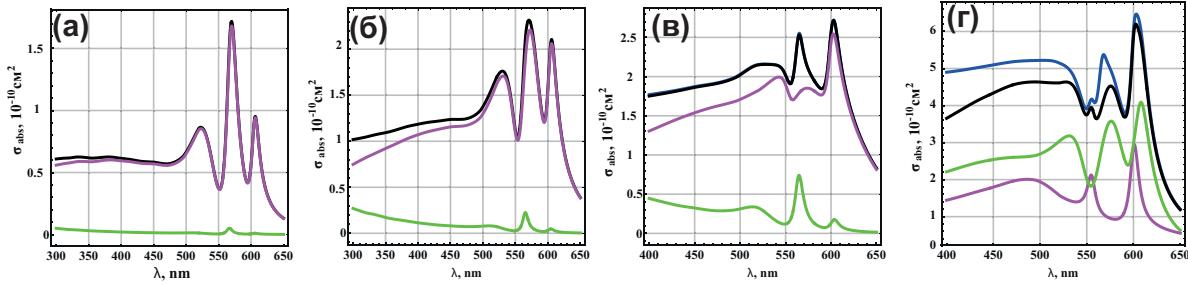


Рис. 6: Спектральные зависимости сечений поглощения света, σ_{abs} , двухслойными наносферами с золотым ядром, покрытым J-агрегатами красителя TDBC с центром J-полосы при $\lambda_0 = 598.9$ нм. Панели (а), (б), (в) и (г) – результаты расчетов, проведенных в воде в качестве окружающей среды в рамках обобщенной теории Ми [12], при четырех значениях радиуса ядра $r_1 = 30, 42, 55$ и 100 нм, соответственно; толщина оболочки – $\ell_J = 3$ нм. Пурпурная и зеленая кривые – вклады дипольного ($n = 1$) и квадрупольного ($n = 2$) членов. Черная кривая – их сумма. Синяя кривая – полное сечение поглощения, рассчитанное с учетом вкладов всех членов мультипольного ряда.

Установлено, при каких размерах наночастиц Au/TDBC становится существенной ближнепольная связь экситонов Френкеля не только с дипольными плазмонами, но и с плазмонами более высокого порядка мультипольности. Показано, что уже при радиусе ядра, $r_1 = 55$ нм, и толщине оболочки $\ell_J = 3$ нм, спектральное поведение и значения сечения поглощения света не могут быть успешно описаны с учетом вклада лишь дипольного члена ($n = 1$). Так, например, второй (центральный) плекситонный пик на рис. 6(в) не может быть воспроизведен без учета вклада квадрупольного члена ($n = 2$ – зеленая кривая) в разложении полного сечения поглощения (синяя кривая) в рамках обобщенной теории Ми [12]. Это касается и первого слева (коротковолнового) плекситонного пика, возникающего в области длин волн $500 \lesssim \lambda \lesssim 550$ нм, форма которого может быть описана лишь при учете дипольного и квадрупольного членов. Вклад мультипольных членов более высокого порядка остается здесь еще малым. Когда радиус ядра, r_1 , гибридной частицы достигает 100 нм вид спектра поглощения света (кривая 1) сильно модифицируется по сравнению со случаем частиц малого радиуса (ср. рис. 6(г) и 6а). Левый коротковолновый плекситонный пик при этом практически пропадает и превращается в плато, расположенное в области $400 \lesssim \lambda \lesssim 500$ нм. Относительный вклад дипольного ($n = 1$) и квадрупольного ($n = 2$) членов в результирующее сечение поглощения (синяя кривая) также существенно модифицируется, причем вклад квадруполя (зеленая кривая) становится выше, чем вклад диполя (пурпурная кривая). Более того, при таком размере гибридной частицы суммарный вклад диполя и квадруполя (черная кривая) оказывается заметно ниже в области $\lambda \lesssim 575$ нм, чем суммарный вклад всех мультиполей (си-

няя кривая). Это свидетельствует о необходимости учета мультипольных членов более высокого порядка, чем $n = 2$ (октуполя, $n = 3$, и выше), для надежного описания спектра гибридной (плекситонной) частицы с радиусом $r_2 \gtrsim 100$ нм. Для двухслойной наносферы Au/TDBC было также проведено сравнение результатов расчетов сечений поглощения и рассеяния света и проанализирован их вклад в сечение экстинкции при различных значениях радиуса ядра $r_1 = 20, 30, 40$ и 50 нм. Показано, что при $r_1 = 40 - 50$ нм вклады поглощения и рассеяния становятся одного порядка, а при дальнейшем увеличении радиуса ядра процесс рассеяния света преобладает над поглощением.

В разделе 3.3 диссертации с целью выяснения основных особенностей, определяющих влияние геометрической формы на оптические свойства металлоорганических наноструктур, приведены результаты расчетов сечений экстинкции двухкомпонентных наностерженей Ag/TC и Ag/TDBC с различными длинами. На рисунке 7 приведены спектры экстинкции стержней Ag/TC и Ag/TDBC. Толщины оболочек составляют $\ell_J = 1$ нм в первом случае и $\ell_J = 3$ нм во втором. Металлическое ядро представляет собой цилиндр диаметра 20 нм со скругленными краями с радиусом скругления 3 нм. Длина цилиндра варьируется от 14 нм до 30 нм для наностержней Ag/TC и от 22 нм до 48 нм для наностержней Ag/TDBC. Из рисунка следует, что в случае наностержней Ag/TC при всех рассматриваемых длинах L наблюдается провал сечения экстинкции в области 450 – 475 нм, т.е. вблизи длины волны, соответствующей центру полосы поглощения J-агрегата красителя TC ($\lambda_{TC} = 475$ нм). Длинноволновый пик, связанный с продольным резонансом металлического ядра, смещается в красную область с увеличением длины стержня. Положения остальных пиков изменяются мало, однако заметно изменяются их интенсивности. Подобная картина характерна для случая достаточно сильной плазмон-экситонной связи, а именно для возникновения антирезонанса в спектре плазмонной наноструктуры вблизи полосы поглощения френкелевского экситона в органической оболочке (см. [7, 8, 10, 11]).

Результаты расчетов для наностержней Ag/TDBC интерпретируются в рамках другого физического механизма сильной плазмон-экситонной связи – эффекта «репликации» спектральных полос, предложенного в [9]. Спектральные положения интенсивных экситонных полос органической оболочки вблизи 560 нм и 580 нм практически не зависят от длины стержня. Длинноволновый пик, максимум которого лежит в области 600 – 750 нм, связан с продольным резонансом серебряного ядра. С увеличением длины стержня он смещается в красную область. Полоса поглощения с максимумом в диапазоне 470 – 540 нм представляет собой спектральное «изображение» указанного продольного плазмонного резонанса металлического ядра. Ее спектральные смещения повторяют поведение «оригинального» плазмонного резонанса. Группа коротковолновых спектральных полос

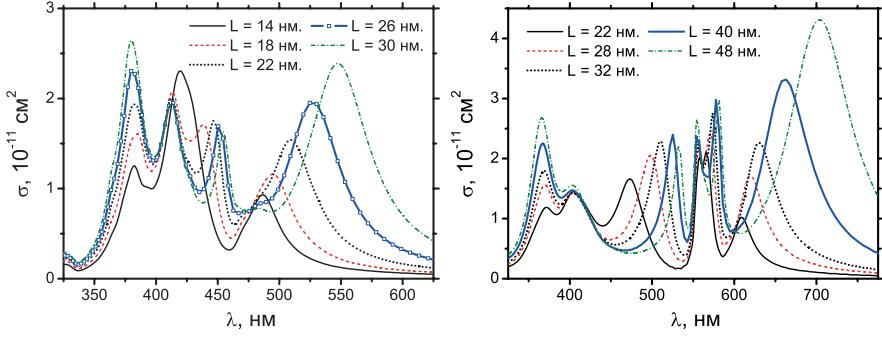


Рис. 7: Сечения экстинкции двухкомпонентных наностержней Ag/TC (а) и Ag/TDBC (б) с диаметром $D = 20$ и толщинами J-агрегатного покрытия $\ell_J^{\text{TC}} = 1$ нм и $\ell_J^{\text{TDBC}} = 3$ нм для различных длин, L , цилиндрического серебряного ядра (указанных на вставках к рисункам). Сечения усреднены по ориентациям стержня.

в области $350 - 420$ нм соответствует поперечным плазмонным резонансам. Их спектральные положения практически не зависят от длины стержня.

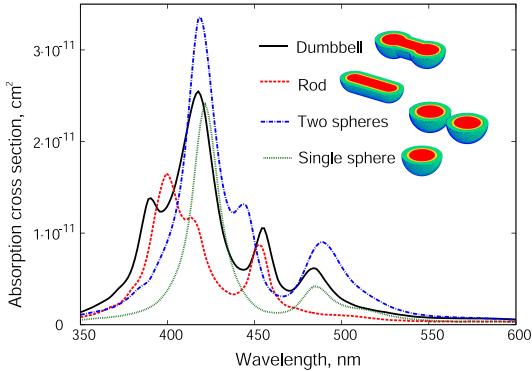


Рис. 8: Сравнение зависимостей сечений фотопоглощения от длины волны, рассчитанных для трехслойных наноструктур Ag/TMA/TC различной формы: наночастиц в виде гантелей (черная сплошная кривая) и стержней (красная штриховая кривая); пары близкорасположенных сферических наночастиц (синяя штрих-пунктирная кривая); и одиночная сферическая частица (пунктирная кривая).

Другая серия расчетов проведена в разделе 3.3 для случая гибридного трехслойного наностержня Ag/TMA/TC с закругленными концами, состоящего из серебряного ядра, J-агрегатной оболочки ТС-красителя и промежуточного слоя оптически пассивного материала ТМА (хлорид N, N, N-триметил (11-меркаптоундекил) аммония). Ядро частицы представляет собой цилиндр с концами, образованными двумя полушариями. Наибольшее расстояние между крайними точками металлического ядра равно $h_c = 40$ нм, диаметр – $d_c = 10$ нм, толщина разделительного слоя (ТМА, $\epsilon = 2.25$) – $\ell_s = 1,5$ нм, а толщина внешнего слоя J-агрегата выбрана равной $\ell_J = 3$ нм. Результаты расчетов сечения фотопоглощения таким металлоорганическим наностержнем в зависимости от длины волны света демонстрируют две группы спектральных пиков: несколько пиков в видимом диапазоне и один пик в ИК диапазоне. Также проведены расчеты оптических свойств более сложных композитных наночастиц в форме гантеля, т.е. стержня с утолщениями на концах (см. рис. 1)(ж)), а также структуры, состоящей из двух гибридных сфер. Сравнение результатов расчетов позволяет сделать вывод, что спектральная зависимость сечения поглощения для гантелеобразной наночастицы стано-

один пик в ИК диапазоне. Также проведены расчеты оптических свойств более сложных композитных наночастиц в форме гантеля, т.е. стержня с утолщениями на концах (см. рис. 1)(ж)), а также структуры, состоящей из двух гибридных сфер. Сравнение результатов расчетов позволяет сделать вывод, что спектральная зависимость сечения поглощения для гантелеобразной наночастицы станов-

вится более сложной по сравнению с наностержнем с аналогичными геометрическими параметрами. В ИК диапазоне все еще остается один спектральный пик, в то время как число спектральных пиков в видимом диапазоне увеличивается.

Определенное представление об изменении в поведении спектров фотопоглощения металлоорганических наночастиц при удлинении и усложнении формы гибридной структуры дает рис. 8. На этом рисунке дано сравнение результатов для сечений поглощения, полученных для трехслойных наноструктур Ag/TMA/TC сферической формы, в форме стержня, гантели, а также для системы, состоящей из двух гибридных наносфер. Видно, что изменение формы металлоорганической частицы приводит к значительному сдвигу положения спектральных максимумов и минимумов поглощения света и существенному перераспределению их интенсивностей по спектру. Наряду с этим наблюдается изменение общего числа спектральных пиков. Это свидетельствует о возможности управления оптическими свойствами гибридных наноструктур путем изменения их формы в дополнение к ранее обнаруженному влиянию на них размерных эффектов и состава частиц.

В разделе 3.4 представлены результаты диссертации, посвященные исследованию «плекситонных» эффектов и оптических свойств металлоорганических нанопластинок в виде дисков, звезд и треугольных призм. В качестве материалов ядра частицы выбраны Ag и Au, а в качестве органических компонент J-агрегаты трех красителей TC, PIC и TDBC, которые имеют различные значения приведенной силы осциллятора в J-полосе поглощения ($f = 0.95, 0.10$ и 0.41) и значительно отличаются положениями центров и ширинами этих полос ($\lambda_{\max} = 475, 582.1$ и 587.6 нм). Это позволяет исследовать три различных режима плекситонной связи в системах сложной геометрии и продемонстрировать их влияние на формирование того или иного вида оптического спектра системы.

Характерные особенности в спектрах экстинкции металлоорганических наночастиц Ag/J-агрегат, имеющих форму треугольной призмы, изображены на рис. 9а. При продольном размере серебряного ядра $L = 40$ нм положение максимума длинноволнового плазмонного резонанса в призме совпадает с положением максимума J-полосы поглощения красителя TC (вертикальная красная штриховая линия на рис. 9а при $\lambda_{\max}^{\text{TC}} = 475$ нм) и лежит с коротковолновой стороны от максимумов поглощения J-агрегатов PIC и TDBC ($\lambda_{\max}^{\text{PIC}} = 582.1$ нм и $\lambda_{\max}^{\text{TDBC}} = 587.6$ нм – соответственно синяя и зеленая вертикальные линии на рис. 9а). Поэтому в случае красителя TC поведение спектра экстинкции системы (штриховая красная кривая на рис. 9а) в области $\lambda = 430 – 550$ нм определяется режимом сильной плекситонной связи, которая проявляется в появлении глубокого минимума (провала) при $\lambda_{\min} = 475$ нм и в возникновении слева и справа от него двух характерных максимумов при $\lambda_{\max} = 461$ нм и $\lambda_{\max} = 515$ нм в сечении экстинкции, близких по амплитуде: $\sigma_{\max}^{\text{ext}} = 4.4 \cdot 10^{-11}$ см² и $\sigma_{\max}^{\text{ext}} = 3.9 \cdot 10^{-11}$

см^2 , соответственно. Такое спектральное поведение объясняется эффектом антирезонанса связанных осцилляторов, вызванным деструктивной интерференцией [8, 11, 14, 15]). Левый коротковолновый плекситонный пик, расщепленный на два близких дублета при 385 нм и 395 нм, есть результат электромагнитной связи экситона Френкеля с коротковолновым (поперечным) плазмоном в призме.

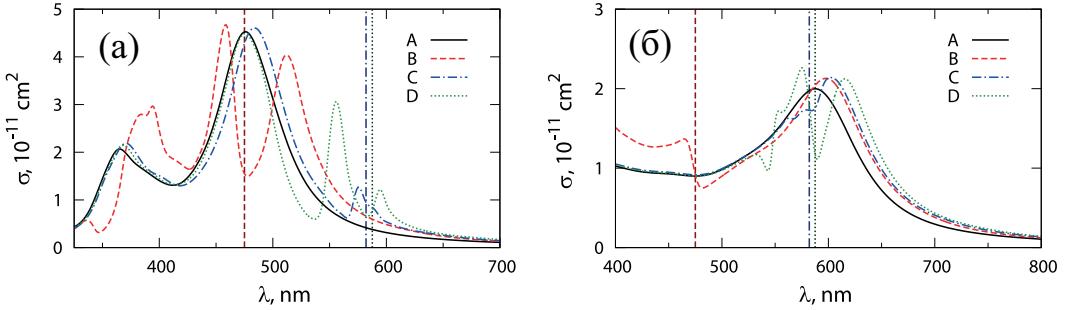


Рис. 9: Сравнение спектральных зависимостей сечений экстинкции света, $\sigma(\lambda)$, двухслойными нанопризмами Ag/J-агрегат (а) и Au/J-агрегат (б) для различных материалов органического покрытия. Расстояние между вершинами ядра $L = 40$ нм, его толщина $H = 20$ нм; толщина J-агрегатного слоя $h = 1$ нм. Результаты усреднены по поляризациям света. Сплошная черная кривая (A) – голая металлическая частица (Ag или Au); штриховая красная кривая (B) – Metal/TC; штрих-пунктирная синяя кривая (C) – Metal/PIC. Пунктирная зеленая кривая (D) – Metal/TDBC. Вертикальные линии указывают положения спектральных максимумов, λ_{\max}^J , полос поглощения J-агрегатов: штриховая красная линия – TC, штрих-пунктирная синяя линия – PIC, пунктирная зеленая линия – TDBC.

Штрих-пунктирная синяя кривая на рис. 9а в спектре экстинкции двухслойной призмы Ag/J-агрегат красителя PIC (с малым значением $f = 0.1$) демонстрирует другой предельный случай – слабой плекситонной связи, который был изучен ранее для металлоорганических наносфер [6, 12]. Как видно из рис. 9а, пик продольного плазмонного резонанса в этом случае расположен достаточно далеко ($\Delta\lambda = 107.1$ нм) от невозмущенного экситонного пика в J-полосе красителя с коротковолновой стороны. В этом случае спектр экстинкции композитной системы Ag/PIC слабо отличается от простой суперпозиции спектров голой серебряной призмы и спектра поглощения J-агрегата красителя PIC.

Наконец, пунктирная зеленая кривая на рис. 9а представляет собой спектр экстинкции треугольной нанопризмы, Ag/J-агрегат TDBC ($f = 0.41$), в еще одном режиме ближнепольной связи продольного плазмона, локализованного в ее ядре, с экситоном Френкеля в органической оболочке. В этом случае из-за взаимодействия с длинноволновым плазмоном происходит расщепление экситонного пика J-агрегатной оболочки на две компоненты с максимумами при $\lambda = 555$ нм и $\lambda = 594$ нм, расположеннымми по разные стороны от центра J-полосы красителя TDBC $\lambda_{\max}^{\text{TDBC}} = 587.6$ нм, т.е. имеет место своеобразный эффект копирования (репликации) плекситонных полос, обнаруженный в работе [9]. При этом, однако, как коротковолновый (поперечный), так и длинноволновый (продольный) плаз-

монные пики гибридной нанопризмы Ag/TDBC оказываются достаточно слабо возмущенными взаимодействием с экситоном (так же, как и в случае системы Ag/PIC). Отметим, что хотя взаимное расположение пиков продольного плазмонного резонанса в серебряном ядре призмы и френкелевского экситона в оболочке для J-агрегата красителя TDBC практически такое же, как и в случае наночастицы Ag/PIC, характеры плекситонных спектров экстинкции в этих двух случаях сильно отличаются друг от друга в окрестности невозмущенного экситонного пика. Это есть результат существенного отличия приведенных сил осцилляторов перехода в J-полосе для обоих красителей ($f = 0.10$ и 0.41 , соответственно).

На рисунке 9б для двухслойных треугольных призм, состоящих из золотого ядра и J-агрегатов тех же трех красителей TC, PIC и TDBC, приведены результаты расчетов спектров экстинкции. Сравнение рис. 9а и 9б указывает на то, что характер спектров и реализация того или иного режима плекситонной связи сильно зависит не только от диэлектрических свойств J-агрегатов, но и от оптических констант материалов ядра частицы. Объяснение поведения штриховых, штрих-пунктирных и пунктирных кривых на рис. 9б для случая золотого ядра осуществляется по аналогии с представленным выше обсуждением результатов для системы Ag/J-агрегат (т.е. исходя из взаимного расположения спектральных пиков локализованных в золотом ядре продольных и поперечных плазмонов относительно центров J-полосы поглощения красителей, а также принимая во внимание значения оптических констант материалов ядра и оболочки призмы, в том числе приведенной силы осцилляторов. Это, в равной мере, касается и результатов работы по спектрам экстинкции двухслойных нанозвезд Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат, приведенных в диссертации в Главе 3.

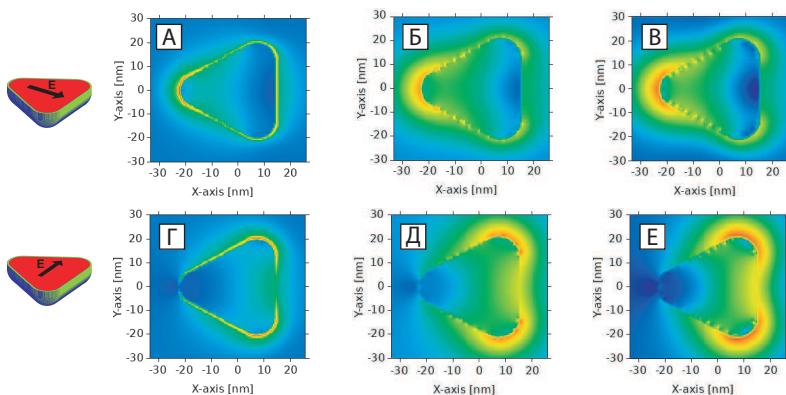


Рис. 10: Пространственные распределения плотности электромагнитной энергии в сечении треугольной призмы с золотым ядром и покрытием из J-агрегата красителя TDBC толщиной 1 нм. Размеры ядра: длина стороны треугольника $L = 40$ нм и высота $h = 20$ нм. Длины волн: (А) и (Г) $\lambda = 530$ нм; (Б) и (Д) $\lambda = 577$ нм; (В) и (Е) $\lambda = 618$ нм. На рисунках (А) – (В) поляризация падающего излучения параллельна оси X , а на рисунках (Г) – (Е) – параллельна оси Y . Плоскости сечения и направления поляризации света представлены в верхних частях рисунков.

В разделе 3.5 выполнены расчеты и исследованы пространственные распределения плотности электромагнитной энергии внутри и в ближней зоне двухслойных металлоорганических нанопризм и нанозвезд с серебряными и золотыми ядрами и J-агрегатными оболочками полиметиновых красителей РIC, ТС и ТDBC. Результаты представлены для длин волн падающего излучения, соответствующих максимумам поглощения, показанным на рис. 9. Для каждого результата приведен рисунок, поясняющий направление поляризации света относительно наноструктуры. Пространственные распределения представлены в сечениях, параллельных плоскостям наноструктур и проходящих через их центры. Для плоских наноструктур (диск, призма, звезда) приведены только пространственные распределения для длин волн, при которых происходит поглощение света для поляризаций вдоль плоскости наноструктур. Пространственные распределения для направления поляризации, перпендикулярного плоскости, не несут существенной информации о влиянии формы на оптические свойства таких плоских наноструктур. В качестве примера на рис. 10 приведены результаты расчетов распределения плотности электромагнитной энергии для треугольной призмы с золотым ядром и покрытием из J-агрегата красителя ТDBC.

В разделе 3.6 приведены результаты сравнения теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными по спектрам двухслойных наноструктур с металлическим ядром и оболочкой из J-агрегата органического красителя. Ранее, подобное сравнение результатов, полученных на основе используемой в работе вычислительной методики, проводились для плекситонных сфер [12], стержней [8] и нанодисков [9]. Сравнение теории с экспериментом выполнено для голых серебряных нанопризм и для призм с покрытием из J-агрегата красителя РIC. Экспериментальные данные взяты из работы [16]. В эксперименте [16] в растворе присутствовали нанопризмы с достаточно широким разбросом по размерам, а также мономеры и димеры красителя. Поэтому результатирующие спектры поглощения, регистрируемые в коллоидном растворе, определяются как сумма $\sigma(\omega) = \sum_j c_j \sigma_j(\omega)$ сечений поглощения, $\sigma_j(\omega)$, отдельных его компонент, j , с весовыми факторами, пропорциональными их концентрациям, c_j , в растворе. Были рассчитаны сечения поглощения нанопризм с размерами варьирующими от $L_p = 30$ нм до $L_p = 75$ нм с шагом 5 нм. Толщина призмы $h = 10$ нм, толщина органической оболочки $s = 2$ нм. Приведенный в диссертации рисунок демонстрирует неплохое количественное согласие полученных теоретических результатов и экспериментальных данных для исследованных нанопризм. Это подтверждает оправданность использованного в диссертации теоретического похода и численных методов расчета для описания оптических свойств одиночных гибридных металлоорганических наноструктур сложной формы и для объяснения плекситонных

явлений в такого рода системах.

В разделе 3.7 приведены результаты исследования спектральных характеристик наносистем, состоящих из двух и трех трехслойных металлоорганических наносфер Ag/TMA/J-агрегат и Au/TMA/J-агрегат. Каждая наносфера состоит из ядра (Ag или Au) и промежуточного пассивного слоя TMA, покрытого внешней оболочкой J-агрегатов красителей ТС и РIC. Задача состоит в том, чтобы выяснить, как изменяется характер спектров поглощения плекситонных димеров и тримеров по сравнению со случаем одиночной трехслойной сферы. Расчеты спектров поглощения исследуемыми системами проведены для двух возможных направлений поляризации падающего света: вдоль и перпендикулярно оси, проходящей через центры сфер. Для установления характера убывания эффективности электромагнитной связи частиц в системе при варьировании ее геометрических параметров расчеты спектров поглощения были выполнены для различных значений расстояния L между центрами концентрических сфер.

В случае трехслойной одиночной сферы Ag/TMA/TC в спектре поглощения имеются два спектральных пика. Левый пик обусловлен, в первую очередь, локализованным плазмонным резонансом в серебряном ядре, а правый пик с относительно небольшой амплитудой – френкелевским экситоном в J-агрегатной оболочке. Взаимодействие плазмона с экситоном осуществляется в этом случае в режиме слабой связи, поскольку положения максимума пика плазмонного резонанса в серебряном ядре частицы и экситонного пика в оболочке красителя ТС относительно далеки друг от друга. Для системы, состоящей из двух трехслойных сфер, положения указанных двух пиков несколько смещаются по отношению к соответствующим положениям в случае одиночной трехслойной сферы в результате ближнепольной электромагнитной связи между двумя металлоорганическими частицами системы. Более того, благодаря эффекту электромагнитной связи двух трехслойных сфер помимо этих двух пиков в спектре поглощения в окрестности длины волны $\lambda_{\max} = 444$ нм возникает еще один дополнительный пик. Определяющую роль в его возникновении играет наличие внешней J-агрегатной оболочки у гибридных частиц, составляющих рассматриваемые системы. Наличие этого дополнительного пика в спектрах поглощения света системами из двух или из трех гибридных металлоорганических частиц Ag/TMA/TC является наиболее важной особенностью их оптических свойств (по сравнению со случаем одиночной трехслойной сферы), которая является следствием ближнепольной электромагнитной связи частиц и проявляется в области относительно небольших значений L расстояния между центрами сфер. При увеличении числа частиц в системе от двух до трех, возникновение дополнительного спектрального пика более заметно. При этом полный контур сечения поглощения света становится более широким.

Проведен анализ картины распределения поля внутри димеров и тримеров, со-

стоящих из одинаковых гибридных наночастиц Ag/TMA/TC. Установлено, что для длины волны $\lambda = \lambda_{\max}$, которая соответствует максимуму дополнительного спектрального пика (обусловленного ближнепольной электромагнитной связью между частицами кластера), поле сильно локализуется в области между частицами. Результаты расчетов распределения плотности энергии электромагнитного поля $W = \frac{\epsilon E^2 + \mu H^2}{8\pi}$ ($\mu = 1$) в плоскости ZY на длине волны дополнительного пика приведены на рис. 11а и 11б.

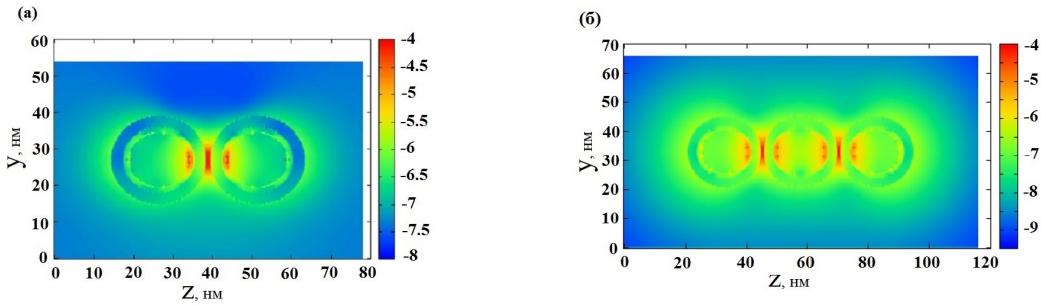


Рис. 11: Картинки распределения плотности электромагнитной энергии в плоскости ZY для систем, состоящих из двух (а) и трех (б) трехслойных металлоорганических наночастиц, Ag/TMA/TC. Расчеты выполнены для значений длин волн падающего излучения ($\lambda_{\max} = 444$ нм – а) и ($\lambda_{\max} = 448.5$ нм – б), соответствующих положениям максимумов дополнительных спектральных пиков, обязанных своим происхождением электромагнитной связи гибридных металлоорганических частиц, составляющих рассматриваемые системы.

Другая ситуация реализуется для систем, состоящих из частиц Au/TMA/PIC с золотым ядром и внешней J-агрегатной оболочкой красителя PIC. В этом случае положения пиков плазмонного резонанса в ядре и экситонного пика в оболочке составляют: $\lambda_{\max}^{pl} = 521$ нм и $\lambda_0 = 582.1$ нм, так что расстояние между этими пиками, $\Delta\lambda = 61.1$ нм, того же порядка, что и в случае кластера, состоящего из трехслойных сфер Ag/TMA/TC. Тем не менее, дополнительный спектральный пик по сравнению со случаем одиночной сферы Au/TMA/PIC здесь не возникает при любом из возможных взаимно перпендикулярных направлениях поляризации падающего света. Выяснено также, что зависимость сечения поглощения света димером, состоящим из наносфер Au/TMA/PIC, от длины волны λ неплохо воспроизводит спектральную зависимость для одиночной сферы. Это объясняется тем, что эффект ближнепольной связи локализованного плазмона в золотом ядре сферы Au/TMA/PIC с френкелевским экситоном в ее внешней оболочке доминирует над более слабой в данном случае ближнепольной электромагнитной связью отдельных частиц димера (тримера).

В Заключении сформулированы основные результаты диссертации:

1. С использованием современных данных по диэлектрическим функциям Ag и Au и с учетом размерного эффекта выполнены расчеты пространственного

распределения электромагнитных полей и спектров поглощения и рассеяния света серебряными и золотыми наночастицами различных размеров и формы: сфера, стержень, диск, призма, звезда, гантеля, две и три близкорасположенные сферы. Установлены основные закономерности и особенности в распределении полей в окрестности плазмонных резонансов исследованных систем и в характере распределения интенсивностей по спектру.

2. Проведены расчеты сечений поглощения и рассеяния света для гибридных наночастиц металл/J-агрегат и металл/прокладка/J-агрегат различной формы. Продемонстрированы возможные режимы плазмон-экситонной связи в таких системах: (i) слабой связи; (ii) сильной связи с глубоким провалом в спектре вследствие явления антирезонанса; (iii) сверхсильной связи, проявляющейся в "репликации" спектральных полос. Показано, что помимо диэлектрических констант материалов ядра и оболочки частицы ее форма и размеры существенно влияют на возникновение того или иного режима плекситонной связи и на характер оптических спектров системы.
3. Выполнен теоретический анализ спектральных свойств плекситонных нанокластеров – димеров и тримеров, состоящих из трехслойных наносфер Ag/TMA/TC и Au/TMA/PIC. Установлены основные закономерности в характере ближнепольной электромагнитной связи между частицами кластера в режимах слабой и сильной плекситонной связи ядра и оболочки металлоорганической частицы. Продемонстрирована определяющая роль J-агрегатной оболочки в возникновении дополнительного пика в спектрах димеров и тримеров, состоящих из наносфер Ag/TMA/J-агрегат.
4. Проведены расчеты и анализ пространственного распределения плотности энергии электромагнитного поля внутри и в ближней зоне снаружи гибридных металлоорганических наночастиц и их комплексов. Показано, что для наносистем в виде стержня, диска, призмы, гантеля, а также для димеров и тримеров, состоящих из трехслойных наносфер Ag/TMA/TC и Au/TMA/PIC, характер пространственного распределения плотности энергии электромагнитного поля сильно зависит от направления поляризации падающего света и от типа плекситонной связи в системе.

Список публикаций автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Эффекты формы в спектрах экстинкции золотых и серебряных наночастиц / Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев // Известия РАН.

- Серия физическая – 2018. – Том. 82. – №. 4. – С. 494-502 [Particle Shape Effects in the Extinction Spectra of Gold and Silver Nanoparticles / N. T. Lam, A. D. Kondorskiy, V. S. Lebedev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics – 2018. – Vol. 82. – №. 4. – P. 435-443. DOI: 10.3103/S106287381804010X].
2. Влияние эффектов плазмон-экситонного взаимодействия на спектры поглощения света гибридными системами из двух и трех трехслойных металлоорганических наночастиц / Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев // Известия РАН. Серия физическая – 2018. – Том. 82. – №. 4. – С. 512-518 [Effects of Plasmon-Exciton Interaction in the Spectra of Light Absorption by Hybrid Systems Consisting of Two- and Three-Layer Organometallic Nanoparticles / N. T. Lam, A. D. Kondorskiy, V. S. Lebedev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics – 2018. – Vol. 82. – №. 4. – P. 453-458. DOI: 10.3103/S1062873818040111].
 3. Absorption of light by hybrid metalorganic nanostructures of elongated shape / A. D. Kondorskiy, K. S. Kislov, N. T. Lam, V. S. Lebedev // Journal of Russian Laser Research. – 2015. – Vol. 36. – No. 2. – P. 175-192. DOI: 10.1007/s10946-015-9491-2
 4. Absorption and scattering of light by silver and gold nanodisks and nanoprisms / A. D. Kondorskiy, N. T. Lam, V. S. Lebedev // Journal of Russian Laser Research. – 2018. – Vol. 39. – No. 1. – P. 56-66. DOI: 10.1007/s10946-018-9689-1
 5. Спектры экстинкции двухслойных металлоорганических нанопластиноок / Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев // Краткие сообщения по физике ФИАН – 2019. – Том. 46. – №. 12. – С. 34-41 [Extinction Spectra of Bilayer Organometallic Nanoplates / Nguyen Thanh Lam, A. D. Kondorskiy, V. S. Lebedev // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2019. – Vol. 46. – №. 12. – P. 390-394. DOI: 10.3103/S1068335619120066].

Тезисы докладов на конференциях:

1. Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев. Влияние эффектов плазмон-экситонного взаимодействия на спектры поглощения света гибридными системами из двух и трех трехслойных металлоорганических наночастиц. – II-ая Всероссийская конференция «Импульсная вакуумная сильноточная и полупроводниковая электроника» – 29 - 30 сентября 2016 г. – С. 106.
2. Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев. Спектры фотопоглощения трехслойных металлоорганическихnanoструктур и их групп. – В сборнике тезис-

сов докладов 59-й научной конференции МФТИ – 21 - 26 ноября 2016 г. –
<http://conf59.mipt.ru/>

3. Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев. Моделирование спектров поглощения и рассеяния света золотыми и серебряными нанодисками и нанопризмами. – В сборнике трудов 60-й научной конференции МФТИ «Фундаментальная и прикладная физика» – 20 - 26 ноября 2017 г. – С. 102.
4. Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев. Особенности спектров экстинкции треугольных металлоорганических нанопризм Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат в режимах сильной и слабой плазмон-эксситонной связи. – В сборнике тезисов докладов 62-й научной конференции МФТИ «Фундаментальная и прикладная физика» – 18 - 22 ноября 2019 г, ISBN 978-5-7417-0729-6.
5. А. Д. Кондорский, Н. Т. Лам, В. С. Лебедев. Оптические свойства серебряных и золотых нанозвезд, покрытых молекулярными агрегатами цианиновых красителей. – В сборнике тезисов докладов 62-й научной конференции МФТИ «Фундаментальная и прикладная физика» – 18 - 22 ноября 2019 г. ISBN 978-5-7417-0729-6.

Список цитированной литературы

- [1] Органическая оптоэлектроника на основе композитных (полимерно-органические наночастицы) материалов / А. Н. Алёшин // УФН – 2013. – Т. 183. – С. 657.
- [2] Органическая фотоника: успехи и разочарования / А. Г. Витухновский // УФН – 2013. – Т. 183. – С. 653.
- [3] Теория J-полосы: от эксситона Френкеля к переносу заряда / В. В. Егоров, М. В. Алфимов // УФН – 2007. – Т. 177. – С. 1033.
- [4] Fluorescent J-aggregates of cyanine dyes: basic research and applications review / J. L. Bricks, Y. L. Slominskii, I. D. Panas, A. P. Demchenko // Methods Appl. Fluoresc. – 2018. – Vol. 6. – P. 012001.
- [5] Active Plasmonics: Principles, Structures, and Applications / N. Jiang, X. Zhuo, J. Wang // Chem. Rev. – 2018. – Vol. 118. – P. 3054.
- [6] Ultrafast hybrid plasmonics / G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, A. Bouhelier // Chem. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 461. – P. 171.

- [7] Plasmon-Exciton Interactions in a Core-Shell Geometry: From Enhanced Absorption to Strong Coupling / T. J. Antosiewicz, S. P. Apell, T. Shegai // ACS Photon. – 2014 – Vol. 1 – No 5 – C. 454.
- [8] Поглощение света и плазмон-экситонное взаимодействие в трехслойных насторожнях с золотой сердцевиной и внешней оболочкой из молекулярных J- и H-агрегатов красителей / Б. И. Шапиро, Е. С. Тышкунова, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев // Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45. – №. 12.– С. 1153.
- [9] Spectral-band replication phenomenon in a single pair of hybrid metal-organic nanospheres and nanodisks caused by plexcitonic coupling / A. D. Kondorskiy, V. S. Lebedev // Opt. Express. – 2019. – Vol. 27. – P. 11783.
- [10] Coherent Coupling of Molecular Excitons to Electronic Polarizations of Noble Metal Nanoparticles / G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, J. Hranisavljevic // Nano Lett. – 2004. – Vol. 4. – P. 2121.
- [11] Core-shell gold J-aggregate nanoparticles for highly efficient strong coupling applications / D. D. Lekeufack, A. Brioude, A. W. Coleman, P. Miele, J. Bellessa, L. D. Zeng, P. Stadelmann // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96. – P. 253107.
- [12] Plasmon-exciton coupling effects in light absorption and scattering by metal/J-aggregate bilayer nanoparticles / V. S. Lebedev, A. S. Medvedev // Quantum Electronics – 2012. – Vol. 42. – P. 701.
- [13] Absorption and Scattering of Light by Hybrid Metal/J-aggregate Nanoparticles: Plasmon-Exciton Coupling and Size Effects / V. S. Lebedev, A. S. Medvedev // J. Russ. Laser Res. – 2013. – Vol. 34. – No. 4. – P. 303.
- [14] Approaching the strong coupling limit in single plasmonic nanorods interacting with J-aggregates / G. Zengin, G. Johansson, P. Johansson, T. J. Antosiewicz, M. Käll, T. Shegaia // Sci. Rep. – 2013. – Vol. 3. – P. 3074.
- [15] Ultrastrong plasmon-exciton coupling in metal nanoprisms with J-aggregates / S. Balci // Opt. Lett. – 2013. – Vol. 28. – P. 4498.
- [16] Coherent Plasmon-Exciton Coupling in Silver Platelet-J-aggregate Nanocomposites / B. G. DeLacy, O. D. Miller, C. W. Hsu, Z. Zander, S. Lacev, R. Yagloski, A. W. Fountain, E. Valdes, E. Anquillare, M. Soljačić, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos // Nano Lett. – 2015. – Vol. 15. – P. 2588.