

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

**Оптика плазмон-экситонных наноструктур:
теоретические модели и физические явления
в системах металл/J-агрегат**

В.С. Лебедев, А.Д. Кондорский

Обзор посвящён исследованию широкого круга оптических явлений, возникающих в результате ближне-польной связи экситонов с локализованными поверхностными плазмон-поляритонами в гибридных наноструктурах. Изложены современные физические подходы и теоретические модели описания спектров поглощения, рассеяния и экстинкции света, которые применимы для интерпретации физических эффектов в наносистемах, построенных на основе металлов и различных экситонных материалов, таких как молекулярные агрегаты органических красителей или неорганические квантоворазмерные полупроводниковые структуры. На примере гибридных наносистем, содержащих металлическое ядро и внешнюю J-агрегатную оболочку красителя, проведён теоретический анализ поведения оптических спектров в режимах слабой, сильной и ультрасильной плазмон-экситонной связи. Рассмотрены явления резонансов и антирезонансов при взаимодействии экситона с дипольными и мультимольными плазмонами, включая эффект глубокого провала в спектрах поглощения, а также эффект репликации спектральных полос плекситонных наночастиц и их димеров. Для двухслойных, трёхслойных и многослойных наночастиц обсуждается существенная роль размерно-зависимой диэлектрической проницаемости металлического ядра, анизотропии и хиральности экситонной J-агрегатной оболочки, а также промежуточного пассивного слоя в формировании оптических спектров гибридных наночастиц. Представленные экспериментальные и теоретические результаты для гибридных наносистем различной геометрической формы, размеров и состава расширяют существующие представления о физических явлениях, обусловленных плазмон-экситонной связью, и отражают современный статус исследований в оптике металлоорганических наноструктур.

Ключевые слова: нанофотоника, оптические спектры, взаимодействие света с веществом, плекситоника, плазмон-экситонное взаимодействие, гибридные наноматериалы, наночастицы "ядро – оболочка", наноструктуры металл/J-агрегат, локализованные поверхностные плазмон-поляритоны, делокализованные экситоны Френкеля

PACS numbers: 42.25.Bs, 71.35.–y, 78.67.–n

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.08.039742>**Содержание****1. Введение (51).****2. Поверхностные плазмон-поляритоны (52).**

2.1. Вводные замечания. 2.2. Распространяющиеся поверхностные плазмон-поляритоны. 2.3. Локализованные поверхностные плазмон-поляритоны. 2.4. Размерно-зависимые диэлектрические проницаемости наночастиц. 2.5. Дипольные и мультимольные плазмонные резонансы. 2.6. Влияние формы наночастиц на их оптические спектры.

3. Упорядоченные молекулярные агрегаты красителей (59).

3.1. Формирование агрегатов и экситонная модель их описания. 3.2. Диэлектрические свойства молекулярных агрегатов красителей.

4. Основы теории поглощения и рассеяния света гибридными наноструктурами (65).

4.1. Физические подходы к описанию плекситонной связи. 4.2. Обобщённая теория Ми для многослойных сферических частиц. 4.3. Формулы квазистатического приближения. 4.4. Численное моделирование оптических свойств гибридных наночастиц несферической формы.

5. Аналитические модели плазмон-экситонной связи (68).

5.1. Простые формулы для частот гибридных плекситонных мод. 5.2. Модель классических связанных осцилляторов. 5.3. Модели эффективного гамильтониана. 5.4. Режимы плазмон-экситонной связи.

6. Спектры поглощения, рассеяния и экстинкции двухслойных металлоорганических наносфер "ядро – оболочка" (77).В.С. Лебедев⁽¹⁾, А.Д. Кондорский⁽²⁾

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация
E-mail: ⁽¹⁾ vlebedev@lebedev.ru, ⁽²⁾ kondorskiy@lebedev.ru

Статья поступила 7 мая 2024 г.,
после доработки 27 августа 2024 г.

6.1. Близнепольная связь френкелевского экситона с дипольными и мультипольными плазмонами. 6.2. Анализ роли размерных явлений.

7. Оптические спектры трёхслойных металлоорганических наносфер (80).

7.1. Спектры поглощения и люминесценции. 7.2. Влияние толщины промежуточного слоя на оптические спектры.

8. Эффекты плекситонной связи в наностержнях, нанопластинках и их димерах (82).

8.1. Поведение спектров плекситонных наностержней при варьировании их длины и числа промежуточных слоёв. 8.2. Проявление оптической хиральности в спектрах экстинкции и кругового дихроизма. 8.3. Индуцированная прозрачность плекситонных нанопластинок. 8.4. Репликация спектральных полос димеров плекситонных наночастиц.

9. Эффекты анизотропии экситонной оболочки и их влияние на спектры поглощения и рассеяния света (86).

9.1. Оптическая анизотропия молекулярных J-агрегатов. 9.2. Особенности спектров плекситонных систем с изотропными и анизотропными внешними оболочками.

10. Заключение (89).

Список литературы (89).

1. Введение

В течение последних двух десятилетий в ведущих научных центрах проводятся интенсивные исследования оптических свойств и эффектов взаимодействия со световыми полями разнообразных гибридных структур нанометрового масштаба. Интерес к гибридным наносистемам связан как с фундаментальными работами в области нанофотоники, наноплазмоники и физики квантоворазмерных структур, так и с тем, что созданные на их основе наноматериалы используются при создании фотонных, оптоэлектронных и светоизлучающих устройств будущего поколения [1–3]. Отметим, в частности, исследования и разработки в области оптических переключателей [4, 5] и элементов памяти [6, 7], фотодетекторов [8] и фотовольтаических элементов [9–11], светодиодов [12, 13] и наносенсоров [14–16]. Большое внимание уделяется работам по созданию элементной базы нанофотонных интегральных схем [17, 18] и плазмонных сетей для управления оптической информацией [19], фотонных и плазмонных нанолазеров [20–22], суперлинз, нановолноводов и оптических зондов ближнего поля [23–25], а также ряда других устройств, работающих на основе эффектов субволновой оптики, квантоворазмерных, нелинейно-оптических и плазмонно-индуцированных явлений. Значительный интерес представляют в этом контексте исследования и разработки в области гибридной органо/неорганической фотоники и оптоэлектроники [26–28].

Особое место занимают здесь исследования оптических свойств гибридных систем, состоящих из металлических наночастиц и сложных молекулярных комплексов, в том числе агрегатов красителей. Физические свойства металлических наноструктур и эффекты их взаимодействия со световыми полями подробно изучены [29–35]. Металлические структуры и созданные на их основе наноантенны [36, 37] способны преобразовывать свет в сильно локализованное электромагнитное поле, связанное с коллективными колебаниями свободных электронов в металлах. Поэтому такие структуры и устройства создают возможность контролировать и манипулировать

световыми полями на нанометровых масштабах [38, 39], позволяют существенно увеличить эффективность фотодетектирования [40], интенсивности фотолюминесценции [41–45] и рассеяния света [46–49], а также повысить чувствительность биологических и химических сенсоров [50–52].

Использование упорядоченных агрегатов красителей в качестве органической подсистемы металлоорганических наноструктур имеет преимущества по сравнению с обычными молекулами мономеров. Характерная особенность J-агрегатов состоит в том, что в них, благодаря трансляционному порядку, электронные возбуждения отдельных молекул обобществляются, образуя экситоны Френкеля. J-агрегаты полиметиновых (цианиновых) красителей имеют очень узкий оптический пик поглощения (J-полоса), сдвинутый в красную область спектра относительно пика мономера того же красителя, обладают резонансной флуоресценцией с малым стоковым сдвигом, аномально большой силой осцилляторов перехода в J-полосе и гигантской нелинейно-оптической восприимчивостью. Эти уникальные оптические свойства возникают вследствие когерентности состояний молекул в составе J-агрегатов. Описанию структуры, методов синтеза и физико-химических свойств агрегатов цианиновых красителей посвящён ряд обзоров [53–57]. В последние годы интенсивно проводятся исследования оптических свойств и эффектов переноса энергии возбуждения в агрегатах более сложных типов, таких как трубчатые [58], столбчатые [59], X-агрегаты [60], а также мультихромные многослойные [61, 62] агрегаты.

Проведённые исследования показали, что металлоорганические наночастицы, содержащие J-агрегаты, обладают уникальными оптическими свойствами [63–70]. В определённых 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 металлической наночастицы по сравнению с внешним электромагнитным излучением. Сильные локальные световые поля могут приводить к видоизменению электронной структуры и свойств J-агрегатов [71]. Поэтому они могут оказывать существенное влияние на протекание процессов фотолюминесценции красителей, нанесённых на плазмонные наноструктуры [72–74]. Установлено, что в разнообразных металлоорганических системах проявляются такие эффекты, как гигантское комбинационное рассеяние [75–77], плазмонно-усиленная флуоресценция J-агрегатов [78, 79], сверхтушение (резкое уменьшение интенсивности флуоресценции) [80], фотоиндуцированные реакции разделения зарядов в J-агрегатах вблизи металлической поверхности или металлических частиц [81], плазмонно-усиленная резонансная передача энергии от молекул доноров к акцепторам, а также передача энергии от молекулярных агрегатов поверхностным плазмонам [82–85] и многие другие интересные явления.

В физике композитных наносистем, содержащих металлические частицы различной формы и размеров и нанесённые на них молекулярные агрегаты красителей, наибольший интерес привлекают эффекты, которые возникают в результате связи экситонов Френкеля с локализованными поверхностными плазмонами, возбуждае-

мыми в металлической подсистеме под действием света [86–95]. К этой области исследований примыкают и работы, в которых изучаются эффекты ближнепольной связи экситонов Френкеля с бегущими поверхностными плазмонами в планарных системах, содержащих J-агрегаты красителей, нанесённые на плоскую металлическую подложку [96–100]. Здесь также имеется аналогия с активно изучаемыми физическими эффектами, которые возникают в результате плазмон-экситонной связи в гибридных системах, содержащих квантоворазмерные полупроводниковые и металлические наноструктуры [101–106], в том числе наночастицы и тонкие плёнки. Аналогичные оптические явления происходят в микрорезонаторах и обусловлены электромагнитной связью экситонов с поляритонами или плазмон-поляритонами [107–111].

Благодаря плазмон-экситонной связи формируются новые гибридные состояния системы, оптические свойства которой отличаются от свойств каждой из её компонент. В общем случае спектр композитной системы не может быть описан в виде простой суперпозиции спектров отдельных компонент. Возникающие при этом эффекты стали называть плазмон-экситонными или, сокращённо, плекситонными [112–114]. Установлено, что вследствие плекситонной связи оказывается возможным эффективно управлять спектрами люминесценции, поглощения и рассеяния света металлоорганических наноструктур путём варьирования геометрических параметров и формы составляющих их компонент [115–119]. Характер этих спектров существенным образом зависит и от конкретных значений оптических констант металлов и молекулярных агрегатов, составляющих гибридные наноструктуры, в том числе от величины силы осциллятора перехода в J-полосе красителя [89, 120, 121] и от взаимного расположения пиков плазмонного резонанса и центра J-полосы поглощения [89, 122]. Все эти факторы позволяют радикальным образом влиять на спектрально-кинетические и нелинейно-оптические [123, 124] свойства составной плекситонной системы. Наиболее яркие физические явления проявляются в режимах сильной и ультрасильной связи плазмонов с экситонами Френкеля молекулярных J-агрегатов [86–106, 116, 118–134].

К настоящему времени опубликовано несколько обзорных статей [135–142], посвящённых обсуждению различных аспектов плазмон-экситонного взаимодействия. В них обсуждаются общие принципы плекситонной связи и некоторые приложения к фотонике и оптоэлектронике, дано описание методов создания плекситонных наносистем, рассматриваются эффекты плазмонного усиления и тушения спонтанного излучения, переноса энергии экситонного возбуждения между квантовыми излучателями, а также ряд других актуальных вопросов. Однако на сегодняшний день не имеется обзоров, которые представляли бы ясную и достаточно полную физическую картину плекситонных явлений в оптике и спектроскопии металлических наночастиц и наноструктур различной формы и размеров, покрытых внешней оболочкой молекулярных агрегатов красителей. Более того, ряд физических подходов и аналитических моделей плекситонной связи не получили в настоящее время должного теоретического обсуждения в литературе. Это касается и многих результатов конкретных экспериментов и теоретических расчётов процессов поглощения, рассеяния и экстинкции света, а также фотолюминесценции в такого рода композитных наносистемах.

В данном обзоре представлено современное состояние исследований в оптике металлоорганических наносистем и рассмотрены эффекты ближнепольной связи экситонов Френкеля с локализованными поверхностными плазмонами в такого рода системах. Анализ эффектов плекситонной связи включает случаи дипольных и мультипольных плазмонов, влияние которых возрастает с увеличением размеров частиц. Результаты численных расчётов и экспериментов приведены как для гибридных частиц простой сферической формы, так и для частиц в виде наностержней, нанодисков и нанопризм. Обсуждаются вклады процессов поглощения и рассеяния света в полные сечения экстинкции при различных размерах частиц, выяснено влияние размерных явлений в диэлектрических функциях их металлического ядра на спектральные распределения интенсивности света. Изучен характер оптических спектров двухслойных (металл/J-агрегат), трёхслойных (металл/прослойка/J-агрегат) и многослойных наночастиц. Помимо обычно используемой изотропной модели экситонной оболочки наночастицы приведены результаты, демонстрирующие существенное влияние эффектов анизотропии внешней J-агрегатной оболочки и ориентационных явлений на формирование оптических спектров гибридных плекситонных частиц с металлическим ядром. Проанализированы различные режимы плекситонной связи в исследуемых системах и рассмотрены явления резонанса и антирезонанса при взаимодействии света с плекситонными наночастицами, в том числе эффект глубокого провала в спектрах поглощения (или индуцированной прозрачности в спектрах пропускания), а также репликации спектральных полос в димерах, состоящих из расположенных близко друг к другу металлоорганических наносфер и нанодисков. Обсуждаются возможные приложения представленных в обзоре фундаментальных результатов к созданию новых материалов с заданными оптическими свойствами с целью их применения для разработки ряда эффективных фотонных и оптоэлектронных устройств.

2. Поверхностные плазмон-поляритоны

2.1. Вводные замечания

Ниже приведены базовые сведения о поверхностных плазмон-поляритонах, необходимые для понимания эффектов ближнепольной плекситонной связи. Поверхностные плазмон-поляритоны образуются при определённых условиях на границе раздела металла и диэлектрика в результате взаимодействия свободных электронов проводника с электромагнитным излучением. Физическая сущность этих поверхностных волн смешанной природы состоит в том, что колебания электронной плотности в металле происходят согласованным образом с колебаниями электромагнитного поля в приповерхностных слоях как металла, так и диэлектрика. Существуют два типа поверхностных плазмон-поляритонов: распространяющиеся (Propagating Surface Plasmon-Polariton, PSPP) и локализованные (Localized Surface Plasmon-Polariton, LSPP) [141, 142]. Возбуждение таких волн возможно не только в системах с плоскими или протяжёнными искривлёнными поверхностями (например, в металлических плёнках, нанопроволоках и нановолноводах), но и в случае наночастиц разнообразной геометрической формы и размеров (наносфер, нано-

стержней, нанодисков, нанопризм, нанокубов, нанозвёзд) и в их массивах, а также в наноразмерных порах трёхмерных структур и отверстиях в металлических плёнках. Необходимым условием возникновения поверхностных плазмон-поляритонов, как распространяющихся вдоль плоской границы двухкомпонентной системы металл/диэлектрик, так и локализованных в металлической наночастице, окружённой диэлектрической средой, являются разные знаки действительных частей диэлектрических проницаемостей металла, $\text{Re}\{\epsilon_m\} < 0$, и диэлектрика, $\text{Re}\{\epsilon_d\} > 0$. Сначала мы перечислим основные представления теории распространяющихся поверхностных плазмон-поляритонов. Это позволит нам подчеркнуть общую физическую природу двух типов плазмон-поляритонов, PSPP и LSPP, и указать различия в их свойствах. Отметим, что слова "поверхностный" и "поляритон" в терминах PSPP и LSPP часто для сокращения опускаются.

2.2. Распространяющиеся поверхностные плазмон-поляритоны

При определённых условиях поверхностные плазмон-поляритоны могут возбуждаться светом и распространяться в тонком слое вдоль плоской границы, разделяющей металл и диэлектрик. Такая ситуация изображена на рис. 1, где представлена картина силовых линий электрического поля поверхностной волны, распространяющейся вдоль оси x , направленной вдоль этой границы. Ось z направлена по нормали к поверхности, и при $z > 0$ материалом гибридной системы является диэлектрик, а область $z < 0$ заполнена металлом. Показанное на рис. 1 чередование знаков зарядов в приповерхностном слое металла означает, что колебание

электронной плотности является преимущественно продольным вдоль направления x распространения электромагнитного поля [143]. Анализ граничных условий показывает [143], что в таком случае электромагнитное поле представляет собой поперечно-магнитную (TM) волну, в которой магнитное поле $\mathbf{H}$ направлено перпендикулярно плоскости рисунка ($H_x = H_z = 0$), а в электрическом поле $\mathbf{E}$ присутствуют как продольная, E_x , так и поперечная, E_z , компоненты. Для таких плазмон-поляритонов дисперсионное соотношение выглядит следующим образом:

$$k_x^{\text{SPP}} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}}, \quad k_z^{\text{SPP}} = \begin{cases} \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_d^2}{\epsilon_d + \epsilon_m}}, & z > 0, \\ \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_m^2}{\epsilon_d + \epsilon_m}}, & z < 0. \end{cases} \quad (1)$$

Как следует из соотношений (1), при выполнении условий

$$\text{Re}\{\epsilon_m + \epsilon_d\} < 0, \quad \text{Re}\{\epsilon_m \epsilon_d\} < 0 \quad (2)$$

поверхностная волна распространяется вдоль границы раздела сред, и при этом напряжённость поля $\mathbf{E}$ экспоненциально затухает по направлению нормали как вглубь металла ($z < 0$), так и вглубь диэлектрика ($z > 0$). Глубины проникновения поля в металл (δ_m) и диэлектрик (δ_d) даются выражениями [143–145]

$$\delta_d = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\left| \frac{\epsilon_d + \epsilon_m}{\epsilon_d^2} \right|}, \quad \delta_m = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\left| \frac{\epsilon_d + \epsilon_m}{\epsilon_m^2} \right|}, \quad (3)$$

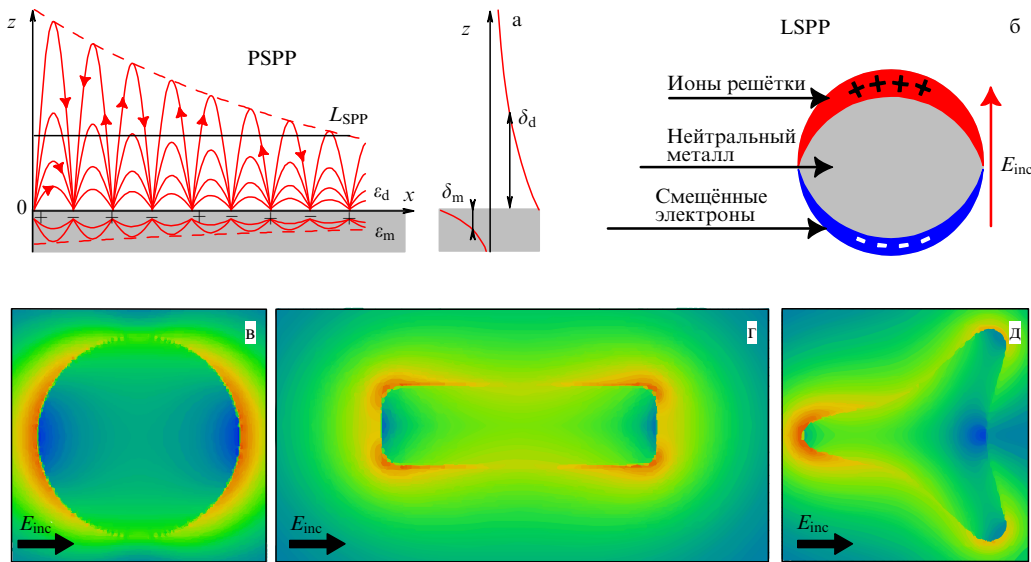


Рис. 1. (а) Схематическое изображение плазмон-поляритона (PSPP), распространяющегося вдоль плоской границы раздела металл/диэлектрик. (б) Иллюстрация механизма разделения зарядов на поверхности металлической наносферы в процессе образования локализованного плазмон-поляритона (LSPP) под действием электрического поля E_{inc} падающей волны. (в–д) Пространственные распределения квадратов модуля электрического поля $|E|^2$ в продольном сечении наночастиц: (в) диска, (г) стержня и (д) трёхлучевой звезды. Расчёты выполнены нами методом FDTD для значений длин волн возбуждающего излучения, соответствующих положениям максимумов спектральных пиков продольных плазмонных резонансов, которые составляют: (в) $\lambda = 425$ нм для диска; (г) $\lambda = 690$ нм для стержня; (д) $\lambda = 510$ нм для трёхлучевой звезды. Использованы следующие геометрические параметры наночастиц: (в) $D = 27$ нм — диаметр диска, $h = 15$ нм — её толщина; (г) $D = 15$ нм — диаметр стержня, $L = 49$ нм — его длина; (д) $L = 35$ нм — расстояние между концами лучей звезды, $h = 15$ нм — её толщина. На рисунках (в–д) направления электрического поля E_{inc} волны, падающей по нормали к плоскости рисунка, указаны чёрными стрелками.

Таблица 1. Результаты расчётов по формулам (3)–(4) глубины проникновения поля δ_m и δ_d и длины распространения L_{SPP} поверхностного плазмон-поляритона на плоских границах раздела серебра и золота с кварцем (Ag/SiO_2 и Au/SiO_2) при различных значениях длины волны λ возбуждающего излучения в вакууме

λ , мкм	Ag/SiO_2			Au/SiO_2		
	δ_{Ag} , нм	δ_{SiO_2} , нм	L_{SPP} , мкм	δ_{Au} , нм	δ_{SiO_2} , нм	L_{SPP} , мкм
1,5	21,7	1236	350	22,8	1174	87,7
1,0	21,9	527	225	24,0	478	28,7
0,7	22,1	241	42,3	25,6	200	7,62
0,5	22,5	103	5,42	34,5	71	0,003
0,4	21,7	44	0,68	Не распространяется		

где λ — длина световой волны в вакууме; ϵ_m и ϵ_d — диэлектрические проницаемости металла и диэлектрика соответственно.

В таблице 1 приведены результаты расчётов по формуле (3) значений глубины проникновения поля в металл (δ_m) и диэлектрик (δ_d) для различных длин световой волны λ в вакууме. В качестве диэлектрика в расчётах был выбран кварц (SiO_2), а в качестве металла было в одном случае серебро (Ag), а в другом случае золото (Au). Из данных табл. 1 видно, что бегущая вдоль границы раздела волна проникает в металл на значительно меньшее расстояние, чем в диэлектрик.

Поверхностный плазмон-поляритон испытывает затухание по мере распространения вдоль оси x из-за диссипации энергии в металле (см. штриховую огибающую на рис. 1). Соответствующая длина распространения, L_{SPP} , может быть выражена через мнимую часть $\text{Im}\{k_x^{SPP}\}$ комплексного волнового вектора поверхностного плазмона, определяемого законом дисперсии (1). Согласно [144, 145], величина L_{SPP} главным образом зависит от значения диэлектрической функции металла, ϵ_m , на частоте колебаний поверхностного плазмона, $\omega = 2\pi c/\lambda$, и определяется формулой [144, 145]

$$L_{SPP} = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon_d + \text{Re}\{\epsilon_m\}}{\epsilon_d \text{Re}\{\epsilon_m\}} \right)^{3/2} \frac{(\text{Re}\{\epsilon_m\})^2}{\text{Im}\{\epsilon_m\}}. \quad (4)$$

В таблице 1 представлены также результаты расчётов по формуле (4) длины распространения L_{SPP} поверхностного плазмон-поляритона вдоль плоской границы металл/диэлектрик по направлению оси x . Приведённые данные для кварца на серебре и на золоте показывают, что длина распространения плазмона L_{SPP} существенно зависит от длины волны λ падающего света в вакууме и значительно уменьшается в коротковолновой части видимого спектра, так что в случае серебра при $\lambda = 0,5$ мкм величина $L_{SPP} \approx 5$ мкм, а для золота вблизи этой длины волны наступает эффект отсечки, т.е. волна перестаёт распространяться вдоль границы раздела золота и кварца по оси x . Из таблицы также следует, что наибольшие длины распространения реализуются для плазмон-поляритонов в ближней инфракрасной (ИК) области. Так, например, в окрестности телекоммуникационной длины волны $\lambda \approx 1,5$ мкм величина L_{SPP} составляет несколько сотен микрометров в случае Ag/SiO_2 и приближается к ста микрометрам в случае Au/SiO_2 .

Важно напомнить одну хорошо известную особенность закона дисперсии распространяющихся плазмон-поляритонов. Согласно (1), при выполнении условий (2) компонента k_x^{SPP} волнового вектора плазмон-поляритона

на вдоль направления его распространения x оказывается всегда больше, чем величина волнового вектора $k_d = 2\pi\sqrt{\epsilon_d}/\lambda$ световой волны в диэлектрике при той же частоте $\omega = 2\pi c/\lambda$. Поэтому, в силу закона сохранения импульса, свет, свободно распространяющийся в диэлектрике, не может напрямую возбудить поверхностный плазмон-поляритон (PSPP). Разнообразным способом возбуждения распространяющихся поверхностных плазмон-поляритонов, при которых обеспечивается согласование импульсов, посвящено огромное количество работ. Широкое распространение получили, в частности, схемы возбуждения Кречмана и Отто, основанные на явлении нарушенного полного внутреннего отражения; возбуждение оптическим зондом микроскопа ближнего поля; дифракция на решётке, на гофрированной структуре, на неоднородностях и шероховатостях поверхности раздела металла и диэлектрика (см., например, [145, 146]).

2.3. Локализованные поверхностные плазмон-поляритоны

Локализованные поверхностные плазмон-поляритоны возбуждаются в металлических наночастицах и в металлосодержащих наноструктурах, размер которых может быть меньше длины световой волны λ и даже меньше приведённых в табл. 1 значений глубины δ_m проникновения электромагнитного поля в объёмный металлический образец. Современные методы синтеза позволяют получать наночастицы различной, в том числе и достаточно сложной, формы (рис. 2). Аналогично случаю распространяющихся поверхностных плазмон-поляритонов, электромагнитное поле этих волн смешанной природы является эванесцентным [147], и его напряжённость испытывает сильное локальное возрастание в примыкающих к границе наночастицы областях внутри и снаружи металла. При возникновении локализованных плазмон-поляритонов в металлических наноструктурах возбуждаются коллективные когерентные колебания плотности заряда в приповерхностном слое, как это имеет место в случае протяжённой геометрии. Однако, в отличие от случая распространяющихся поверхностных плазмон-поляритонов, колебания электронов ограничены замкнутой поверхностью наночастицы, а эванесцентное поле прижато к границе раздела частицы с окружающей средой. Поэтому свойства локализованных поверхностных плазмон-поляритонов в значительной мере определяются геометрической формой и размерами наночастицы, а не только значениями диэлектрических проницаемостей её материала и окружающей среды.

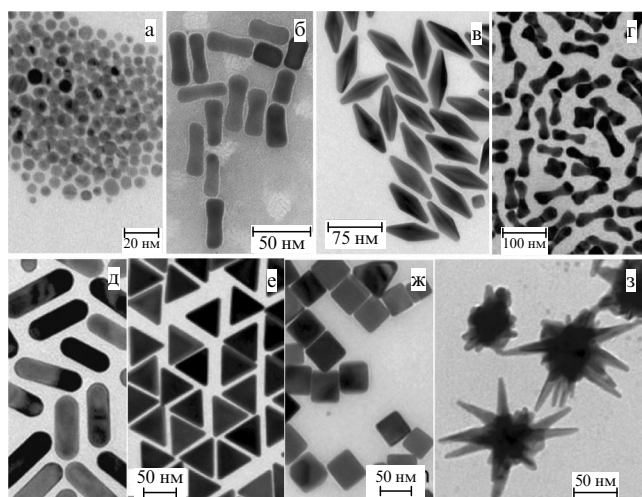


Рис. 2. ТЕМ-изображения металлических наночастиц различной формы: (а) наносферы [66]; (б) наностержни [68]; (в) бипирамиды [151]; (г) наногантели [152]; (д) наностержни с круглыми концами [153]; (е) треугольные нанопризмы [154]; (ж) кубы [155]; (з) нанозвёзды [156].

Механизм возникновения локализованного поверхностного плазмон-поляритона схематически показан на рис. 1б на примере частицы сферической формы. Электромагнитная волна в металлических наночастицах смещает свободные электроны проводимости относительно ионных остовов кристаллической решётки. В результате поверхностные заряды разных знаков на противоположных концах частицы создают возвращающее поле, напряжённость которого пропорциональна смещению электронов относительно ионной решётки. Знаки положительных и отрицательных зарядов, показанные на рис. 1б, будут периодически меняться со временем, следуя за колебаниями внешнего поля E_{inc} . Металлическая частица представляет собой, таким образом, систему с набором собственных частот, значения которых определяются формой, размерами и оптическими константами материала частицы и её окружения [148, 149].

Форма наночастицы радикальным образом влияет на пространственное распределение электрического поля. Это наглядно продемонстрировано на рис. 1в–д, на котором приведены результаты наших расчётов величины $|E|^2$ для диска, стержня и трёхлучевой звезды. Расчёты выполнены методом конечных разностей во временной области (Finite-Difference Time-Domain, FDTD). Как видно из рисунка, для частиц сложной геометрической формы поле является сильно локализованным вблизи искривлённой поверхности металлической наночастицы, а его напряжённость оказывается максимальной в тех участках пространства, где кривизна поверхности частицы является наиболее высокой, т.е. где радиус кривизны особенно мал. Таким образом, приведённые на рис. 1в–д распределения полей подтверждают оправданность использования термина "локализованный поверхностный плазмон-поляритон", поскольку в основной части объёма изображённых частиц напряжённость поля чрезвычайно мала, и оно фактически существует лишь в приповерхностном слое внутри и снаружи металла.

Следует обратить внимание на ещё одно принципиальное отличие локализованного плазмон-поляритона от распространяющегося, для возбуждения которого требуется обеспечение согласования волновых векторов

фотона и плазмон-поляритона. В случае же локализованных плазмон-поляритонов по причине отсутствия распространения не требуется выполнение условия на совпадение волновых векторов фотона и плазмон-поляритона. Соответственно в данном случае не возникает тех трудностей возбуждения плазмон-поляритонов, которые имели место в случае плоских протяжённых поверхностей металл/диэлектрик.

Когда радиус кривизны r поверхности наночастицы меньше, чем толщина δ_m скин-слоя металла в объёмном образце, которая лежит в диапазоне 20–35 нм в видимой и ближней ИК-областях спектра, электрическое поле индуцирует избыточные заряды противоположных знаков на противоположных сторонах наночастицы [149]. Характер локализации поля внутри и снаружи частицы и глубины его проникновения в металл (δ_m) и окружающую частицу среду (δ_d) в значительной мере зависит от величины r . Соответственно наибольшее возрастание локального поля по сравнению с падающим происходит вблизи вершин и острий наночастиц, например, бипирамид, призм, кубов и звёзд (см. соответственно рис. 2в, е–з). Отметим, что при взаимодействии оптического излучения с наночастицами малых размеров a применимо квазистатическое приближение, если выполнено условие $ka \ll 1$. В этом случае вклад электрического поля доминирует над вкладом магнитного поля в полную энергию эванесцентного электромагнитного поля.

В противоположном предельном случае, когда радиус кривизны r поверхности частицы становится много больше характерных значений глубин проникновения поля в металл и диэлектрик ($r \gg \delta_m, \delta_d$), ситуация становится похожей на случай плоской границы раздела этих материалов. При этом поле сосредоточено внутри и снаружи частицы в приповерхностной области пространства с объёмом, существенно меньшим, чем объём частицы. В этом пределе глубины проникновения поля в металл уже практически не зависят от формы и размеров частицы, а определяются лишь диэлектрическими проницаемостями металла, ϵ_m , и окружающей среды, ϵ_d , а их характерные значения соответствуют случаю распространяющихся плазмон-поляритонов (см. табл. 1).

2.4. Размерно-зависимые диэлектрические проницаемости наночастиц

Для металлических частиц обычно выделяют две области их размеров с качественно различной электронной структурой. Характерным размером, разделяющим эти области, является фермиевская длина волны электрона, которая для золота, серебра и меди составляет $\lambda_F \sim 1$ нм. В области $r \lesssim \lambda_F$ в энергетическом спектре и оптических свойствах металлических кластеров проявляются квантоворазмерные эффекты, причём роль этих эффектов возрастает с уменьшением размеров кластеров. Свойства металлических кластеров субнанометровых размеров могут быть описаны разнообразными квантовомеханическими методами и методом функционала плотности [150]. Если размер частицы благородного металла превышает $\lambda_F \sim 1$ нм, то её энергетический спектр становится квазинепрерывным. Поэтому, начиная с размеров в несколько нанометров, можно вводить понятие размерно-зависимой диэлектрической проницаемости металлической частицы, ϵ_m , и описывать её оптические свойства на основе уравнений Максвелла в рамках классической электродинамики сплошных сред.

Локальная диэлектрическая функция благородного металла в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра может быть представлена в виде суммы вкладов внутризонных, $\varepsilon_{\text{intra}}$, и межзонных, $\varepsilon_{\text{inter}}$, переходов:

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_{\text{intra}}(\omega) + \varepsilon_{\text{inter}}(\omega), \quad (5)$$

$$\varepsilon_{\text{intra}}(\omega) = \varepsilon_m^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{intra}}}, \quad \omega_p = \left(\frac{4\pi n_e e^2}{m_e} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

$$\varepsilon_{\text{inter}}(\omega) = K \int_{\omega_g}^{\infty} dx \frac{\sqrt{x - \omega_g}}{x} [1 - F(x, \Theta)] \times \frac{x^2 - \omega^2 + \gamma_{\text{inter}}^2 - 2i\omega\gamma_{\text{inter}}}{(x^2 - \omega^2 + \gamma_{\text{inter}}^2)^2 + 4\omega^2\gamma_{\text{inter}}^2}. \quad (7)$$

Величина $\varepsilon_{\text{intra}}$ в (5) описывается модифицированной формулой Друде (6) и включает в себя частотно-зависимую часть (второй член в (6)), ответственную за коллективные колебания свободных электронов в металле с плазменной частотой ω_p и коэффициентом затухания γ_{intra} ($1/\gamma_{\text{intra}}$ — соответствующее время релаксации свободных электронов). Помимо этого, следуя [157, 158], в формуле (6) представлен не зависящий от частоты член — константа ε_m^∞ , в общем случае не равная единице.

Величина $\varepsilon_{\text{inter}}$, описываемая формулой (7), определяет частотно-зависимый вклад связанных электронов, т.е. электронных переходов между валентной d-зоной и sp-зоной проводимости для благородных металлов; $F(x, \Theta)$ — функция распределения электронов по энергиям $\hbar x$ при температуре Θ ; γ_{inter} — коэффициент затухания для указанных межзонных переходов. В соответствии с [159, 160] рассматриваются переходы между бездисперсионной d-зоной и параболической sp-зоной проводимости с минимумом энергии $\hbar\omega_g$ относительно d-зоны. Константа $K \propto D^2$, где D — дипольный момент перехода.

Если в формуле (6) учесть лишь вклад свободных электронов, то это даст $\varepsilon_m^\infty = 1$. Однако в эту формулу обычно [157, 158] для удобства добавляют член $\varepsilon_m^\infty - 1$, описывающий вклад тех межзонных переходов, которые не расположены в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра, и чьей частотной дисперсией можно пренебречь. Согласно [157], характерные значения константы ε_m^∞ для различных металлов могут варьироваться в диапазоне $1 \leq \varepsilon_m^\infty \leq 10$.

Если размер частицы мал по сравнению со средней длиной свободного пробега электронов, l_∞ , в объёмном металле, то в расчётах величины $\varepsilon_{\text{intra}}(\omega)$ необходимо дополнительно учитывать размерный эффект, обусловленный рассеянием свободных электронов на поверхности непокрытой металлической частицы или её покрытием, как это имеет место, например, в случае гибридных двухслойных или трёхслойных наночастиц металл/J-агрегат или металл/прослойка/J-агрегат. Это приводит к зависимости коэффициента затухания γ_{intra} и, соответственно, диэлектрической функции $\varepsilon_{\text{intra}}(\omega, r)$ как от частоты, так и от радиуса r частицы. Для эффективного коэффициента затухания будем использовать известное выражение [161]

$$\gamma_{\text{intra}}^{(r)} = \gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}} + \xi \frac{v_F}{r}, \quad \gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{e-defect}}. \quad (8)$$

Здесь v_F — скорость Ферми; ξ — безразмерная константа ($\xi \sim 1$), величина которой определяется характером процесса рассеяния свободных электронов на границе раздела металлической наночастицы с окружающей её средой и может быть найдена из сравнения с экспериментальными данными по фотопоглощению; $\gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}}$ — коэффициент затухания в объёмном металле, определяемый временами релаксации τ_{e-e} и τ_{e-ph} в электрон-электронных и электрон-фононных столкновениях, а также временем релаксации $\tau_{e-defect}$ в рассеянии электронов на дефектах соответственно.

Поскольку размерный эффект оказывает слабое влияние на вклад связанных электронов, то для надёжного описания обоих вкладов в диэлектрическую функцию металлической частицы с учётом размерного эффекта часто используется выражение

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

следуя полуэмпирическому подходу [161]. Здесь $\varepsilon_{\text{bulk}}$ — диэлектрическая проницаемость объёмного металла, полученная из экспериментальных данных (см. ссылки [162–165] для Ag, Au, Cu и Al); $\gamma_{\text{intra}}^{\text{bulk}}$ — частота рассеяния электронов в объёмном образце металла, а $\gamma_{\text{intra}}^{(r)}$ — частота рассеяния электронов (8), дополнительно учитывающая вклад их рассеяния на поверхности металлической частицы.

Для демонстрации размерно-зависимого поведения диэлектрических функций серебряных и золотых наносфер с размерами, меньшими длины свободного пробега электрона в объёмном металле, на рис. 3а, б представлены зависимости от длины волны их действительных и мнимых частей для трёх значений радиуса частицы $r = 5, 10$ и 100 нм. Видно, что действительные части $\text{Re}\{\varepsilon_m(\omega, r)\}$ серебра и золота слабо зависят от r . Напротив, мнимые части $\text{Im}\{\varepsilon_m(\omega, r)\}$ существенным обра-

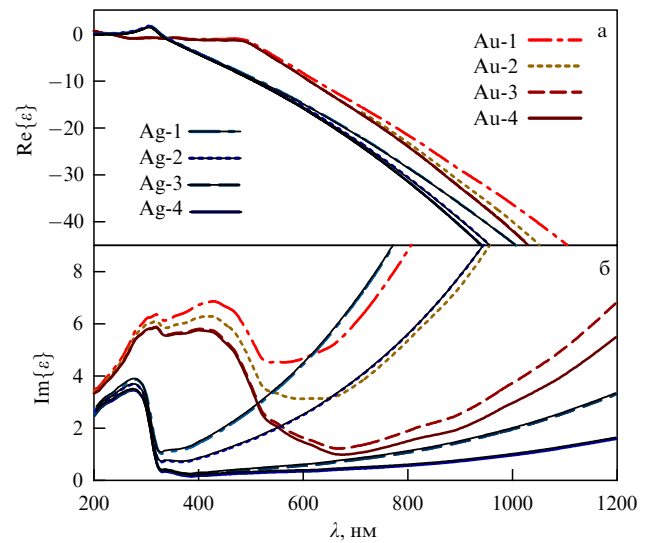


Рис. 3. Действительные (а) и мнимые (б) части диэлектрических функций серебряных и золотых сферических наночастиц, рассчитанные по формулам (8) и (9) при трёх значениях их диаметра $D = 5, 10$ и 100 нм — соответственно кривые Ag-1, Ag-2, Ag-3 для серебра и Au-1, Au-2, Au-3 для золота. Кривые Ag-4 и Au-4 — экспериментальные данные для объёмных образцов [162, 163].

зом зависят от размера частицы, особенно при $\lambda \gtrsim 320$ нм для Ag и $\lambda \gtrsim 550$ нм для Au, где доминирующим оказывается вклад свободных электронов.

Сравнение результатов расчётов спектров поглощения света, проведённых для ряда металлических и металлоорганических наносфер различного радиуса r показало, что диэлектрическая функция, определяемая уравнениями (8), (9), хорошо описывает спектральные проявления размерного эффекта для Ag, Au, Cu и Al [65, 66, 161]. В работах [166, 167] эти же выражения были применены к наночастицам более сложной формы, в том числе к нанопризмам и наностержням. Было установлено, что и в случае сложной геометрии выражения (8), (9) позволяют надёжно описать имеющиеся экспериментальные данные по спектрам экстинкции металлических наночастиц, если в качестве размерного параметра ввести эффективный радиус r_{eff} сферы с тем же объёмом V , что и у рассматриваемой наночастицы, т.е. $r_{\text{eff}} = [3V/(4\pi)]^{1/3}$. Как показано в [167], для серебряных нанопризм этот подход обеспечивает хорошее согласие теории с экспериментом при варьировании размеров призм в широком диапазоне.

При очень малых размерах металлической наночастицы, $r \lesssim 2\pi v_F/\omega$, для расчёта её диэлектрической функции следует, строго говоря, учитывать нелокальный характер связи векторов индукции $\mathbf{D}$ и напряжённости $\mathbf{E}$ электрического поля, приводящий к эффектам пространственной дисперсии. Теория поглощения света сферическими металлическими частицами малого радиуса с учётом эффектов пространственной дисперсии развита в ряде работ (см., например, [168, 169]). В этом случае диэлектрическая проницаемость наночастицы является тензором даже в изотропной среде, а выделенное направление создаётся волновым вектором $\mathbf{k}$. Если среда, помимо этого, обладает ещё 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 $\mathbf{D} = \varepsilon_t \mathbf{E}$. Таким образом, в среде могут распространяться как поперечные, так и продольные волны с законами дисперсии

$$k_l^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_l(\omega, k_l), \quad \varepsilon_l(\omega, k_l) = 0. \quad (10)$$

В рамках гидродинамической модели электронного газа для пространственной дисперсии [170]

$$\varepsilon(\omega, k) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma - \beta^2 k^2}, \quad \beta^2 = \frac{3}{5} v_F^2, \quad (11)$$

продольный волновой вектор оказывается равным

$$k_l^2 = \frac{5}{3v_F^2} (\omega^2 + i\omega\gamma - \omega_p^2). \quad (12)$$

Расчёты в рамках этой теории показывают, что учёт нелокальных эффектов приводит к смещению положения максимума поглощения света металлическими частицами в коротковолновую область спектра при уменьшении их радиуса. Величина сдвига зависит от длины световой волны λ и конкретного значения скорости Ферми v_F , причём сдвиг оказывается тем сильнее, чем меньше размер шара. Одновременно с этим немного снижается амплитуда пика поглощения [169]. Для серебряных наносфер при $r = 1$ нм сдвиг положения максимума поглощения оказывается равным 11 нм и быстро умень-

шается 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 ещё слабее, чем для серебряных.

2.5. Дипольные и мультипольные плазмонные резонансы

При совпадении частоты внешнего электромагнитного поля с одной из собственных частот плазменных колебаний наночастицы наблюдается явление локализованного поверхностного плазмонного резонанса. Явление состоит в том, что вынужденные колебания свободных электронов проводимости, согласованные с колебаниями электромагнитного поля, приводят к сильному возрастанию напряжённости локального поля вблизи наночастицы по сравнению с напряжённостью внешнего поля. В результате при частотах внешнего поля, близких к частоте плазмонного резонанса, резко увеличиваются сечения поглощения и рассеяния света. Частоты и ширины резонансных пиков поглощения и рассеяния света зависят от размера частиц, их формы, а также от действительных и мнимых частей диэлектрических проницаемостей металла и окружающей среды [29, 171, 172]. В водном растворе серебряные и золотые наносферы обладают плазмонными резонансами в видимой области. У многих других металлов они расположены в ультрафиолетовой (УФ) области [89, 173].

В случае однородного металлического шара частота дипольной плазмонной моды может быть определена в квазистатическом приближении ($kr \ll 1$) из соотношения $\text{Re}\{\varepsilon_m(\omega)\} = -2\varepsilon_h$. Здесь ε_h — диэлектрическая проницаемость окружающей частицу среды. При подстановке сюда выражения (6) для вклада свободных электронов в диэлектрическую функцию ε_m и в пренебрежении её мнимой частью имеем

$$\omega_{\text{pl}}^{(\text{dip})} \equiv \omega_{\text{Fr}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\varepsilon_h + \varepsilon_m^\infty}}. \quad (13)$$

Это выражение для частоты Фрёлиха [148], определяющей положение резонансной плазмонной электродипольной моды $\omega_{\text{pl}}^{(\text{dip})}$, которое связывает её с плазменной частотой ω_p электронов в металле (6). Аналитическое рассмотрение [29, 148] условия возникновения плазмонного резонанса электрического типа n -го порядка мультипольности приводит к известному результату: $\text{Re}\{\varepsilon_m(\omega)/\varepsilon_h\} = -(n+1)/n$.

На рисунке 4 приведены результаты расчётов сечений экстинкции, σ_{ext} , серебряных и золотых наносфер в водном растворе, рассчитанных в рамках стандартной теории Ми. Диэлектрическая проницаемость водного раствора (окружающей частицу среды) слабо изменяется в видимой области спектра и составляет $1,77 < \varepsilon_h < 1,82$ при $350 < \lambda < 700$ нм. Сравнение зависимостей сечений σ_{ext} от длины световой волны при различных значениях диаметра сферы $D = 10, 60, 140$ и 220 нм даёт возможность проследить изменения в поведении спектров экстинкции. В частности, это позволяет определять изменения в положениях максимумов интенсивности пиков локализованных поверхностных плазмонных резонансов с увеличением размера частиц.

При $D = 10$ нм спектральные пики серебряных (рис. 4а) и золотых (рис. 4д) частиц соответствуют электрическому дипольному локализованному плазмонному резонансу ($n = 1$). Увеличение размера частиц (рис. 4б–з) приво-

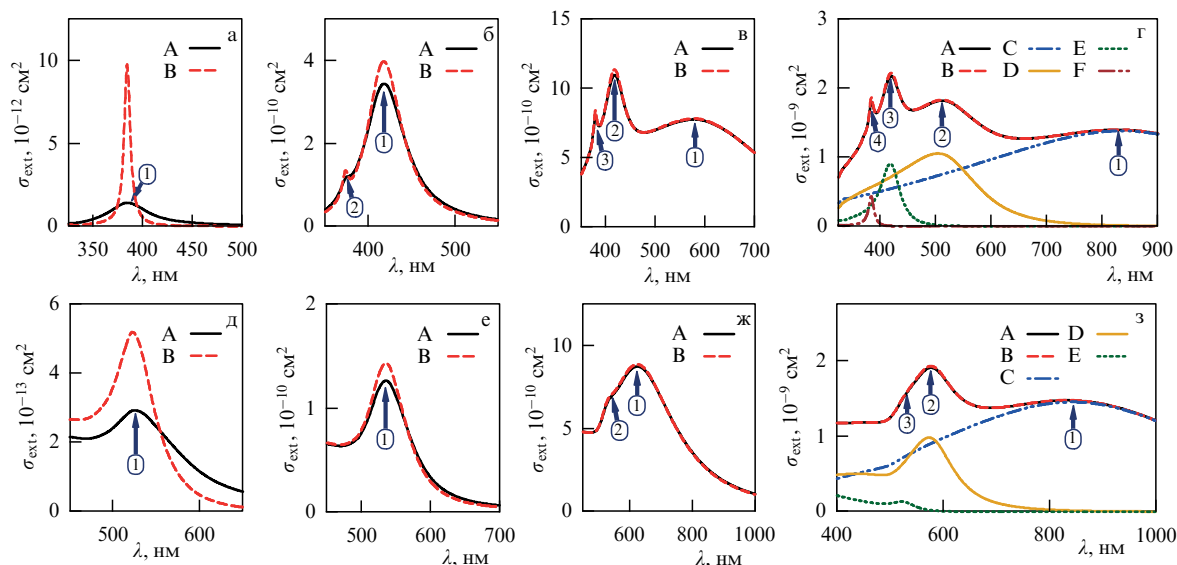


Рис. 4. Сечения экстинкции серебряных (а)–(г) и золотых (д)–(з) наносфер с диаметрами: $D = 10$ нм (а, д), 60 нм (б, е), 140 нм (в, ж) и 220 нм (г, з) в водном растворе в зависимости от длины световой волны в вакууме λ [33]. Чёрные сплошные кривые (А) — расчёты по теории Ми с использованием размерно-зависимых локальных диэлектрических функций $\varepsilon(\omega, D)$ серебряных и золотых частиц. Красные штриховые кривые (В) — аналогичные результаты, полученные с использованием диэлектрических функций $\varepsilon_{\text{bulk}}(\omega)$ соответствующих объёмных материалов Ag и Au (см. формулы (8) и (9)). Плазменные резонансы в спектрах обозначены цифрами 1, 2, 3 и 4, указывающими порядок мультиполя n . Для частиц большого диаметра, $D = 220$ нм, кривые С, D, E и F на рис. (г) и (з) показывают вклады мультиполей различных порядков ($n = 1, 2, 3$ и 4 соответственно) в полное сечение экстинкции σ_{ext} .

дит к качественному изменению спектрального поведения их сечений экстинкции. В первую очередь это связано с возрастающей ролью плазменных резонансов более высокого порядка мультипольности, $n > 1$. В частности, на рис. 4б–г наглядно показано последовательное формирование новых спектральных пиков для серебряных частиц: сначала квадрупольного, $n = 2$, при $D = 60$ нм (рис. 4б), затем октупольного, $n = 3$, при $D = 140$ нм (рис. 4в) и, наконец, гексадекапольного, $n = 4$, при $D = 220$ нм (рис. 4г). Видно, что вклад мультипольных резонансов ($n > 1$) радикально изменяет спектральное поведение сечений экстинкции по сравнению со случаем частиц малого диаметра.

Результаты аналогичных расчётов для золотых частиц (рис. 4д–з) также демонстрируют последовательное формирование новых спектральных пиков мультипольных плазменных резонансов с увеличением диаметра D . Однако их конкретное влияние на характер зависимостей $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$ заметно отличается от предыдущего случая (рис. 4а–г). Отметим, что поскольку для золота значения ширины плазменных резонансов оказываются более высокими, чем для серебра, то часть пиков частично сливается друг с другом. В результате вклад в сечение экстинкции мультипольных резонансов порядка $n > 1$ становится существенным при больших значениях D , чем это происходит для резонансов того же порядка n в случае серебряных частиц.

Приведённые на рис. 4 результаты позволяют установить, каким образом размерный эффект в диэлектрической функции (9) серебряных и золотых наночастиц, $\varepsilon_m(\omega, r)$, влияет на их оптические свойства. Нами проведено сравнение результатов для $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$, рассчитанных с учётом эффекта рассеяния свободных электронов на поверхности раздела металл/вода (чёрные сплошные кривые) и без учёта этого эффекта (красные штриховые кривые), т.е. с использованием диэлектрической функции объёмного образца $\varepsilon_{\text{bulk}}(\omega)$ [162, 163]. Эффект проявляется особенно сильно в случае серебряной частицы

(рис. 4а–г), если её размер, $D = 10$ нм, значительно меньше длины свободного пробега электронов, $l_{\infty}^{\text{Ag}} = 53,3$ нм, в объёмном образце. Тогда пик дипольного плазмонного резонанса, рассчитанный с использованием диэлектрической функции $\varepsilon_{\text{bulk}}^{\text{Ag}}(\omega)$ при $D = 10$ нм, оказывается значительно уже, чем наблюдавшийся в эксперименте [66, 174]. В противоположность этому, использование размерно-зависимой диэлектрической функции серебра $\varepsilon_{\text{Ag}}(\omega, r)$ приводит к его уширению в 6,7 раза при $D = 10$ нм и в 1,2 раза при $D = 60$ нм. Соответствующее уменьшение максимума интенсивности дипольного пика также оказывается наиболее существенным при малых размерах частицы $D \ll l_{\infty}^{\text{Ag}}$.

Когда диаметр частицы D становится больше величины $l_{\infty}^{\text{Ag}} = 53,3$ нм, учёт размерно-зависимой диэлектрической функции серебра оказывает очень слабое влияние на спектр экстинкции (рис. 4в, г). Аналогичный анализ для Au (рис. 4д–з) показывает, что влияние размерного эффекта в диэлектрической функции на спектральные свойства золотых наночастиц оказывается меньше, чем в случае серебра [89, 117]. Это объясняется тем, 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 золота связанные электроны начинают играть заметную роль уже при $\hbar\omega \gtrsim 1,7$ эВ. К тому же средняя длина свободного пробега электрона в золоте ниже, чем в серебре.

2.6. Влияние формы наночастиц на их оптические спектры

Если частица обладает вытянутой (например, сфероид или стержень) или сплюснутой (диск, призма или звезда) формой, то плазмонный пик расщепляется, и в оптических спектрах появляются продольный и поперечный плазмонные резонансы. Это происходит даже для наночастиц достаточно малого размера, для которых квазистатическое приближение заведомо оправдано. Чем больше

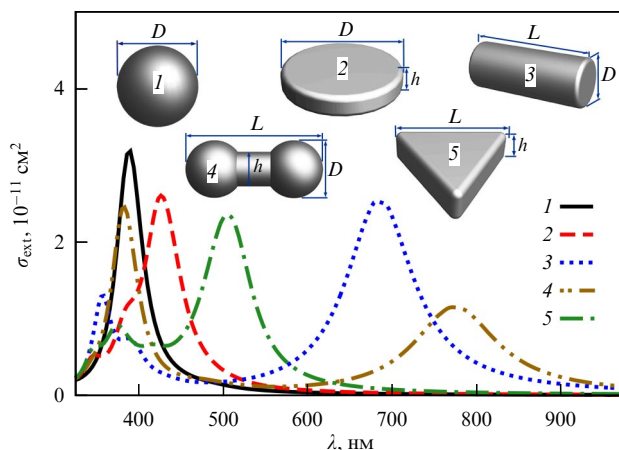


Рис. 5. Сечения экстинкции серебряных наночастиц в воде в зависимости от длины световой волны в вакууме λ [175]. Частицы имеют различную форму, но одинаковый объём ($V = 8500 \text{ nm}^3$): 1 — сфера диаметром 25 нм; 2 — диск диаметром $D = 27 \text{ nm}$ и высотой $h = 15 \text{ nm}$; 3 — стержень диаметром $D = 15 \text{ nm}$ и длиной $L = 49 \text{ nm}$; 4 — гантель длиной $L = 42 \text{ nm}$ с диаметром шаров $D = 20 \text{ nm}$ и диаметром перетяжки $h = 10 \text{ nm}$; 5 — треугольная призма с длиной ребра $L = 33 \text{ nm}$ и высотой $h = 15 \text{ nm}$. Сечения усреднены по всевозможным ориентациям частицы.

отличаются друг от друга по величине продольные и поперечные размеры наночастицы, тем больше становится спектральное расстояние между положениями максимумов этих пиков. Пик, смещающийся в область коротких волн, соответствует колебаниям электронов в поперечном направлении относительно длинной оси частицы, а второй пик (смещённый в красную область спектра) — колебаниям в продольном направлении (рис. 5).

Эти особенности спектров вытянутых и сплюснутых наночастиц наглядно иллюстрирует рис. 5, на котором проведено сравнение результатов наших расчётов методом конечных разностей во временной области сечений экстинкции серебряных наночастиц различной формы, имеющих одинаковый объём $V = 8500 \text{ nm}^3$. В качестве конкретных систем для такого сравнения выбраны: сфера диаметром $D = 25 \text{ nm}$ (сплошная чёрная кривая 1); диск диаметром $D = 27 \text{ nm}$ и высотой $h = 15 \text{ nm}$ (штриховая красная кривая 2); стержень диаметром $D = 15 \text{ nm}$ и длиной $L = 49 \text{ nm}$ (пунктирная синяя кривая 3); гантель длиной $L = 42 \text{ nm}$ с диаметром шаров $D = 20 \text{ nm}$ и диаметром перетяжки $h = 10 \text{ nm}$ (штрихпунктирная коричневая кривая 4); треугольная призма с длиной ребра $L = 33 \text{ nm}$ и высотой $h = 15 \text{ nm}$ (штрихпунктирная зелёная кривая 5). Приведённые результаты соответствуют сечениям, усреднённым по трём равновероятным ориентациям частицы, т.е. рассматриваются условия случайной ориентации в растворе. Подобного рода расчёты спектров экстинкции наночастиц различной формы проводились в ряде работ [33, 171, 172, 175].

Рисунок 5 наглядно демонстрирует существенное влияние геометрической формы наночастиц на поведение сечений экстинкции, положения максимумов спектральных пиков и само их количество. Так, для серебряной сферы малого размера в спектре экстинкции имеется всего один пик, соответствующий электродипольному плазмонному резонансу (чёрная сплошная кривая 1), положение максимума которого неплохо описывается в квазистатическом приближении формулой Фрëлиха [148]. Напротив, в спектрах экстинкции наностержня с

заданным отношением длины к поперечному диаметру, $L/D = 3,3$, имеются два пика, отвечающих продольному (длинноволновый пик) и поперечному (коротковолновый пик) плазмонным резонансам (синяя пунктирная кривая 3). Аналогичная ситуация наблюдается и для гантели (коричневая штрихпунктирная кривая 4), для которой при указанных выше геометрических параметрах спектральное расстояние между пиками продольного и поперечного резонансов достигает $\Delta\lambda \approx 400 \text{ nm}$.

Эффект расщепления плазмонного резонанса наблюдается также в случае нанопластинок, т.е. наночастиц сплюснутой геометрической формы. На рисунке 5 это проиллюстрировано на примерах нанодиска (красная штриховая кривая 2) и треугольной нанопризмы (зелёная штрихпунктирная кривая 5), в оптических спектрах которых также проявляются два ярко выраженных спектральных пика. Таким образом, путём варьирования формы частицы можно добиться того, чтобы пик плазмонного резонанса был расположен в заданном интервале длин волн. Эта характерная особенность плазмонных наночастиц является весьма привлекательной для создания наноструктур и наноматериалов с заданными оптическими свойствами.

Как уже отмечалось, расщепление продольного и поперечного резонансов в структурах вытянутой и сплюснутой формы наблюдается уже в области применимости квазистатического приближения, т.е. даже тогда, когда пики мультипольных резонансов ($n > 1$) ещё не вносят заметного вклада в сечения экстинкции и рассеяния света. Однако существенное возрастание размеров частицы хотя бы в одном направлении приводит к неприменимости квазистатического приближения, так что для корректного описания оптических спектров необходимо также учитывать вклады мультиполей более высокого порядка (квадруполь, октуполь и т.д.) дополнительно к вкладу электродипольного члена. Поэтому для стержня с нанометровым поперечным диаметром D и большим продольным размером L , превышающим дебройлевскую длину волны света, $\lambda = \lambda/(2\pi)$, поведение спектров экстинкции становится более сложным. Это наглядно продемонстрировано в экспериментальной работе [176] для золотых наностержней в тяжёлой воде, имеющих малую дисперсию размеров. Измерения проводились в видимой и ближней инфракрасной областях спектра в диапазоне $400 \lesssim \lambda \lesssim 2000 \text{ nm}$. Диаметр стержней в работе [176] составлял $D = 85 \text{ nm}$, а длина достигала $L = 1175 \text{ nm}$. В ряде статей были проведены расчёты оптических спектров частиц различной вытянутой и сплюснутой формы микрометровых размеров с учётом вклада мультиполей более высокого порядка, чем дипольный ($n > 1$) [177–179].

3. Упорядоченные молекулярные агрегаты красителей

3.1. Формирование агрегатов и экситонная модель их описания

3.1.1. Типы молекулярной упаковки в агрегатах. Молекулярные J-агрегаты — это нанокластеры нековалентно связанных органических молекул, в которых межмолекулярное взаимодействие существенно слабее внутримолекулярного. В таких комплексах отдельные молекулы в значительной мере сохраняют свою индивидуальность, так что коллективные электронные возбуждения всей

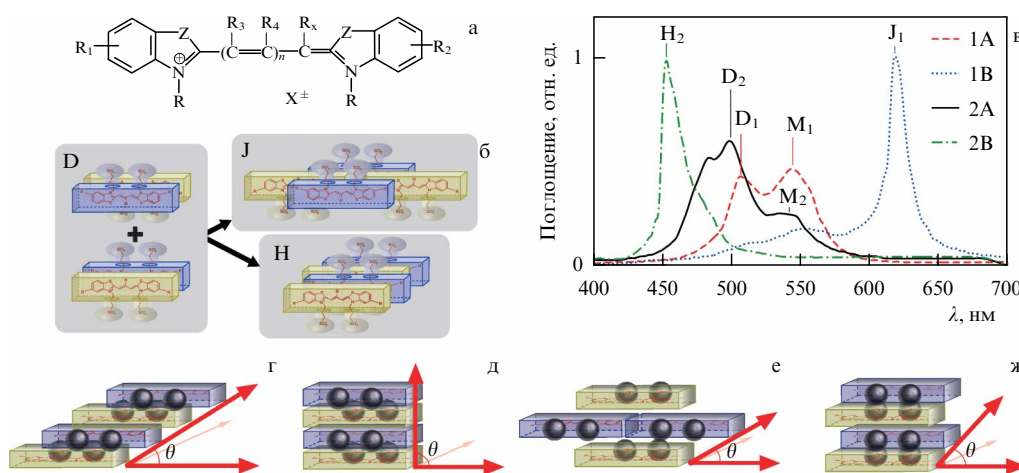


Рис. 6. Структура и спектры молекулярных агрегатов красителей: (а) типичная структурная формула цианинового красителя [182]; в качестве Z может быть O, S, Se, NR, $-\text{CH}=\text{CH}-$ и др.; R, R₁-R_x — различные заместители; n может принимать значения от 0 до 7; X[±] — противоион. (б) Различные способы образования блоков J- и H-агрегатов (J и H) из димеров (D) красителя. (в) Спектры поглощения водного раствора *мезо*-этил-замещённого тиатриметинцианина (1А) и (1В) и *мезо*-метил-замещённого тиатриметинцианина (2А) и (2В) [187]. Для обоих соединений: кривые (1А) и (2А) — до агрегации; кривые (1В) и (2В) — после агрегации. Вертикальные линии и обозначения около них на рисунке указывают положения максимумов пиков, соответствующие различным формам красителя в растворе: мономерам, М; димерам, D; J- и H-агрегатам. Спектры (1А) и (1В) нормированы на максимум J-полосы агрегата, а спектры (2А) и (2В) нормированы на максимум H-полосы агрегата. (г–ж) Типы упаковок молекул в агрегатах: (г) "распущенная колода карт"; (д) "колода карт"; (е) "кирпичная кладка"; (ж) "стремьянка".

системы могут быть корректно описаны в терминах экситонов малого радиуса (экситонов Френкеля) [180]. При этом принципиально важно, что возбуждение, локализованное на конкретной молекуле, в силу наличия трансляционной симметрии и межмолекулярной связи не будет стационарным и начнёт распространяться по агрегату. Напротив, стационарное экситонное возбуждение агрегата является делокализованным, поскольку представляет собой суперпозицию локализованных экситонных состояний, область когерентности которых охватывает весь упорядоченный агрегат [180, 181].

Наиболее исследованы агрегаты полиметиновых (цианиновых) красителей. Часто применяемые цианиновые красители описываются структурной формулой (рис. 6а), согласно которой они представляют собой катионные хромофоры, в которых гетероциклические ядра (на основе бензоксазола, бензтиазола, бензимидазола, хинолина и др.) связаны полиметиновой цепью, содержащей нечётное число метиновых групп [182]. Их соединения прекрасно поглощают свет в видимой и ближней ИК-областях спектра из-за чередования знаков π -зарядов вдоль хромофорной цепи и их изменения на противоположные при возбуждении внешним излучением. Коэффициенты молярной экстинкции достигают значений $\epsilon = (2-3) \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что соответствует сечениям поглощения $\sigma = (3-5) \times 10^{-16} \text{ см}^2$.

В основном молекулы цианиновых красителей почти плоские, с углами между плоскостями гетероциклов, меньшими 15° . По этой причине цианиновые красители склонны к агрегации типа плоскость–плоскость со сдвигом молекул относительно друг друга для оптимального $\pi-\pi$ -зарядового взаимодействия противоположно заряженных метиновых групп соседних молекул. Агрегаты цианиновых красителей образуются в растворах [54], на поверхностях кристаллов, в том числе на металлических подложках [96, 97], на поверхностях металлических наночастиц [68, 174, 183, 184], на анионных платформах магниевого комплексов красителей [61, 62], а также могут собираться на ДНК-каркасах [185]. Наряду с этим агрегаты

красителей могут расти вдоль нитей полимеров и быть внедрёнными в полимерные матрицы [186].

Красители в растворах в зависимости от концентрации могут существовать в формах мономеров М, димеров D, а также J- и H-агрегатов (см. рис. 6). При повышении концентрации раствора и его охлаждении сначала происходит димеризация красителя, а затем из димеров образуются H- или J-агрегаты в соответствии с "блочным" механизмом формирования [53, 187]. Таким образом, простейший агрегат состоит из двух димеров (четырёх мономеров). Однако в настоящее время для многих практических приложений значительный интерес представляют агрегаты из большого числа мономеров, так что длина и ширина супрамолекулярной системы могут составлять от 1 до 300 мкм и от 100 нм до 1 мкм соответственно [61]. Характерные толщины J-агрегатных слоёв могут сильно варьироваться. Так, например, на поверхностях металлических наночастиц они составляют обычно от 0,5–1 нм [174] до 3–5 нм [113], а на металлических плёнках встречаются более толстые J-агрегатные слои толщиной 10–20 нм [183].

Основные физические свойства агрегатов определяются типом молекулярной упаковки [53]. Наиболее изученной является упаковка типа "кирпичной кладки" линейных и планарных агрегатов [188]. Другими известными типами упаковки являются "стремьянка" и "колода карт". Важно отметить, что в последнее время основной акцент в исследованиях молекулярных агрегатов сместился в сторону изучения супрамолекулярных комплексов со сложной геометрической структурой. К ним, в частности, относятся активные исследования трубчатых [189] и столбчатых [59] агрегатов, агрегатов с перекрёстной укладкой (X-агрегаты) [60], а также спиральных нановолокон [190]. В данном обзоре мы ограничимся представлением ряда основных результатов и положений теории лишь для случая простейших линейных агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке. Это связано с тем, что обзор направлен на изложение наиболее значимых результатов в области оптики плекситонных систем.

Большинство же экспериментальных и теоретических работ в этой области посвящено исследованию гибридных металлоорганических наночастиц и наноструктур, основу органической компоненты которых составляют именно простейшие J-агрегаты цианиновых красителей.

3.1.2. Дисперсионное соотношение для простейших агрегатов. Обсудим основные положения теории делокализованных экситонов Френкеля [181, 191] на примере традиционных J- и H-агрегатов в рамках простой модели МакРея–Каша [192–194], основанной на точечном диполь-дипольном взаимодействии между молекулами мономеров. В этой модели пренебрегают вибранными эффектами и переносом заряда, а в потенциальной энергии взаимодействия учитывается лишь доминирующий вклад ближайших соседей. Таким образом, энергия межмолекулярного взаимодействия, определяющая в значительной мере поведение оптических спектров агрегатов, может быть представлена в виде

$$U_{dd} = \frac{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \mathbf{n})(\mathbf{d}_2 \mathbf{n})}{r^3}, \quad (14)$$

где $\mathbf{d}_1$ и $\mathbf{d}_2$ — дипольные моменты перехода в молекулах "1" и "2"; $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$, $\mathbf{r}$ — вектор смещения, соединяющий центры масс молекул.

Для вывода закона дисперсии экситонов и расчёта оптических спектров агрегатов используется переход от базиса локальных возбуждений к базису делокализованных состояний экситонов Френкеля (см., например, [181]). Более конкретно основные представления теории молекулярных экситонов могут быть сформулированы следующим образом: (1) любое состояние молекулярного агрегата представляется как произведение состояний входящих в его состав молекул; (2) локальное возбуждение отдельного мономера передаётся другим молекулам (преимущественно ближайшим соседям) посредством диполь-дипольного взаимодействия; (3) ввиду наличия трансляционной симметрии агрегата его собственное состояние представляется как когерентная суперпозиция локальных возбуждений.

В случае традиционных линейных агрегатов с одной молекулой в ячейке ($|\mathbf{d}_1| = |\mathbf{d}_2| \equiv d$), содержащих в сумме N молекул, эти соображения приводят к следующему

дисперсионному соотношению [181, 192]:

$$\mathcal{E}_q(\theta) = \mathcal{E}_M + \mathcal{D} + 2U_{dd}(1 - 3 \cos^2 \theta) \cos(ql), \quad U_{dd} = \frac{d^2}{l^3}. \quad (15)$$

Здесь q — волновое число экситона; θ — угол между дипольным моментом перехода в мономере и осью агрегата; $\mathcal{E}_M$ — энергия перехода в изолированной молекуле мономера; $\mathcal{D}$ — сдвиг при переходе из газовой фазы к конденсированной фазе, определяемый изменением энергии электростатического взаимодействия мономера с окружением и другими молекулами агрегата при его локальном возбуждении [181]. Параметр U_{dd} определяет масштаб диполь-дипольной связи ближайших соседей, соответственно в качестве расстояния r в формуле (14) для энергии взаимодействия выбрана величина l , отвечающая расстоянию между центрами соседних молекул.

Дискретный набор возможных значений волнового числа экситона $q \equiv q_j$ возникает в формуле (15) из-за ограниченности размера линейного агрегата и определяется выражением: $q_j = \pi j/[l(N+1)]$, где j — номер экситонного состояния ($j = 1, \dots, N$). Согласно принятой в теории молекулярных агрегатов терминологии, такие значения q_j соответствуют так называемым открытым граничным условиям (см., например, [195]). Таким образом, энергетическая ширина экситонной зоны составляет

$$W_{ex} = 4U_{dd}|1 - 3 \cos^2 \theta| \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right), \quad (16)$$

а положения её потолка и дна соответствуют значениям энергии

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{top}(\theta) &= \mathcal{E}_M + \mathcal{D} + \frac{W_{ex}}{2}, \\ \mathcal{E}_{bottom}(\theta) &= \mathcal{E}_M + \mathcal{D} - \frac{W_{ex}}{2}. \end{aligned} \quad (17)$$

Следует отметить, что представленное выше дисперсионное соотношение (15) применимо для линейных агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке. Такой структурой обладают, например, агрегаты цианиновых красителей TC, OC, Thia(Et) и TDBC (табл. 2), которые

Таблица 2. Аббревиатуры, названия, положения спектральных пиков и их ширины (Full Width at Half Maximum, FWHM) для ряда J-агрегатов красителей по данным работ [64, 68, 87, 88, 153, 174, 196, 322, 323]

Аббревиатура	Название красителя	$\hbar\omega_{ex}$, эВ	λ_{ex} , нм	γ_{ex} , мЭВ (FWHM)
OC	3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichlorooxacyanine triethylammonium salt	3,04	407	39
TC	3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichlorothiacyanine sodium salt	2,61	475	66
PIC	1,1'-disulfopropyl-2,2'-cyanine triethylammonium salt	2,13	582	33
TDBC	5,5',6,6'-tetrachloro-1-1'-diethyl-3,3'-di(4-sulfobutyl)-benzimidazolo-carbocyanine	2,12	585	48
NK2567	2,2'-dimethyl-8-phenyl-5,5',6,6'-dibenzothiacarbocyanine chloride	1,79	693	52
D725	3,3'-di(g-sulfopropyl)-6,6'-dimethoxy-8,10-dimethylene thiacyanine betaine triethylammonium salt	1,71	725	13
JC1	5,5',6,6'-tetrachloro-1,1',3,3'-tetraethylimidacarbocyanine iodide	2,09	592	28
TPP	5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin	2,82	440	90
Thia(Et)	3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichloro-9-ethylthiacarbocyanine potassium salt	2,00	621	67
Thia(Ph)	3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichloro-9-phenylthiacarbocyanine triethylammonium salt	1,85	671	85

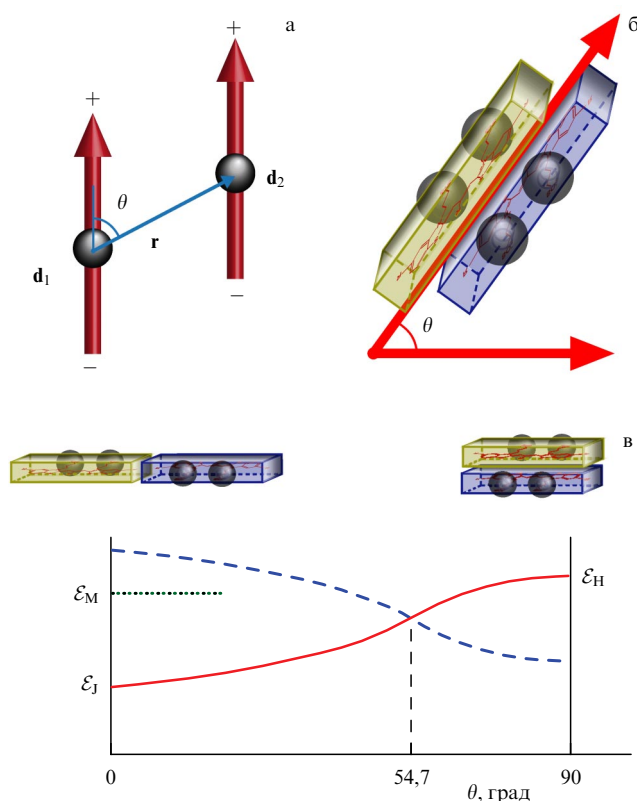


Рис. 7. (а) Схематическое изображение димера красителя в виде точечных диполей, r — расстояние между диполями, $|d_1| = |d_2| \equiv d$ — величина дипольного момента перехода в молекуле мономера, θ — угол между направлениями дипольных моментов перехода d_1 и d_2 и осью агрегата. (б) Относительные положения молекул мономеров в димерах, составляющих агрегаты красителей. (в) Зависимость энергий фотопереходов димеров красителя от угла θ . Красная сплошная и синяя штриховая кривые — энергии разрешённого и запрещённого фотопереходов на края экситонной зоны соответственно. Зелёная пунктирная горизонтальная линия ε_M — энергия возбуждённого состояния мономера. J-агрегаты формируются при $\theta < \theta_m$, H-агрегаты — при $\theta_m < \theta < \pi/2$ ($\theta_m = 54,7^\circ$ — магический угол).

широко использовались в качестве органической компоненты в плекситонных системах типа "ядро — оболочка". Для агрегатов, обладающих более сложной геометрической формой, структура экситонной зоны оказывается существенно более сложной и, как правило, определяется посредством численного моделирования. Тем не менее для линейных агрегатов с двумя молекулами в элементарной ячейке дисперсионное соотношение может быть представлено в аналитическом виде [197, 198].

Оптические свойства молекулярных агрегатов в значительной мере определяются структурой их экситонной зоны. Для рассмотренных выше линейных агрегатов ключевую роль при этом играет знак энергии экситонной связи, U_{dd} , молекул красителя. Так, в случае отрицательной энергии связи ($U_{dd} < 0$) образуется J-агрегат, в котором наиболее эффективный излучательный переход происходит на дно экситонной зоны, а переход на потолок зоны запрещён. В противоположность этому, в случае положительной энергии ($U_{dd} > 0$) образуется H-агрегат, для которого переход на дно зоны оказывается запрещённым, а переход на потолок зоны является наиболее интенсивным. Соответственно в J-агрегатах главный пик в спектре поглощения смещается в красную область и испытывает существенное сужение по сравне-

нию со спектром мономера. Напротив, в H-агрегатах происходит сдвиг спектрального максимума в синюю область относительно мономера, а ширина полосы, как правило, значительно увеличивается по сравнению с шириной полосы J-агрегата. В ряде случаев, однако, увеличение ширины полосы H-агрегатов по сравнению с шириной полосы J-агрегата происходит не столь существенным образом. Это показано, например, на рис. 6в, когда эти две формы молекулярных агрегатов сформированы из одного и того же красителя.

Важно отметить, что закон дисперсии экситонов (15), выведенный для простейшего случая линейного агрегата с одной молекулой в элементарной ячейке, является пригодным для описания двух возможных типов агрегации (J и H). Более того, выражение (15) ясно показывает, что тот или иной тип агрегации и соответствующие качественные поведение и количественные характеристики оптического спектра напрямую зависят от угла θ , который задаёт ориентацию дипольных моментов перехода по отношению к оси, соединяющей центры молекул (рис. 7а). Условие $U_{dd} = 0$ задаёт так называемый магический угол, $\theta_m = \arccos(1/\sqrt{3}) = 54,7^\circ$, разделяющий J- и H-типы агрегации (рис. 7в). В J-агрегатах молекулы упакованы по типу "голова к хвосту" с углом ориентации дипольных моментов перехода $0 \leq \theta < \theta_m$. В этом случае энергия диполь-дипольного взаимодействия отрицательная ($U_{dd} < 0$). В противоположность этому H-агрегаты обладают упаковкой типа "бок о бок" с углами ориентации дипольных моментов перехода в диапазоне $\theta_m < \theta \leq \pi/2$, что приводит к положительному знаку энергии взаимодействия ($U_{dd} > 0$).

3.1.3. Фотолюминесценция и фотопоглощение. Для J- и H-агрегатов вероятности радиационного распада в единицу времени сильно различаются. Для J-агрегата, состоящего из N молекул, скорость спонтанного распада возрастает в N раз по сравнению со случаем мономера (эффект сверхизлучения [199]). В противоположность этому в H-агрегатах после поглощения света происходит быстрая внутризонная релаксация, приводящая к эффективному заселению состояния с наименьшей энергией, однако дипольный переход в это состояние запрещён. Что касается квантового выхода люминесценции, то в J-агрегатах его величина, как правило, велика, а в H-агрегатах обычно мала. Тем не менее существуют флуоресцентные H-агрегаты [200, 201], в которых невысокая скорость радиационного распада доминирует над ещё более медленной скоростью безызлучательного распада, что приводит к достаточно высокому квантовому выходу.

Недавно полученное в рамках модели МакРея — Каша [192] аналитическое выражение для коэффициента поглощения света, K_q , линейного агрегата с одной молекулой в элементарной ячейке на индивидуальном переходе из его основного состояния $|g\rangle$ в заданное экситонное состояние $|e_q\rangle$ с волновым числом q выглядит следующим образом [197, 198]:

$$K_q = N_{\text{aggr}} \frac{\pi^2 d^2}{\hbar \omega c} \mathcal{E}_q^2(\theta) \left(1 + \frac{1}{2} \cos^2 \theta\right) f_N(ql) a_q(\omega), \quad (18)$$

$$f_N(ql) = \begin{cases} \frac{2}{N+1} \cot^2\left(\frac{ql}{2}\right), & j = 1, 3, 5, \dots, \\ 0, & j = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (19)$$

Здесь N_{aggr} — концентрация агрегатов в основном состоянии, N — число молекул в агрегате, ω — частота фотона, c — скорость света, $a_q(\omega)$ — контур резонансной спектральной полосы, нормированный соотношением $\int a_q(\omega) d\omega = 1$, с максимумом при $\hbar\omega = \mathcal{E}_q(\theta)$. Результат усреднён по направлениям поляризации падающего света.

В работах [197, 198] формула (18) обобщена на случай агрегатов с двумя молекулами мономера в непланарной элементарной ячейке. Дополнительно к этому получены выражения для коэффициента поглощения поляризованного света агрегатами с заданной ориентацией оси. Результирующий коэффициент поглощения, $K_{\text{tot}}(\omega) = \sum_q K_q(\omega)$, света на частоте ω молекулярным агрегатом определяется суммой по переходам $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$ во всевозможные состояния экситонной зоны $|e_{qj}\rangle$ ($j=1, \dots, N$). Основной вклад в результирующий коэффициент поглощения дают переходы в экситонные состояния с наименьшим волновым числом q .

Представленный экситонный подход, заложенный в работах Френкеля [180], Давыдова [181], МакРея и Каша [192–194], оказался успешным для классификации и разумного объяснения фотофизических свойств целого ряда экспериментально исследованных агрегатов красителей. Его дальнейшее развитие связано с обобщением простейшей модели точечного диполь-дипольного взаимодействия в результате более точного учёта эффектов дальнедействующего и короткодействующего взаимодействия между молекулами [57, 202, 203], а также с включением в теорию эффектов вибронной связи и межмолекулярного переноса заряда [57, 189, 202, 204]. В литературе рассмотрены самые разные типы молекулярной упаковки в упорядоченных агрегатах различной формы и топологии, например, двумерные агрегаты типа "ёлочка" и "HJ", разнообразные трубчатые, столбчатые и спиральные структуры. На этой основе исследован широкий комплекс новых фотофизических и фотохимических явлений (см. [61, 203, 205, 206], а также обзоры [53–60] и приведённые там ссылки). Их подробное обсуждение выходит за рамки данной статьи.

3.1.4. Нелинейно-оптические свойства. В разделе 3.1.3 обсуждались оптические свойства молекулярных J-агрегатов, которые проявляются при относительно невысоких плотностях энергии электромагнитного возбуждения. В то же время, как было установлено в целом ряде работ [207–216], молекулярные агрегаты обладают чрезвычайно высокими резонансными нелинейно-оптическими восприимчивостями и пикосекундными временами релаксации нелинейного отклика при воздействии на них оптического излучения. Так, например, для резонансной кубической восприимчивости $\chi^{(3)}$ молекулярных агрегатов PIC-I (pseudoisocyanine iodide) в экспериментах по z-сканированию при облучении наносекундными импульсами были получены характерные значения $\chi^{(3)} \sim 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ В}^{-2}$ [217–219]. Такие величины $\chi^{(3)}$ являются рекордными среди большинства органических и неорганических материалов, в том числе композитных стёкол, и на 5–6 порядков больше, чем у полисопряжённых полимеров. Поэтому исследования разнообразных нелинейно-оптических эффектов с участием J-агрегатов изначально проводились в связи с их фундаментальной значимостью и потенциальными приложениями в фотонике и оптоэлектронике, например, в связи с потреб-

ностью разработки эффективных и быстродействующих нелинейно-оптических переключателей. Наряду с этим гигантские нелинейно-оптические восприимчивости молекулярных агрегатов использовались в ряде работ при изучении нелинейных эффектов их взаимодействия с лазерными импульсами различной длительности: от наносекундных [217–219] до фемтосекундных [220–235].

В частности, в работах [220–226] использовался метод накачки–зондирования для изучения коллективных свойств многоэкситонных возбуждений в агрегатах, четырёхволновое смешение применялось для детального исследования времён когерентности делокализованных экситонов [188, 236–238], выжигание провалов использовалось для идентификации особенностей иерархической структуры агрегатов цианиновых красителей [188, 239]. В последние годы чрезвычайно эффективным методом изучения супрамолекулярных структур, в том числе J-агрегатов, стал метод двумерной электронной спектроскопии [227–235]. Здесь уместно также отметить серию работ по изучению эффектов оптической бистабильности молекулярных агрегатов [240–247] и композитных систем металл/J-агрегат [248], поскольку этот эффект представляет значительный интерес в нелинейной оптике и спектроскопии [249]. В то же время, при несомненной значимости указанных работ по изучению нелинейно-оптических свойств молекулярных агрегатов органических красителей, исследованиям именно плекситонных нелинейных эффектов в гибридных металлоорганических наноструктурах посвящено не так много работ. Иными словами, плекситонная нелинейная оптика не сформировалась ещё в самостоятельную обширную область, как это имеет место сейчас в линейной оптике систем, созданных на основе металлов и агрегатов органических красителей. Соответственно результаты указанных выше работ в данном обзоре подробно не рассматриваются.

3.2. Диэлектрические свойства молекулярных агрегатов красителей

3.2.1. Скалярная модель экситонной оболочки. Для надёжного анализа эффектов плекситонной связи в металлоорганических наноструктурах с помощью классической электродинамики необходимо корректно описывать диэлектрические свойства не только их плазмонных, но и экситонных компонент. В рамках обычно используемой изотропной модели локальная диэлектрическая функция J-агрегатной оболочки красителя описывается в модели осциллятора Лоренца:

$$\epsilon_J(\omega) = \epsilon_J^\infty + \frac{f\omega_{\text{ex}}^2}{\omega_{\text{ex}}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\text{ex}}} . \quad (20)$$

Параметры контура J-полосы красителя определяются из эксперимента; ω_{ex} — частота перехода, соответствующая центру полосы; γ_{ex} — ширина контура; ϵ_J^∞ — значение диэлектрической проницаемости вдали от центра J-полосы поглощения. Безразмерная величина f в формуле (20) является эффективной силой осциллятора, которая отражает резонансный вклад J-полосы красителя в диэлектрические свойства экситонной оболочки. Согласно [250], величина f пропорциональна концентрации молекул красителя. В ряде статей по экситонной и плекситонной тематике эту величину также называют приведённой силой осциллятора или силой резонанса.

Положения центра и ширина J-полосы агрегатов ряда красителей, входящие в формулу (20), приведены в табл. 2. Отметим, что величины эффективной силы осциллятора f и константы ε_j^∞ , использованные в работах разных авторов для J-агрегатов одних и тех же красителей, иногда сильно отличаются друг от друга.

Индивидуальные агрегаты красителей, как правило, демонстрируют оптическую анизотропию, и их поляризуемость носит тензорный характер. Однако, когда материал состоит из множества агрегатов со случайной ориентацией, его макроскопическая диэлектрическая проницаемость уже не проявляет ориентационных эффектов. В этом случае для описания спектров J-агрегатов красителей может быть пригодной изотропная модель (20). Для получения более точных результатов в широком спектральном диапазоне и для корректного воспроизведения асимметрии левого и правого крыльев J-полосы поглощения (рис. 6в) мнимая часть диэлектрической функции J-агрегатов может быть восстановлена из экспериментальных данных по спектрам экстинкции света, а её действительная часть — рассчитана с помощью соотношения Крамерса – Кронига.

Режим связи между экситоном Френкеля в J-агрегатной оболочке и поверхностным плазмон-поляритоном в металлическом ядре наночастицы металл/J-агрегат существенно зависит от оптических констант составляющих её материалов, а также от соотношения между частотой падающего света и резонансными частотами исследуемой системы. Поэтому одним из важнейших физических параметров, определяющих режим связи, является спектральная расстройка между центром J-полосы поглощения экситонной оболочки ω_{ex} и максимумом пика ω_{pl} плазмонного резонанса металлического ядра. Для демонстрации существенно различного взаимного расположения экситонных и плазмонных пиков на рис. 8 показаны нормированные пики поглощения J-агрегатов нескольких известных красителей, а также пики плазмонных резонансов серебряных и золотых наносфер с радиусом $r = 10$ нм. В таблице 2 представлены названия, аббревиатуры, положения максимумов и ширины спектральных пиков таких J-агрегатов красителей. Отметим, что для тех красителей (например, PIC и TPP), у которых

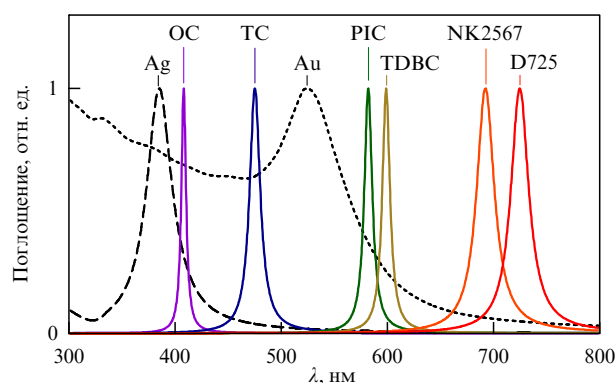


Рис. 8. Нормированное фотопоглощение (сплошные кривые) J-агрегатов красителей OC, TC, PIC, TDBC, NK2567 и D725, рассчитанное в рамках скалярной лоренцевской модели (20) с параметрами, взятыми из статей [64, 68, 87, 88, 174, 322]. Штриховыми кривыми изображены спектры поглощения серебряных и золотых сферических наночастиц с радиусом $r = 10$ нм в водном растворе, рассчитанные в рамках теории Ми.

J-агрегаты имеют несколько пиков в видимом и ближнем ИК-диапазоне, в табл. 2 приведены параметры лишь наиболее интенсивного из них.

3.2.2. Тензорная модель экситонной оболочки. Во многих ситуациях учёт анизотропных и ориентационных эффектов в молекулярных агрегатах принципиально необходим для объяснения и корректного описания поведения их оптических спектров. Как недавно показано в работах [251, 252], ярко выраженный тензорный характер диэлектрической проницаемости агрегатов красителей проявляется и при изучении плекситонных эффектов в гибридных металлоорганических наносистемах. Иными словами, для включения анизотропных и ориентационных эффектов внешней экситонной оболочки в теоретическое описание оптических свойств наночастиц металл/J-агрегат и металл/прослойка/J-агрегат её локальная диэлектрическая функция должна быть существенно модифицирована по сравнению с выражением (20). Таким образом, диэлектрическую функцию агрегата необходимо представить в тензорной форме и учесть более сложный характер J-полосы, в частности, наличие нескольких резонансных пиков с определённой поляризацией. При наличии выделенного направления ориентации молекулярных агрегатов внешней оболочки, задаваемого нормалью к поверхности наночастицы (рис. 9), следует описывать компоненты тензора диэлектрической функции органической оболочки как сумму лоренцианов [251]

$$\varepsilon_{(\parallel, \perp)}(\omega) = \varepsilon_{(\parallel, \perp)}^\infty + \sum_n \frac{f_n^{(\parallel, \perp)} (\omega_n^{(\parallel, \perp)})^2}{(\omega_n^{(\parallel, \perp)})^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_n^{(\parallel, \perp)}} \quad (21)$$

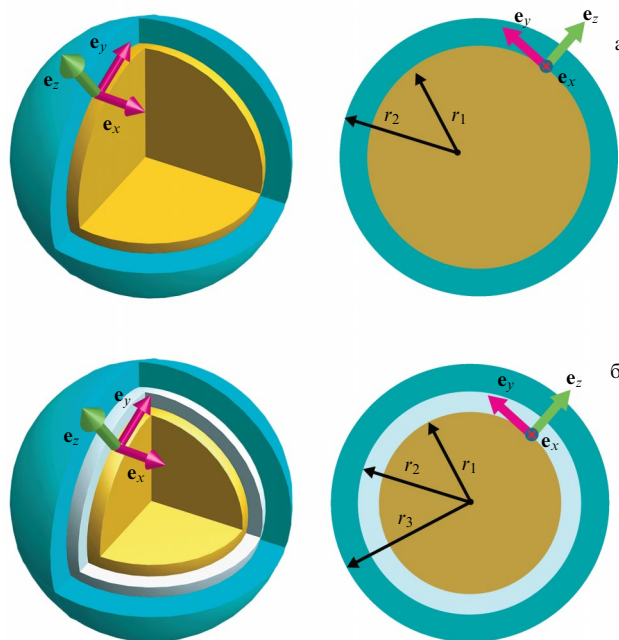


Рис. 9. Схематическое изображение двухслойных и трёхслойных наносфер: (а) частица с металлическим ядром, покрытым J-агрегатной оболочкой красителя, r_1 — радиус ядра, r_2 — радиус внешней оболочки; (б) частица с металлическим ядром, промежуточным пассивным диэлектрическим слоем и внешней J-агрегатной оболочкой, r_1 — радиус ядра, r_2 — радиус промежуточной оболочки ($\ell_s = r_2 - r_1$ — толщина прослойки), r_3 — радиус внешней оболочки ($\ell_j = r_3 - r_2$ — толщина J-агрегатного слоя).

с компонентами тензора $\varepsilon_{\parallel}$ и $\varepsilon_{\perp}$, соответствующими направлениям, параллельному (*продольная* составляющая) и перпендикулярному (*поперечная* составляющая) оси ориентации агрегата. Параметры в (21) подбираются по измеренным спектрам поглощения J-агрегата, как описано в работе [251].

Наиболее корректного объяснения ряда имеющихся экспериментальных данных можно добиться, рассматривая следующие случаи расположения молекул в J-агрегатной оболочке: 1. *Нормальная* ориентация агрегатов, когда их оси направлены вдоль нормали к поверхности наночастицы (т.е. вдоль орты $\mathbf{e}_z$ на рис. 9). 2. *Тангенциальная* ориентация агрегатов, при которой их оси равновероятным образом ориентированы в касательной плоскости к наночастице (т.е. в плоскости, образованной ортами $\mathbf{e}_x$ и $\mathbf{e}_y$). 3. *Равновероятная* (*equiprobable*) ориентация оси агрегата в пространстве. В этих трёх случаях диэлектрические функции описываются тензорами, вид которых получается при надлежащем усреднении по возможным направлениям оси J-агрегата. С тензором, ориентированным вдоль осей $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$ и $\mathbf{e}_z$ (см. рис. 9), результирующие выражения принимают вид

$$\begin{aligned}\hat{\varepsilon}_{\text{norm}} &= \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \\ \hat{\varepsilon}_{\text{tang}} &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\varepsilon_{\parallel} + \frac{1}{2}\varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\varepsilon_{\parallel} + \frac{1}{2}\varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix}, \\ \hat{\varepsilon}_{\text{epo}} &= \begin{pmatrix} \frac{1}{3}\varepsilon_{\parallel} + \frac{2}{3}\varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}\varepsilon_{\parallel} + \frac{2}{3}\varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3}\varepsilon_{\parallel} + \frac{2}{3}\varepsilon_{\perp} \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (22)$$

Для сравнения результатов расчёта [251] с результатами, полученными на основе стандартных теоретических моделей, следует рассмотреть ещё один случай 4, который соответствует чисто *изотропной* J-агрегатной оболочке, описываемой скалярным выражением (20) для одиночного экситонного пика или его прямого обобщения,

$$\varepsilon_{\text{iso}}(\omega) = \varepsilon_J^{\infty} + \sum_n \frac{f_n \omega_n^2}{\omega_n^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_n}, \quad (23)$$

учитывающего наличие множественных полос поглощения, имеющихся у ряда агрегатов.

Следует подчеркнуть, что выбор скалярной или тензорных моделей, соответствующих той или иной ориентации молекулярного агрегата во внешней оболочке, определяется, в значительной мере, физико-химическими свойствами поверхности, на которой происходит агрегация, т.е. металла или промежуточного органического слоя. Большинство расчётов и теоретический анализ оптических свойств гибридных плекситонных наносистем металл/J-агрегат и металл/прослойка/J-агрегат проводились с использованием скалярной изотропной модели (23) для описания диэлектрической проницаемости внешней оболочки красителя. Тем не менее последние работы [251, 252] определённо указывают на необходи-

мость использования тензорных моделей диэлектрической проницаемости агрегатов для объяснения и надёжного количественного описания ряда имеющихся экспериментальных данных.

4. Основы теории поглощения и рассеяния света гибридными наноструктурами

4.1. Физические подходы к описанию плекситонной связи

Физическая интерпретация эффектов плекситонной связи в гибридных наноструктурах, включающих в себя металлическую и экситонную подсистемы, проводится, как правило, в рамках классического или полуклассического подходов. В классической электродинамике для описания этих подсистем используются диэлектрические функции соответствующих материалов, записанные, например, в рамках моделей Друде и Лоренца. Теоретической основой для расчётов оптических спектров и объяснения разнообразных явлений, обусловленных электромагнитной связью поверхностных плазмонов с экситонами в органических и неорганических компонентах гибридных наноструктур, являются решения уравнений Максвелла. Примером здесь служит аналитическое решение задачи о рассеянии и поглощении плоской электромагнитной волны на многослойной concentric сферической сфере (обобщённая теория Ми), а также численные решения для композитных наноструктур произвольной формы, полученные методом FDTD или другими методами компьютерного моделирования.

При рассмотрении композитных наносистем, содержащих металлы в качестве плазмонной подсистемы и органические материалы (например, J-агрегаты) в качестве экситонной подсистемы, указанный классический подход позволяет дать надёжное самосогласованное объяснение основным явлениям, наблюдаемым в экспериментах на сегодняшний день. К ним, в частности, относятся явления резонансов и антирезонансов при взаимодействии экситона с дипольными и мультипольными плазмонами, эффекты глубокого провала в спектрах поглощения света и репликации спектральных полос плекситонных наночастиц и их димеров. Хотя эти явления традиционно интерпретируются с использованием терминов "плазмоны" и "экситоны", в рамках классического электродинамического подхода формально не требуется описание квазичастиц. Однако, поскольку термины "плазмон" и "экситон" вполне обоснованы с физической точки зрения, то их использование является оправданным даже при чисто классическом подходе. Относительно недавно в обиход вошёл и термин "плекситон", обозначающий гибридную квазичастицу.

В классической электродинамике явлению плазмон-экситонной связи может быть дана следующая интерпретация. Величины электрического и магнитного полей в каждой из компонент плекситонной системы подчиняются известным граничным условиям для уравнений Максвелла. Поэтому пространственные распределения этих полей как в плазмонной, так и в экситонной подсистеме определяются диэлектрическими свойствами обеих сред. Плекситонная связь при этом возникает благодаря зависимости распределения полей в плазмонной подсистеме от их распределения в экситонной подсистеме и наоборот. В иных терминах это означает, что в системе

возникают новые гибридные нормальные моды колебаний поля с собственными частотами, которые отличаются от собственных частот плазмонного и экситонного резонансов. В простейшем случае двухслойной сферической частицы типа "ядро–оболочка" малого радиуса, $r \ll \lambda$, при взаимодействии дипольного плазмонного резонанса с частотой $\omega_{\text{pl}}^{(\text{dip})}$ и экситонного резонанса с частотой ω_{ex} в системе появляются две новые собственные частоты, ω_+ и ω_- . Различие частот новых нормальных мод ω_+ и ω_- определяет эффективную константу g плекситонной связи. Величина g радикальным образом влияет на поведение оптических спектров гибридных систем, содержащих плазмоны и экситоны. Этому соответствуют качественно различные режимы плекситонной связи, отвечающие слабому, сильному и ультрасильному взаимодействию. Плекситонная связь является ближнепольной, поскольку её эффективность быстро убывает при увеличении расстояния ℓ между металлической (плазмонной) и органической молекулярной (экситонной) компонентами.

В теории плекситонной связи широкое распространение получил и полуклассический подход, при котором экситонная подсистема описывается как квантово-механическая двухуровневая или многоуровневая система [253, 254]. Электромагнитное поле и плазмонная подсистема при этом рассматриваются стандартным классическим образом. Применительно к задачам плекситоники сущность полуклассического подхода наиболее ясным образом изложена в обзоре [141] на примере взаимодействия поверхностного плазмон-поляритона с набором двухуровневых квантовых эмиттеров. В полуклассическом подходе поляризация экситонного материала рассчитывается через среднее значение оператора дипольного момента образующих его частиц (квантовых точек или органических молекул). В результате появляется возможность описывать динамику взаимодействия квантового эмиттера не только с достаточно слабыми полями, но и с сильным локальным полем. Это позволяет включить в теорию нелинейно-оптические эффекты [249]. Таким образом, полуклассический подход позволяет выйти за рамки линейной электродинамики и описывать зависимость оптического отклика плекситонной системы от интенсивности падающего света.

В [141] обсуждается также следующая ступень перехода к квантовому описанию, в котором электромагнитное поле представляется в рамках аппарата вторичного квантования с помощью операторов рождения и уничтожения фотонов. Для плекситонных систем этот подход, в котором поле и эмиттеры описываются квантовым образом, по существу остаётся полуклассическим, поскольку плазмонная подсистема по-прежнему рассматривается на классическом уровне. При этом весь ансамбль квантовых эмиттеров, составляющих экситонную компоненту, рассматривается как многочастичная система, взаимодействующая с квантованным электромагнитным полем. В рамках такого описания экситон-поляритонного взаимодействия расщепление гибридных мод плекситонной системы возникает даже в отсутствие фотонов, что в квантовой оптике соответствует эффекту вакуумного расщепления Раби [141].

В рамках последовательного квантового подхода возникает необходимость квантования всех трёх подсистем гибридной системы (плазмонной, экситонной и электромагнитного поля). При этом самосогласованное опи-

сание плекситонных эффектов может быть дано в рамках общих методов, разработанных в области квантовой статистической физики и физической кинетики открытых систем. Для решения многочастичных задач существует несколько фундаментальных подходов, в том числе основанных на методах квантовой теории поля [255] и на обобщениях метода цепочек Боголюбова (цепочки Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона, ББГКИ) [256]. Однако применение такого рода общих квантовых подходов к описанию плекситонных явлений приводит к необходимости решения систем чрезвычайно сложных уравнений, что существенно ограничивает возможности их использования для решения конкретных задач физики плекситонных систем. Некоторые попытки привлечения квантовых методов к изучению эффектов связи между плазмонными и экситонными подсистемами (такими как молекулы или квантовые точки) предпринимались в работах [112, 257]. Теоретическое рассмотрение при этом проводилось в рамках формализма гриновских функций Зубарева [258], но часть существенных параметров системы были подобраны эмпирически, а не получены в результате прямых расчётов. В работе [112] выполнены расчёты спектров поглощения света двумя различными плекситонными системами: (а) квантовый эмиттер вблизи металлической наночастицы; (б) квантовый эмиттер в зазоре металлического димера. В работе [257] рассчитывались спектры фотопоглощения квантового эмиттера вблизи металлического димера при различных температурах.

Здесь уместно подчеркнуть, что основной массив имеющихся экспериментальных данных по оптике и спектроскопии гибридных металлоорганических наноструктур относится к кругу задач, для которых вполне достаточным оказывается использование чисто классического электродинамического подхода. Поэтому ниже кратко изложена теория Ми, обобщённая на случай двухслойных, трёхслойных и многослойных концентрических сфер, а также перечислены эффективные численные методы, используемые в конкретных расчётах оптических спектров поглощения, рассеяния и экстинкции света в системах металл/J-агрегат и металл/прослойка/J-агрегат. Приведены также простые формулы квазистатического приближения, применимые для объяснения соответствующих экспериментальных данных для сферических частиц типа "ядро–оболочка" малого радиуса.

4.2. Обобщённая теория Ми для многослойных сферических частиц

Для гибридных наночастиц с металлическим ядром, размер которого превышает фермиевскую длину волны электрона в металле, $\lambda_F \sim 1$ нм, надёжное количественное описание спектров поглощения и рассеяния света может быть дано в рамках классической электродинамики сплошных сред. Для простейшей геометрии 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 концентрических сфер. Такой подход был разработан в ряде работ [259–266]. Сначала стандартная теория Ми была распространена на случай частиц с одним дополнительным внешним слоем. Обобщение на произвольное число слоёв было выполнено в [264] с использованием матричного

формализма и в [265, 266] на основе рекуррентных соотношений для коэффициентов рассеяния света многослойной сферической частицей.

На рисунке 9а изображён схематический вид гибридной частицы, состоящей из ядра радиусом r_1 и оболочки толщиной $l = r_2 - r_1$, окружённой пассивной средой с диэлектрической и магнитной проницаемостями $\varepsilon_h(\omega)$ и $\mu_h = 1$ соответственно. Материалы, из которых состоят концентрические сферические слои, предполагаются однородными и изотропными с комплексными частотно-зависимыми 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.

Результирующие точные выражения для сечений поглощения σ_{abs} , рассеяния σ_{scat} и экстинкции σ_{ext} света многослойной сферической частицей, применимые при произвольном соотношении между длиной волны и её полным радиусом, могут быть представлены, как и в случае однородной сферы [267], в виде сумм

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\pi}{2k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(2-|2a_n-1|^2-|2b_n-1|^2), \quad (24)$$

$$\sigma_{\text{scat}} = \frac{2\pi}{k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (25)$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re} \{a_n + b_n\}. \quad (26)$$

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.

Коэффициенты разложения a_n и b_n в формулах (24)–(26) определяются спецификой задачи и зависят от геометрических параметров гибридной частицы и от значений диэлектрических проницаемостей составляющих её материалов. В случае двухслойных сферических наночастиц "ядро–оболочка" общие выражения для комплексных коэффициентов разложения a_n и b_n удобно представить в виде

$$a_n = -\frac{X_n^{(a)}}{Y_n^{(a)}}, \quad b_n = -\frac{X_n^{(b)}}{Y_n^{(b)}}, \quad (27)$$

где функции $X_n^{(a)}$, $Y_n^{(a)}$ и $X_n^{(b)}$, $Y_n^{(b)}$ в компактном виде могут быть выражены через детерминанты [89]. Для вклада ТЕ-моды n -го порядка функции $X_n^{(a)}$ и $Y_n^{(a)}$ имеют вид

$$X_n^{(a)} = \begin{vmatrix} j_n(k_1 r_1) & j_n(k_2 r_1) & y_n(k_2 r_1) & 0 \\ u_n'(k_1 r_1) & u_n'(k_2 r_1) & v_n'(k_2 r_1) & 0 \\ 0 & j_n(k_2 r_2) & y_n(k_2 r_2) & j_n(k_h r_2) \\ 0 & u_n'(k_2 r_2) & v_n'(k_2 r_2) & u_n'(k_h r_2) \end{vmatrix}, \quad (28)$$

$$Y_n^{(a)} = \begin{vmatrix} j_n(k_1 r_1) & j_n(k_2 r_1) & y_n(k_2 r_1) & 0 \\ u_n'(k_1 r_1) & u_n'(k_2 r_1) & v_n'(k_2 r_1) & 0 \\ 0 & j_n(k_2 r_2) & y_n(k_2 r_2) & h_n^{(1)}(k_h r_2) \\ 0 & u_n'(k_2 r_2) & v_n'(k_2 r_2) & w_n'(k_h r_2) \end{vmatrix}. \quad (29)$$

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 её аргументу.

Аналогично, окончательные выражения для функций $X_n^{(b)}$ и $Y_n^{(b)}$, определяющих вклады ТМ-мод, могут быть представлены в виде [89]

$$X_n^{(b)} = \begin{vmatrix} j_n(k_1 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} j_n(k_2 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} y_n(k_2 r_1) & 0 \\ u_n'(k_1 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} u_n'(k_2 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} v_n'(k_2 r_1) & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_h}} j_n(k_2 r_2) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_h}} y_n(k_2 r_2) & j_n(k_h r_2) \\ 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_2}} u_n'(k_2 r_2) & \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_2}} v_n'(k_2 r_2) & u_n'(k_h r_2) \end{vmatrix}, \quad (30)$$

$$Y_n^{(b)} = \begin{vmatrix} j_n(k_1 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} j_n(k_2 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} y_n(k_2 r_1) & 0 \\ u_n'(k_1 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} u_n'(k_2 r_1) & \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} v_n'(k_2 r_1) & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_h}} j_n(k_2 r_2) & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_h}} y_n(k_2 r_2) & h_n^{(1)}(k_h r_2) \\ 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_2}} u_n'(k_2 r_2) & \sqrt{\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_2}} v_n'(k_2 r_2) & w_n'(k_h r_2) \end{vmatrix}. \quad (31)$$

Совместно с формулами (24)–(26) выражения (27)–(31) позволяют провести расчёты как суммарных сечений поглощения, рассеяния и экстинкции, так и вкладов отдельных членов мультипольного ряда, соответствующих ТМ- и ТЕ-модам различного порядка. В практических расчётах максимальное число членов ряда, которое необходимо учитывать в формулах (24)–(26), можно оценить с помощью соотношения [268]

$$n_{\text{max}} = (kr) + 4,05(kr)^{1/3} + 2, \quad (32)$$

где $r = r_2$ — внешний радиус концентрических сфер.

Для трёхслойных (см. рис. 9) и, тем более, для многослойных частиц выражения для коэффициентов разложения a_n и b_n оказываются достаточно громоздкими. Поэтому их удобно представить не в виде детерминантов, а использовать для их расчёта рекуррентные соотношения. Такой подход применялся в ряде работ [116, 265, 266].

4.3. Формулы квазистатического приближения

Для частицы с радиусом, много меньшим длины световой волны, можно использовать квазистатическое приближение и ограничиться вкладом электродипольного члена ($n = 1$). Тогда сечения экстинкции и рассеяния имеют вид [148]

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = 4\pi k_h \operatorname{Im} \{ \alpha(\omega) \}, \quad \sigma_{\text{scat}}(\omega) = \frac{8\pi}{3} k_h^4 |\alpha(\omega)|^2. \quad (33)$$

Здесь k_h — модуль волнового вектора падающего излучения в пассивной окружающей среде с диэлектрической проницаемостью ε_h , α — поляризуемость частицы. Наиболее простой вид имеет дипольная поляризуемость голой металлической частицы с радиусом r и диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon_m$ [148]:

$$\alpha = r^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h}. \quad (34)$$

Таким образом, согласно (34) поляризуемость шара пропорциональна его объёму, $\alpha \propto r^3$, поэтому величина сечения рассеяния для шаров малого радиуса в квазистатическом приближении ($kr \ll 1$) оказывается много меньше, чем сечение поглощения: $\sigma_{\text{scat}} \ll \sigma_{\text{abs}}$. В этой ситуации сечение экстинкции $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}}$ в формуле (33) и сечение поглощения практически равны друг другу, $\sigma_{\text{ext}} \approx \sigma_{\text{abs}}$ (см. [148, с. 176]). Для двухслойной частицы вместо величины ε_m в (34) следует использовать эффективную диэлектрическую проницаемость, $\varepsilon_2^{\text{eff}}$, системы "ядро-оболочка", которая эквивалентна диэлектрической проницаемости однородной сферы и вычисляется по формуле [263]

$$\varepsilon_2^{\text{eff}} = \varepsilon_2 \frac{2(1 - (r_1/r_2)^3) + (1 + 2(r_1/r_2)^3)(\varepsilon_1/\varepsilon_2)}{(2 + (r_1/r_2)^3) + (1 - (r_1/r_2)^3)(\varepsilon_1/\varepsilon_2)}. \quad (35)$$

Здесь r_1 и r_2 — внутренний и внешний радиусы concentрических сфер; $\varepsilon_1 = \varepsilon_m$ и $\varepsilon_2 = \varepsilon_j$ — диэлектрические функции металлического ядра и J-агрегатной оболочки соответственно. Таким образом, дипольная поляризуемость α двухслойной частицы объёмом $V = 4\pi r_2^3/3$ представляется в виде [261]

$$\alpha = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_h)r_1^3 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_h)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)r_2^3}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_h)(r_1/r_2)^3 + (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_h)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}. \quad (36)$$

Совместно с (33) это выражение даёт возможность оценить электродипольный вклад в сечения экстинкции и рассеяния света гибридной двухслойной частицей.

В случае, когда радиус трёхслойной частицы много меньше длины световой волны, сечения экстинкции, σ_{ext} , и рассеяния, σ_{scat} , света могут быть записаны в виде (33) и выражены через её дипольную поляризуемость α и модуль k_h волнового вектора падающего излучения в окружающей среде с диэлектрической проницаемостью ε_h . Согласно [269] эффективная дипольная поляризуемость трёхслойной частицы, $\alpha(\omega)$, имеет вид

$$\alpha = r_3^3 \frac{A(\varepsilon_3 - \varepsilon_h) - B(2\varepsilon_3 + \varepsilon_h)(r_2/r_3)^3}{A(2\varepsilon_3 + \varepsilon_h) - B(\varepsilon_3 - \varepsilon_h)(r_2/r_3)^3}. \quad (37)$$

Коэффициенты A и B в (37) вычисляются по формулам

$$A = (2\varepsilon_3 + \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1) + 2(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3, \quad (38)$$

$$B = (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1) + (\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3, \quad (39)$$

а $V = 4\pi r_3^3/3$ — полный объём трёхслойной частицы.

4.4. Численное моделирование оптических свойств гибридных наночастиц несферической формы

Как уже отмечалось в разделе 2.5, в отличие от сферических частиц, сфероидальные частицы имеют выделенное

направление вдоль их оси симметрии. Поэтому по сравнению с металлической сферой спектры поглощения и рассеяния света в случае однородного металлического сфероида расщепляются на два пика плазмонных резонансов — продольный и поперечный. Задача рассеяния и поглощения электромагнитных волн сфероидальными частицами разделяется на два случая: вытянутый сфероид $a > b$ (образованный вращением эллипса вокруг его длинной оси a) и сплюснутый сфероид $a < b$ (образованный поворотом эллипса вокруг малой оси b). Для сфероида, состоящего из металлического ядра и J-агрегатной оболочки, общие формулы для сечений рассеяния и поглощения света оказываются весьма громоздкими как для вытянутых, так и для сплюснутых сфероидов [270]. Однако, когда размер композитной частицы достаточно мал по сравнению с длиной волны излучения ($a, b \ll \lambda$), сечения экстинкции могут быть рассчитаны с использованием простых аналитических формул квазистатического приближения для двухслойных сфероида [271] и эллипсоида [272].

Для гибридных наноструктур более сложной формы, чем сферическая, сфероидальная, кубическая или цилиндрическая, решений в виде аналитических или специальных функций, как правило, не имеется. Расчёты спектров поглощения и рассеяния света как однослойных, так и многослойных металлоорганических наноструктур могут быть выполнены на основе разнообразных численных методов решений уравнений Максвелла для электромагнитных полей внутри и снаружи наноструктур. Наибольшее распространение при этом получили: 1) метод конечных разностей во временной области (Finite-Difference Time-Domain, FDTD) [273]; 2) метод T -матрицы [274, 275]; 3) метод множественных мультиполей (Multiple Multipole Method, MMP) [276, 277]; 4) приближение дискретных диполей (Discrete Dipole Approximation, DDA) [278]; 5) метод объёмных интегральных уравнений (Volume Integral Equations Method, VIEM) [279]. В зависимости от типа решаемой задачи преимущество имеет тот или иной метод. В отличие от квазистатического приближения, подходы, основанные на использовании указанных численных методов, позволяют определить сечения поглощения и рассеяния света при произвольном соотношении между размером наночастицы и длиной световой волны с учётом вклада всех мультиполей электрического и магнитного типов.

5. Аналитические модели плазмон-экситонной связи

5.1. Простые формулы

для частот гибридных плекситонных мод

Связь поверхностных плазмонов в металлическом ядре и френкелевского экситона в оболочке приводит к появлению плекситонных гибридных мод композитной частицы. Для приближённого определения частот гибридных мод двухслойной наносферы металл/J-агрегат, т.е. положений максимумов в её спектре поглощения, можно использовать подход [89]. Он является обобщением простого способа нахождения спектрального положения пика дипольного плазмонного резонанса однородной металлической сферы. Согласно этому подходу собственные частоты гибридных мод можно вычислить в рамках применимости квазистатического приближения

с помощью соотношения $\text{Re}\{\varepsilon_2^{\text{eff}}(\omega)\} = -2\varepsilon_h$, содержащего эффективную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_2^{\text{eff}}$ двухслойной сферы (35). Для диэлектрической проницаемости экситонной J-агрегатной оболочки здесь используется стандартная изотропная модель (20). Рассмотрение [89] применимо в области частот, где доминирующий вклад в полную диэлектрическую проницаемость металлического ядра вносят свободные электроны, т.е. $\varepsilon_m = \varepsilon_{\text{intra}}$ (см. формулу (6)). Полагая их мнимые части $\gamma_{\text{intra}} = 0$ и $\gamma_{\text{ex}} = 0$, можно получить кубическое уравнение

$$C_3x^3 + C_2x^2 + C_1x + C_0 = 0, \quad x = \omega^2 \quad (40)$$

для квадрата собственных частот гибридных мод частицы металл/J-агрегат. Значения коэффициентов C_j ($j = 0, 1, 2, 3$) определяются параметрами диэлектрических функций плазменной и экситонной подсистем гибридной частицы и отношением $\zeta = (r_1/r_2)^3$ объёмов концентрических сфер с радиусами r_1 и r_2 . Их вид приведён в статье [89].

С помощью подстановки $y = x + C_2/3C_3$ уравнение (40) приводится к канонической форме

$$y^3 + py + q = 0, \quad p = -\frac{a^2}{3} + b, \quad q = 2\left(\frac{a}{3}\right)^3 - \frac{ab}{3} + c, \quad (41)$$

где $a = C_2/C_3$, $b = C_1/C_3$ и $c = C_0/C_3$. Так как все коэффициенты C_i и p, q действительные, то количество действительных корней исходного уравнения (40) зависит от знака величины $Q = (p/3)^3 + (q/2)^2$. Из проведённого анализа следует, что величина Q оказывается отрицательной в рассматриваемых нами случаях и, следовательно, $p < 0$. Поэтому в рамках используемой здесь изотропной модели (20) уравнения (40) и (41) имеют три различных действительных положительных корня, за исключением предельных случаев $r_1 = 0$ и $r_1 = r_2$. Удобно записать эти корни ($x_i \equiv \omega_i^2$) в тригонометрическом виде

$$\omega_1^2 = -\frac{a}{3} + 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\beta}{3}\right), \quad \omega_{2,3}^2 = -\frac{a}{3} - 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\beta}{3} \pm \frac{\pi}{3}\right), \quad (42)$$

$$\cos\beta = -\frac{q}{2\sqrt{-(p/3)^3}}. \quad (43)$$

Собственные частоты гибридных мод зависят от плазменной частоты, $\omega_p = (4\pi n_e e^2 / m_e)^{1/2}$, входящей в модифицированную формулу Друде (6); от частоты ω_{ex} и эффективной силы осциллятора f экситонного перехода (20), а также от отношения $\zeta = (r_1/r_2)^3$. Напомним, что собственная частота электродипольного поверхностного плазмон-поляритона, $\omega_{\text{pl}}^{(\text{dip})}$, выражается через плазменную частоту, ω_p , с помощью формулы Фрëлиха (13). Формулы (42) и (43) определяют положения трёх максимумов в спектре поглощения частицы металл/J-агрегат, применимы в квазистатическом приближении для случая внешней изотропной оболочки и могут быть использованы, когда межзонные переходы в ядре (например, Ag) не вносят заметного вклада в диэлектрическую функцию $\varepsilon_m(\omega)$.

Ниже приведены явные выражения для коэффициентов a, b и c в формулах (41)–(43) в зависимости от частот $\omega_p, \omega_{\text{ex}}$ и эффективной силы осциллятора перехода f для

частного случая, когда $\varepsilon_h = \varepsilon_j^\infty = \varepsilon_m^\infty = 1$:

$$a = -\frac{1}{3} [3(f+2)\omega_{\text{ex}}^2 + \omega_p^2], \quad c = -\frac{\omega_{\text{ex}}^4 \omega_p^2}{9} [3 + f(1+2\zeta)], \quad (44)$$

$$b = \frac{\omega_{\text{ex}}^2}{9} \{ \omega_{\text{ex}}^2 [2f^2(1-\zeta) + 9(f+1)] + \omega_p^2 [f(1+2\zeta) + 6] \}. \quad (45)$$

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

Сравнение результатов [89] представленной модели с точными расчётами в рамках обобщённой теории Ми показало их хорошее согласие в области применимости квазистатического приближения при оправданности использования изотропной модели для диэлектрической проницаемости J-агрегатной оболочки плекситонной частицы. Это демонстрирует рис. 10, на котором приведены результаты [89] для спектральных положений максимумов "высокоэнергетического" (а), "среднеэнергетического" (б) и "низкоэнергетического" (в) пиков поглощения света сферическими частицами Ag/J-агрегат в зависимости от эффективной силы осциллятора перехода f в J-полосе красителя. Соответствующие точные численные расчёты 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). Значения r_1 и r_2 выбраны таким образом, чтобы их отношение оставалось неизменным: $r_1/r_2 = 5/6$. Штриховые кривые на рис. 10 показывают результаты расчётов частот гибридных мод частицы, проведённых в рамках изложенной выше модели. Значения всех оптических констант, относящихся к J-агрегатной оболочке (кроме эффективной силы осциллятора f), приняты здесь равными соответствующим величинам для красителя ТС (см. табл. 2).

Некоторые количественные расхождения между результатами аналитической модели и точного расчёта 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 надёжно описана только формулой Друде. Поэтому для корректного описания поведения этой гибридной моды для энергий фотонов, близких к границе межзонных переходов, аналитический подход [89] следует дополнить учётом вклада в диэлектрическую функцию межзонных переходов электронов в серебряном ядре, а также учесть ширину (γ_{ex}) J-полосы оболочки красителя и коэффициенты затухания свободных (γ_{intra}) и связанных (γ_{inter}) электронов. Отметим, что поскольку радиус ядра в приведённых на рис. 10 расчётах не превышает 20 нм, то все мультипольные резонансы высокого порядка ($n > 1$) не вносят заметного вклада в сечение поглощения. Поэтому гибридные моды композитной системы возникают здесь только в результате взаимодействия френкелевского экситона J-агрегатной оболочки с дипольным плазмоном в ядре.

Рисунок 10 наглядно демонстрирует, что положения максимумов в спектрах поглощения света сильно зависят от величины эффективной силы осциллятора в J-полосе красителя [89]. Анализ зависимостей частот гибридных

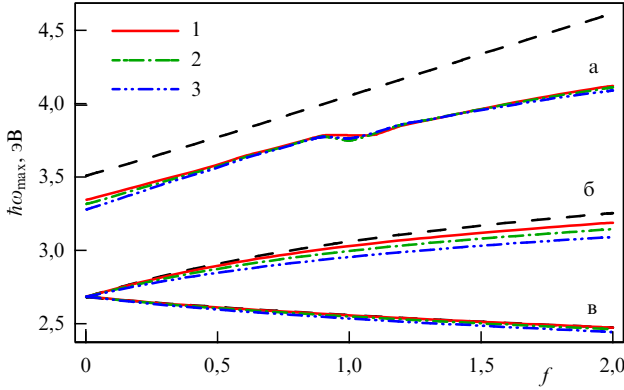


Рис. 10. Положения максимумов, $\hbar\omega_{\max}$, "высокоэнергетического" (а), "среднеэнергетического" (б) и "низкоэнергетического" (в) пиков поглощения частиц Ag/J-агрегат в зависимости от эффективной силы f экситонного осциллятора [89]. Сплошные и штрихпунктирные кривые соответствуют различным геометрическим параметрам системы: 1 — $r_1 = 10$ нм, $r_2 = 12$ нм; 2 — $r_1 = 15$ нм, $r_2 = 18$ нм; 3 — $r_1 = 20$ нм, $r_2 = 24$ нм с фиксированным отношением $r_1/r_2 = 5/6$. Штриховые кривые — соответствующие аналитические результаты (43), полученные для того же значения r_1/r_2 .

мод металлоорганических наночастиц от величин f и ϵ_j^∞ проводился также в [67, 121] и недавно в [252] для случаев изотропной и анизотропной экситонной оболочки.

5.2. Модель классических связанных осцилляторов

5.2.1. Общие формулы. Для описания эффектов плекситонной связи часто используется модель связанных затухающих осцилляторов, которая описывает систему диполей во внешнем монохроматическом поле, связанных через локальные электромагнитные поля. Такие модели активно использовались в различных приложениях теории колебаний. Начиная с работ [280–282] они широко применяются для анализа эффектов взаимодействия плазмонов в металлических наноструктурах с разнообразными органическими и неорганическими системами, в том числе с экситонами в квантовых точках и в молекулярных J-агрегатах красителей. Согласно [121, 141, 283] система дифференциальных уравнений для двух связанных диполей может быть записана в виде

$$\ddot{p}_{\text{pl}} + \gamma_{\text{pl}} \dot{p}_{\text{pl}} + \omega_{\text{pl}}^2 p_{\text{pl}} = A_{\text{pl}} [E_0 \cos(\omega t) + M p_{\text{ex}}], \quad (46)$$

$$\ddot{p}_{\text{ex}} + \gamma_{\text{ex}} \dot{p}_{\text{ex}} + \omega_{\text{ex}}^2 p_{\text{ex}} = A_{\text{ex}} [E_0 \cos(\omega t) + M p_{\text{pl}}]. \quad (47)$$

Здесь p_{pl} и p_{ex} — дипольные моменты плазмонной и экситонной подсистем, E_0 — амплитуда внешнего электрического поля, ω — его частота. Параметры A_{pl} и A_{ex} связаны с классическими силами осцилляторов, f_{pl} и f_{ex} , а M — константа связи диполей [283]. Система уравнений (46) и (47) допускает точное решение (см., например, [121]):

$$p_{\text{pl}}(t) = \text{Re} \{ p_{\text{pl}}^{(0)} \exp(-i\omega t) \}, \quad p_{\text{ex}}(t) = \text{Re} \{ p_{\text{ex}}^{(0)} \exp(-i\omega t) \}, \quad (48)$$

$$p_{\text{pl}}^{(0)} = \frac{E_0 A_{\text{pl}} [1 + (A_{\text{ex}} M) / B_{\text{ex}}(\omega)]}{B_{\text{pl}}(\omega) [1 - (A_{\text{pl}} A_{\text{ex}} M^2) / (B_{\text{pl}}(\omega) B_{\text{ex}}(\omega))]}, \quad (49)$$

$$p_{\text{ex}}^{(0)} = \frac{E_0 A_{\text{ex}} [1 + (A_{\text{pl}} M) / B_{\text{pl}}(\omega)]}{B_{\text{ex}}(\omega) [1 - (A_{\text{pl}} A_{\text{ex}} M^2) / (B_{\text{pl}}(\omega) B_{\text{ex}}(\omega))]},$$

где $B_j(\omega) = \omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega$, $j = \text{pl, ex}$. При этом сечения экстинкции и рассеяния света плекситонной системой имеют вид [283]

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{4\pi n_h \omega}{c} \text{Im} \left\{ \frac{p_{\text{pl}}^{(0)} + p_{\text{ex}}^{(0)}}{E_0} \right\},$$

$$\sigma_{\text{scat}} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{n_h \omega}{c} \right)^4 \left| \frac{p_{\text{pl}}^{(0)} + p_{\text{ex}}^{(0)}}{E_0} \right|^2, \quad (50)$$

где n_h — показатель преломления окружающей среды.

Модель связанных диполей имеет семь параметров: ω_j , γ_j , A_j ($j = \text{pl, ex}$) и M , входящих в систему уравнений (46), (47) и в выражения (50) для сечений экстинкции и рассеяния света. Классическое выражение для энергии связи V осцилляторов, аналогичное выражению для энергии связи $V = \hbar g$ двух состояний в квантовой модели, можно легко получить в резонансном случае: $\omega_{\text{pl}} = \omega_{\text{ex}} \equiv \omega_0$. При этом классическое и квантовое рассмотрение одинаково воспроизводят оптические спектры с двумя симметричными резонансными пиками, а их энергетическое расщепление соответствует удвоенной энергии связи осцилляторов. В рамках классической модели эти резонансные частоты связаны с нулями действительных частей знаменателей в формулах (49). Считая, что константы затухания γ_i малы по сравнению с ω и ω_0 , можно найти два нуля, разделённых по энергии на величину

$$V = \frac{\hbar M}{2\omega_0} \sqrt{A_{\text{pl}} A_{\text{ex}}}. \quad (51)$$

Формула (51) связывает эффективную энергию плекситонной связи V с константой связи M , фигурирующей в системе уравнений (46), (47) для связанных диполей.

Для одиночного экситонного осциллятора (отдельной молекулы мономера, молекулярного агрегата или квантовой точки), взаимодействующего с плазмонным осциллятором, коэффициенты A_{pl} и A_{ex} можно стандартным образом представить [121] через силы классических осцилляторов $f_{\text{pl}}^{(\text{cl})}$ и $f_{\text{ex}}^{(\text{cl})}$, определяющие их поляризуемости:

$$A_{\text{pl}} = \frac{e^2}{m_e} f_{\text{pl}}^{(\text{cl})},$$

$$A_{\text{ex}} = \frac{e^2}{m_e} f_{\text{ex}}^{(\text{cl})}.$$

Таким образом, формула (51) записывается как

$$V = \frac{\hbar M}{2\omega_0} \frac{e^2}{m_e} \sqrt{f_{\text{pl}}^{(\text{cl})} f_{\text{ex}}^{(\text{cl})}}.$$

При рассмотрении N_{ex} экситонных осцилляторов, взаимодействующих с плазмоном, коэффициент A_{ex} можно записать следующим образом [121]:

$$A_{\text{ex}} = N_{\text{ex}} \frac{e^2}{m_e} f_{\text{ex}}^{(\text{cl})},$$

так что выражение для энергии плекситонной связи диполей приобретает вид

$$V = \frac{\hbar M}{2\omega_0} \frac{e^2}{m_e} \sqrt{N_{\text{ex}}} \sqrt{f_{\text{pl}}^{(\text{cl})} f_{\text{ex}}^{(\text{cl})}}. \quad (52)$$

Выражение (52) демонстрирует общую важную закономерность, которая состоит в пропорциональности энергии плекситонной связи корню из количества экситонных осцилляторов, $V \propto \sqrt{N_{\text{ex}}}$, в качестве которых могут выступать молекулы мономеров, молекулярные агрегаты или квантовые точки. В обзорной статье [141] по электромагнитной связи поверхностных плазмонов с квантовыми эмиттерами эта закономерность была продемонстрирована несколькими другими способами. Следует отметить, что обычно в условиях эксперимента плотность экситонных возбуждений в упорядоченных молекулярных органических материалах весьма низкая [141, 181]. Для рассматриваемых в данном обзоре плекситонных систем, представляющих собой металлическое ядро с внешней J-агрегатной оболочкой красителя, это означает, что среднее число агрегатов в возбуждённом состоянии, N_{ex}^* , значительно меньше их общего количества, N_{ex} , которое входит в формулу (52): $N_{\text{ex}}^* \ll N_{\text{ex}}$. Среднее количество возбуждаемых экситонов зависит от ряда факторов, в том числе от типа рассматриваемой плекситонной системы и плотности мощности падающего на эту систему излучения. Подробное обсуждение этого вопроса выходит за рамки данной статьи.

5.2.2. Резонанс и антирезонанс. Широко известное в различных разделах физики явление резонанса состоит в усиленной реакции системы на внешнее возбуждение на частоте, близкой к собственной частоте системы. В ряде случаев может наблюдаться противоположное явление — антирезонанс, когда при выполнении определённого условия реакция системы оказывается подавленной. Явления резонанса и антирезонанса могут быть проиллюстрированы на основе модели связанных осцилляторов с собственными частотами ω_1 и ω_2 . Во многих ситуациях можно считать, что лишь один из них приводится в действие вынуждающей периодической силой (рис. 11а). Такая ситуация реализуется, например, в широко исследуемых металлоорганических наночастицах типа "ядро-оболочка" (см. далее раздел 6). Для таких частиц влияние света на их плазмонную подсистему оказывается доминирующим, поскольку объём V_{pl} плазмонного ядра значительно превышает объём V_{ex} внешней экситонной оболочки. Соответственно поляризуемость ядра, α_{pl} , значительно превышает поляризуемость оболочки, $\alpha_{\text{pl}} \gg \alpha_{\text{ex}}$. Ниже для общности рассмотрения будем использовать индекс "1" для осциллятора, который возбуждается внешней периодической силой $F \equiv F_1$ с частотой ω , не конкретизируя, является ли этот осциллятор плазмонным или экситонным. Система описывается связанными дифференциальными уравнениями

$$\ddot{x}_1 + \gamma_1 \dot{x}_1 + \omega_1^2 x_1 - \Omega^2 x_2 = \frac{F}{m} \exp(i\omega t), \quad (53)$$

$$\ddot{x}_2 + \gamma_2 \dot{x}_2 + \omega_2^2 x_2 - \Omega^2 x_1 = 0, \quad (54)$$

где γ_1 и γ_2 — константы затухания первого и второго осцилляторов, Ω — константа связи осцилляторов, $m \equiv m_1$ — масса возбуждаемого осциллятора.

Свободное движение осцилляторов ($F = 0$) при отсутствии связи ($\Omega = 0$) представляет собой их независимые колебания с заданными собственными частотами ω_1 и ω_2 . Поиск решения уравнения (54) для двух связанных

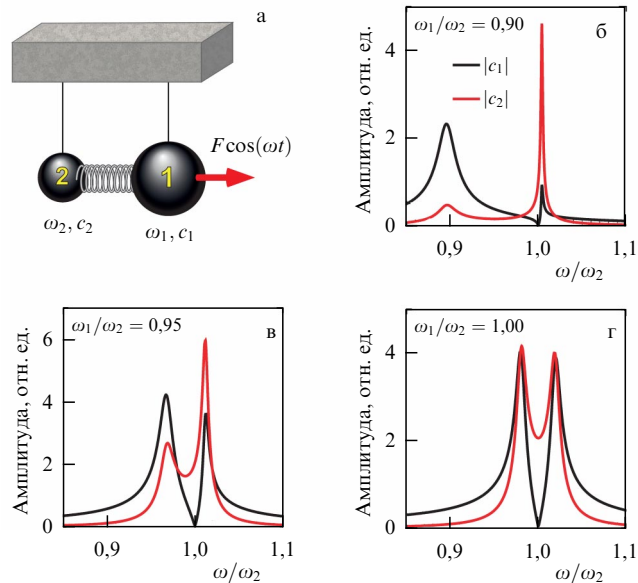


Рис. 11. (а) Схематическое изображение связанных затухающих осцилляторов с приложенной к одному из них периодической силой $F \cos(\omega t)$. (б)–(г) Зависимости амплитуды $|c_1|$ колебаний возбуждаемого осциллятора "1" с собственной частотой ω_1 и амплитуды $|c_2|$ связанного с ним осциллятора "2" с частотой ω_2 от безразмерной частоты ω/ω_2 (см. формулы (55), (56)). Расчёты выполнены для трёх значений отношения собственных частот: $\omega_1/\omega_2 = 0,90$ (б), $0,95$ (в), $1,00$ (г); определяющий амплитуду колебаний фактор $|F|/(m\omega_2)$ выбран равным $0,1 \text{ см с}^{-1}$. Остальные значения параметров фиксированы: $\gamma_1/\omega_2 = 2 \times 10^{-2}$, $\gamma_2/\omega_2 = 1 \times 10^{-3}$, $\Omega/\omega_2 = 0,2$.

осцилляторов в виде вынужденных колебаний, $x_1 = c_1 \exp(i\omega t)$ и $x_2 = c_2 \exp(i\omega t)$, приводит к следующим выражениям для амплитуд колебаний [284]:

$$c_1(\omega) = \frac{(\omega_2^2 - \omega^2 + i\gamma_2\omega)(F/m)}{(\omega_1^2 - \omega^2 + i\gamma_1\omega)(\omega_2^2 - \omega^2 + i\gamma_2\omega) - \Omega^4}, \quad (55)$$

$$c_2(\omega) = -\frac{\Omega^2(F/m)}{(\omega_1^2 - \omega^2 + i\gamma_1\omega)(\omega_2^2 - \omega^2 + i\gamma_2\omega) - \Omega^4}. \quad (56)$$

Разность фаз двух связанных осцилляторов даётся соотношением

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \pi - \arctan\left(\frac{\gamma_2\omega}{\omega_2^2 - \omega^2}\right). \quad (57)$$

На рисунке 11 приведены результаты расчётов по формулам (55) и (56) амплитуд колебаний $|c_1|$ и $|c_2|$ двух осцилляторов при различных соотношениях ω_1/ω_2 между их собственными частотами. Случаям большой, промежуточной и нулевой отстройки частот соответствуют рис. 11б–г. Видно, что в такой системе имеются два резонанса на частотах ω_- и ω_+ , которые в пренебрежении затуханием ($\gamma_1 = 0$, $\gamma_2 = 0$) следующим образом выражаются через собственные частоты осцилляторов ω_1 и ω_2 (см., например, [121]):

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_1^2 - \omega_2^2}{2}\right)^2 + \Omega^4}. \quad (58)$$

Характер спектрального профиля первого осциллятора существенно зависит от отстройки его частоты ω_1 от частоты второго осциллятора ω_2 . В случае большой отстройки (рис. 11б) первый осциллятор демонстрирует резонансы с симметричным и асимметричным профилями вблизи частот ω_1 и ω_2 соответственно. Первый резонанс в спектре возбуждаемого внешней силой осциллятора "1" описывается симметричным контуром лоренцевского типа и демонстрирует стандартное усиление амплитуды колебаний вблизи собственной частоты ω_1 . Второй резонанс характеризуется асимметричным профилем. На собственной частоте второго связанного осциллятора ω_2 амплитуда первого осциллятора обращается в нуль, что означает полное подавление амплитуды возбуждаемого осциллятора "1" на собственной частоте связанного осциллятора "2". Это явление антирезонанса, обусловленное деструктивной интерференцией колебаний в результате действия периодической внешней силы и взаимодействия со вторым осциллятором. Антирезонанс может наблюдаться в связанных механических, акустических, электромагнитных и квантовых системах [284, 285].

По мере уменьшения отстройки частот ω_1 и ω_2 различие амплитуд $|c_1|$ и $|c_2|$ в максимумах пиков становится менее выраженным (рис. 11в). Несколько более симметричной становится и форма кривой, описывающей два резонансных пика и провал между ними, соответствующий антирезонансу. В случае совпадения собственных частот осцилляторов, $\omega_1 = \omega_2$, форма провала становится почти симметричной (рис. 11г), и антирезонанс проявляется как расщепление спектрального пика осциллятора "1". Заметим, что во всех трёх случаях оба резонансных пика осциллятора "2" оказываются симметричными (красные кривые на рис. 11б–г), т.е. антирезонанс в спектре невозмущённого осциллятора отсутствует, хотя его амплитуда имеет минимум между пиками.

На основе модели связанных осцилляторов может быть дана разумная теоретическая интерпретация ряда экспериментально наблюдаемых явлений в оптике плекситонных наносистем и проанализированы некоторые предельные случаи, отличающиеся друг от друга качественно различным поведением спектров поглощения и рассеяния света.

5.2.3. Эффект индуцированной прозрачности. Одно из наиболее обсуждаемых явлений в оптике плекситонных наносистем связано с возникновением глубокого провала в спектрах поглощения, рассеяния и экстинкции света, наблюдаемого во многих экспериментальных работах [67, 92, 318]. Это явление возникает при точном совпадении (или существенной близости) частот плазмона и экситона, $\omega_0 \equiv \omega_{pl} = \omega_{ex}$, и приводит к сильному повышению пропускания света на резонансной частоте ω_0 . В спектрах пропускания этот эффект проявляется в виде интенсивного пика. Поэтому ряд авторов часто называют его эффектом индуцированной прозрачности (Induced Transparency, IT) [67, 92, 286, 318].

Теоретическое объяснение этого явления может быть дано в рамках изложенной выше модели классических связанных осцилляторов. Для этого необходимо получить общее выражение для усредненной по периоду падающей световой волны мощности, $\bar{P}(\omega)$, поглощаемой плекситонной системой. Использование выражений

(55), (56) для амплитуд c_1 и c_2 колебаний осцилляторов приводит к следующему результату:

$$\bar{P}(\omega) = \frac{\omega}{2} \text{Im} \{c_1(\omega)F^*\} = \frac{\omega^2 |F|^2}{2m} \times \frac{\gamma_2(\Omega^4 + \gamma_1\gamma_2\omega^2) + \gamma_1(\omega^2 - \omega_2^2)^2}{[(\omega^2 - \omega_1^2)(\omega^2 - \omega_2^2) - \Omega^4]^2 + \omega^2[\gamma_1^2(\omega^2 - \omega_2^2)^2 + \gamma_2^2(\omega^2 - \omega_1^2)^2 + 2\gamma_1\gamma_2\Omega^4] + \gamma_1^2\gamma_2^2\omega^4}. \quad (59)$$

Это выражение применимо при произвольной расстройке частот осцилляторов ω_1 и ω_2 . При выводе формулы (59) использован тот факт, что в упрощённой модели связанных осцилляторов вынуждающая сила F действует лишь на один из них (рис. 11а). Для того чтобы эффект индуцированной прозрачности проявлялся наиболее наглядным образом, скорость затухания одного из осцилляторов должна быть намного меньше, чем другого, $\gamma_2 \ll \gamma_1$, так как не должно быть значительного увеличения диссипации энергии в результате добавления второго осциллятора. Это означает, что основная диссипация энергии происходит в плазмонной подсистеме "1", а не в экситонной подсистеме "2", соответственно ширина плазмонного резонанса, $\gamma_{pl} \equiv \gamma_1$, значительно больше, чем ширина экситонной полосы $\gamma_{ex} \equiv \gamma_2$. Такая ситуация реализуется, по существу, в случае плекситонной системы типа "ядро – оболочка", содержащей металлическую наночастицу в качестве ядра и J-агрегат красителя в качестве оболочки. Именно такие гибридные металлоорганические наночастицы были наиболее интенсивно исследованы экспериментально и теоретически. В частности, для них были выполнены детальные численные расчёты методом FDTD, объясняющие этот эффект самосогласованным образом.

Здесь же мы дадим простое наглядное объяснение эффекта индуцированной прозрачности с использованием аналитической формулы (59), полученной в рамках модели связанных осцилляторов. Она приобретает особенно простой вид в случае, когда резонансные частоты связанных плазмонной и экситонной подсистем совпадают, $\omega_0 \equiv \omega_1 = \omega_2$:

$$\bar{P}(\omega) = \frac{\omega^2 |F|^2}{2m} \times \frac{\gamma_2(\Omega^4 + \gamma_1\gamma_2\omega^2) + \gamma_1(\omega^2 - \omega_0^2)^2}{[(\omega^2 - \omega_0^2)^2 - \Omega^4]^2 + \omega^2[(\gamma_1^2 + \gamma_2^2)(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 2\gamma_1\gamma_2\Omega^4] + \gamma_1^2\gamma_2^2\omega^4}. \quad (60)$$

Результаты расчётов средней мощности, поглощаемой плекситонной системой, выполненные по формуле (60), приведены на рис. 12. Рисунок ясно демонстрирует явление индуцированной прозрачности или, другими словами, глубокого провала в спектре поглощения света на резонансной частоте. Видно, что с возрастанием константы связи Ω глубина провала и расстояние между положениями спектральных максимумов увеличиваются.

Необходимо отметить, что в плекситонных наночастицах эффект индуцированной прозрачности (IT), т.е. глубокого провала в спектре поглощения света, имеет иное физическое происхождение, нежели эффект электромагнитно-индуцированной прозрачности (Electromagnetically-Induced Transparency, EIT), который интенсивно исследуется в течение многих лет в связи с его актуальными приложениями в нелинейной оптике и кван-

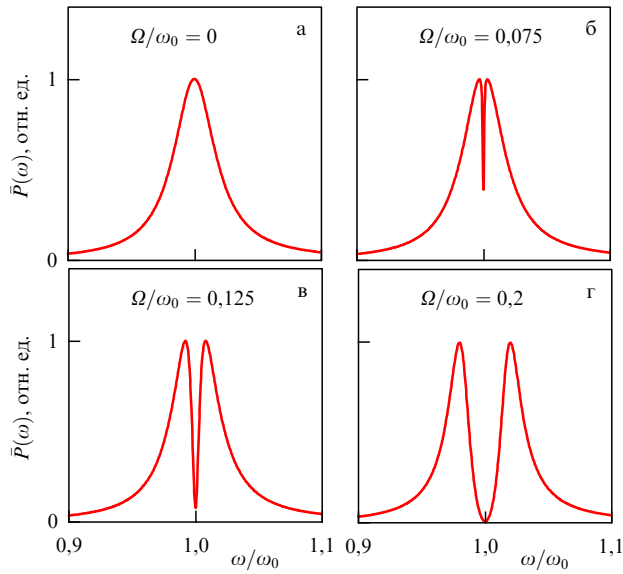


Рис. 12. Усреднённая по периоду осцилляций мощность $\bar{P}(\omega)$, поглощаемая системой двух связанных осцилляторов (рис. 11а), в зависимости от нормированной частоты ω/ω_0 падающего света для четырёх значений безразмерного параметра связи: (а) $\Omega/\omega_0 = 0$; (б) 0,075; (в) 0,125; (г) 0,2. Собственные частоты осцилляторов "1" и "2" совпадают, $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 = \hbar\omega_0 = 2,0$ эВ; константы затухания осцилляторов $\hbar\gamma_1 = 8 \times 10^{-2}$ эВ, $\hbar\gamma_2 = 1 \times 10^{-3}$ эВ; эффективность возбуждающей силы $|F|^2/(m\omega_0^2) = 0,5$ эВ.

товой информатике [287, 288]. Эффект был обнаружен при изучении взаимодействия лазерного излучения с атомарными газами. Он заключается в исчезновении поглощения и преломления света на резонансной частоте перехода в результате квантовой интерференции в процессах фотовозбуждения системы. Согласно [287] причиной изменения оптического отклика среды в этом случае является когерентность атомных состояний, индуцированная лазерным полем. Описание эффекта электромагнитно-индуцированной прозрачности даётся обычно в терминах квантовой динамики трёхуровневого атома, взаимодействующего с двумя внешними лазерными полями. Одно из них (зондирующее) проходит через среду на частоте, близкой к частоте перехода между основным и возбуждённым состояниями атома, а частота второго (управляющего) поля находится в резонансе с частотой перехода между двумя возбуждёнными состояниями атома. Электромагнитная связь в системе возникает в результате взаимодействия управляющего поля с дипольным моментом перехода между возбуждёнными состояниями атома. В литературе рассмотрен ряд оптических аналогов явления электромагнитно-индуцированной прозрачности, например, в системах из двух связанных кварцевых тороидальных микрорезонаторов [288]. Обсуждение этих вопросов дано, например, в статьях [286–289].

5.2.4. Формула Фано и её предельные случаи. Как было показано в разделе 5.2.3, модель связанных осцилляторов успешно описывает явления резонанса и антирезонанса, характеризующиеся, соответственно, симметричным и асимметричным профилями спектральных пиков плекситонной системы, а также наличие глубокого провала в спектре поглощения, обусловленного эффектом индуцированной прозрачности. В некоторых известных

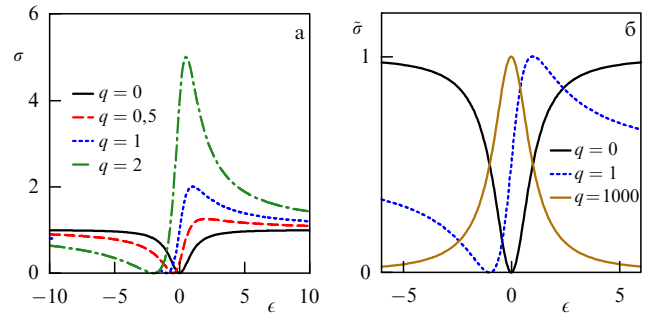


Рис. 13. Зависимость профиля сечения $\sigma(\epsilon) = (q + \epsilon)^2/(1 + \epsilon^2)$ резонанса Фано (61) от безразмерной энергии ϵ при различных значениях параметра q , определяющего асимметрию формы кривой $\sigma(\epsilon)$ (рис. 13а). Нормированные кривые, $\tilde{\sigma}(\epsilon) = \sigma(\epsilon)/(1 + q^2)$, приведены на рис. 13б. При $q = 0$ асимметрия контура сечения отсутствует. Резонанс Фано имеет максимум при $\epsilon = 1/q$ и минимум при $\epsilon = -q$. Случай $q \rightarrow \infty$ соответствует резонансу Брейта–Вигнера, при котором форма кривой $\sigma(\epsilon)$ становится симметричной и описывается контуром Лоренца.

работах (см., например, [285, 289, 290] и приведённые там ссылки) эти явления интерпретировались в терминах известной квантово-механической модели Фано [291]. Ниже мы обсудим вопрос об оправданности использования такого рода аналогий. При сопоставлении ряда результатов, полученных в оптике плекситонных наноструктур, с соответствующими результатами теории Фано и её частными случаями важно иметь в виду, что эта теория была первоначально разработана в атомной физике для описания процесса рассеяния электронов на атоме при наличии автоионизационного состояния. Результат для безразмерной величины $\sigma(\mathcal{E})$, описывающей форму кривой резонансного сечения, имеет вид [291]

$$\sigma(\mathcal{E}) = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2}, \quad \epsilon = \frac{2(\mathcal{E} - \mathcal{E}_r)}{\Gamma_r}. \quad (61)$$

Здесь $\mathcal{E}$ — энергия, $\mathcal{E}_r$ и Γ_r — энергия и ширина резонанса в полосе непрерывного спектра, а q — параметр, определяющий асимметрию профиля сечения в модели Фано.

Обсудим предельные случаи формулы Фано (рис. 13) для контура сечения $\sigma(\mathcal{E})$. При этом отметим, что для рассмотрения спектрального поведения сечения при больших значениях параметра q удобно также ввести нормированную величину сечения, $\tilde{\sigma}(\mathcal{E})$, с помощью формулы $\tilde{\sigma}(\mathcal{E}) = \sigma(\mathcal{E})/(1 + q^2)$. Как видно из рис. 13, степень асимметрии контура изменяется при варьировании параметра q . В случае $q = 0$ формула (61) описывает симметричный провал в сечении поглощения света, который иногда называется квазилоренцевским профилем (рис. 13а, б). Типичный асимметричный спектральный контур, возникающий при $q > 0$ и называемый профилем Фано, наглядным образом иллюстрируют представленные на рис. 13а кривые при значениях $q = 0,5, 1$ и 2 . При $|q| \gg 1$ асимметрия спектрального контура проявляется лишь в далёком от резонанса $\mathcal{E} = \mathcal{E}_r$ ($\epsilon = 0$) слабоинтенсивном крыле, а в окрестности резонанса он становится почти симметричным, что демонстрирует рис. 13б при $q = 1000$. Соответственно при $|q| \rightarrow \infty$ формула Фано (61) переходит в известную формулу [292] теории Брейта–Вигнера для резонансного

рассеяния,

$$\sigma(\mathcal{E}) \propto \frac{\Gamma_r/2}{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_r)^2 + \Gamma_r^2/4},$$

с симметричным относительно резонансного значения энергии $\mathcal{E}_r$ лоренцевским контуром с полной шириной по полувысоте Γ_r .

Несмотря на то что обсуждение имеющихся экспериментальных и теоретических результатов по оптике гибридных плекситонных систем нередко проводится в терминах модели Фано, её применимость для описания поведения спектров в каждом отдельном случае требует, вообще говоря, специального анализа. Причина состоит в том, что оригинальная теория Фано для автоионизации атома имеет дело со строго дискретным уровнем на фоне континуума [291]. В оптике плекситонных наноструктур точное количественное описание аналогичных интерференционных эффектов в рамках модели Фано могло бы быть достигнуто лишь в пределе бесконечно узкой экситонной полосы, $\gamma_{\text{ex}}/\gamma_{\text{pl}} \rightarrow 0$, соответствующей чисто дискретному состоянию в теории [291]. При распространении результатов теории Фано на плекситонные системы с двумя резонансами конечной ширины (плазмонным и экситонным) следует иметь в виду, что, хотя характерная ширина экситонного резонанса значительно меньше, чем у плазмонного ($\gamma_{\text{ex}} \ll \gamma_{\text{pl}}$), её необходимо учитывать при расчётах оптических спектров гибридных наночастиц, как это делается, например, в простой классической модели связанных осцилляторов и, тем более, в точных расчётах в рамках обобщённой теории Ми или на основе метода FDTD.

Тем не менее следует отметить, что с использованием классической модели связанных осцилляторов (см. выражение (55) в разделе 5.2.2) может быть получена приближённая аналитическая формула, которая для плекситонных систем является неким аналогом простой формулы Фано. Для вывода этой формулы в модели связанных осцилляторов, на один из которых действует вынуждающая сила с частотой ω и амплитудой F , следует положить ширину экситонного резонанса равной нулю, $\gamma_{\text{ex}} = 0$. В качестве полосы непрерывного спектра рассматривается пик плазмонного резонанса с частотой максимума ω_{pl} и достаточно большой шириной γ_{pl} . Тогда результат для квадрата модуля соответствующей амплитуды вынужденных колебаний, $|c_{\text{pl}}(\omega)|^2$, имеет вид

$$|c_{\text{pl}}(\omega)|^2 = \frac{|F/m|^2}{(\omega_{\text{pl}}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{\text{pl}}^2 \omega^2} \frac{(q + \epsilon(\omega))^2}{1 + \epsilon^2(\omega)}, \quad (62)$$

где эффективный параметр $\epsilon(\omega)$ выражается как

$$\epsilon(\omega) = \left(\omega^2 - \omega_{\text{ex}}^2 + \frac{\Omega^4(\omega_{\text{pl}}^2 - \omega_{\text{ex}}^2)}{(\omega_{\text{pl}}^2 - \omega_{\text{ex}}^2)^2 + \gamma_{\text{pl}}^2 \omega_{\text{ex}}^2} \right) \times \frac{(\omega_{\text{pl}}^2 - \omega_{\text{ex}}^2)^2 + \gamma_{\text{pl}}^2 \omega_{\text{ex}}^2}{\gamma_{\text{pl}} \omega_{\text{ex}} \Omega^4}, \quad (63)$$

а параметр асимметрии Фано может быть представлен следующим образом:

$$q = \frac{\omega_{\text{ex}}^2 - \omega_{\text{pl}}^2}{\gamma_{\text{pl}} \omega_{\text{ex}}}. \quad (64)$$

Видно, что прямой аналогии между приведёнными выше приближёнными выражениями модели связанных осцилляторов и простой формулой Фано (61) в общем случае не имеется. В частности, в формулы (63) и (64) для параметров $\epsilon(\omega)$ и q явным образом входят частоты как экситонного, ω_{ex} , так и плазмонного, ω_{pl} , резонансов. Несмотря на то что характерная ширина экситонного резонанса значительно меньше, чем у плазмонного ($\gamma_{\text{ex}} \ll \gamma_{\text{pl}}$), в большинстве случаев её следует учитывать для корректного воспроизведения экспериментальных данных. Однако в отдельных случаях приближённые выражения (62)–(64) дают результаты, которые в определённой мере допускают трактовку на основе простой формулы Фано. Это касается, в частности, ситуации, в которой узкий экситонный пик расположен вдали от пика плазмонного резонанса на его крыле. Подтверждением этого служит сравнение результатов по асимметричному профилю, изображённому на рис. 11б (чёрная кривая в окрестности правого пика, рассчитанная в рамках модели связанных осцилляторов), с асимметричным профилем Фано (рис. 13а при $q = 1$ и $q = 2$). Другим примером является провал в спектре поглощения света, показанный на рис. 11г, который возникает при выполнении условия $\omega_{\text{ex}} \approx \omega_{\text{pl}}$ и соответствует провалу контура Фано при $q = 0$ (рис. 13а, б).

5.3. Модели эффективного гамильтониана

5.3.1. Простейшая двухуровневая модель. Для прояснения механизма формирования оптических спектров, обусловленных связью экситонов Френкеля с локализованными поверхностными плазмонами, можно также использовать подход, основанный на соответствующем выборе эффективного гамильтониана системы металл/J-агрегат. В простейшем случае, когда одна плазмонная мода взаимодействует с одной экситонной модой, эффективный гамильтониан, описывающий эффекты плекситонной связи в этой системе, имеет вид

$$H = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{\text{pl}} & V \\ V^* & \mathcal{E}_{\text{ex}} \end{pmatrix}. \quad (65)$$

Здесь $\mathcal{E}_{\text{pl}} = \hbar\omega_{\text{pl}}$ — энергия плазмонного резонанса, т.е. положение максимума пика в спектре фотопоглощения металлического ядра частицы; $\mathcal{E}_{\text{ex}} = \hbar\omega_{\text{ex}}$ — энергия экситона, т.е. положение максимума пика поглощения J-агрегата красителя в формуле (20); V — энергия плекситонной связи. Собственные значения гамильтониана (65), определяющие энергии гибридных мод плекситонной системы, даются формулой

$$\mathcal{E}_{\pm} = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{\text{pl}} + \mathcal{E}_{\text{ex}}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\mathcal{E}_{\text{pl}} - \mathcal{E}_{\text{ex}})^2 + 4|V|^2}. \quad (66)$$

Формула (66) аналогична известной формуле (90.9) в [292], возникающей при расчёте электронных термов двухатомной молекулы в окрестности точки их квазипересечения при наличии взаимодействия между диабатическими кривыми потенциальной энергии. Если пик экситонного поглощения находится в резонансе с максимумом пика плазмонной подсистемы, $\mathcal{E}_{\text{pl}} = \mathcal{E}_{\text{ex}}$, то из (66) следует выражение для энергии расщепления гибридных мод

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{+} - \mathcal{E}_{-} = 2|V|, \quad (67)$$

или, другими словами, для величины константы $V \equiv \hbar g$ ближнепольной плекситонной связи в композитных наночастицах в отсутствие потерь. Величина этой константы, g , таким образом, может быть найдена с использова-

нием результатов измерений энергии расщепления $\Delta\mathcal{E}$ спектральных пиков плекситонных резонансов.

Следуя известным работам [108–110, 129] по экситон-плазмон-поляритонной связи в резонаторах, величина $\Delta\mathcal{E}$ в формуле (67) часто интерпретируется в терминах энергии расщепления Раби, $\Delta\mathcal{E} = \hbar\Omega_R = 2\hbar|g|$. Однако определённая таким образом величина Ω_R , выраженная через константу g , отражает масштаб связи между плазмонной и экситонной подсистемами, при этом она не зависит от напряжённости внешнего поля, а связана с вакуумными флуктуациями поля и соответствует так называемой вакуумной частоте Раби [141]. Тем самым физический смысл величины Ω_R для плекситонных систем отличается от стандартного определения частоты Раби, $\Omega_R = 2|\mathbf{d}_{fi}\mathbf{E}|/\hbar$, записанной для случая взаимодействия внешнего резонансного поля излучения с двухуровневым атомом ($\mathbf{d}_{fi}$ — матричный элемент дипольного момента перехода $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$).

5.3.2. Учёт затухания в плекситонной системе. В представленное в разделе 5.3.1 теоретическое рассмотрение можно включить потери, связанные с плазмонным, γ_{pl} , и экситонным, γ_{ex} , затуханием. Для этого следует представить энергии плазмонной и экситонной подсистем как комплексные величины, $\mathcal{E}_{pl} \rightarrow \mathcal{E}_{pl} - i\hbar\gamma_{pl}/2$ и $\mathcal{E}_{ex} \rightarrow \mathcal{E}_{ex} - i\hbar\gamma_{ex}/2$ соответственно. Использование модели связанных осцилляторов приводит при этом к известной формуле

$$\mathcal{E}_{\pm} = \hbar\omega_{\pm} = \frac{\hbar}{2} \left[\omega_{pl} + \omega_{ex} - i \left(\frac{\gamma_{pl}}{2} + \frac{\gamma_{ex}}{2} \right) \right] \pm \frac{\hbar}{2} \sqrt{4|g|^2 + \left[\delta + i \left(\frac{\gamma_{pl}}{2} - \frac{\gamma_{ex}}{2} \right) \right]^2}, \quad (68)$$

используемой во многих работах по плекситонной связи (см. [153, 293] и приведённые там ссылки). Здесь $g = V/\hbar$ — введённая выше константа связи плазмона и экситона, ω_{pl} и ω_{ex} — угловые частоты плазмонного и экситонного возбуждений, $\delta = \omega_{pl} - \omega_{ex}$ — их расстройка. Это же выражение получается для комплексных собственных значений гамильтониана

$$\mathcal{H} = \hbar \begin{pmatrix} \omega_{pl} - \frac{i\gamma_{pl}}{2} & g \\ g^* & \omega_{ex} - \frac{i\gamma_{ex}}{2} \end{pmatrix}. \quad (69)$$

Формула (68) находится в соответствии с квантово-оптической моделью Джейнса–Каммингса [294]. Действительные части собственных частот определяются выражениями [295]

$$\begin{aligned} \text{Re}\{\omega_{\pm}\} &= \frac{\omega_{pl} + \omega_{ex}}{2} \pm \\ &\pm \frac{1}{2} \left[(\gamma_{pl} - \gamma_{ex})^2 \delta^2 + \left(4|g|^2 + \delta^2 - \frac{(\gamma_{pl} - \gamma_{ex})^2}{4} \right)^2 \right]^{1/4} \times \\ &\times \cos \left[\frac{1}{2} \arctan \left(\frac{4(\gamma_{pl} - \gamma_{ex})\delta}{16g^2 + 4\delta^2 - (\gamma_{pl} - \gamma_{ex})^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (70)$$

В частном случае нулевой расстройки, когда $\delta = 0$ и $\omega_{pl} = \omega_{ex}$, имеем [296]

$$\Delta\omega = \text{Re}\{\omega_{+} - \omega_{-}\} = 2\text{Re} \left\{ \sqrt{|g|^2 - \frac{(\gamma_{pl} - \gamma_{ex})^2}{16}} \right\}. \quad (71)$$

Соответственно гибридные моды плекситонной системы (верхняя, $\mathcal{E}_{+}$, и нижняя, $\mathcal{E}_{-}$, ветви) имеют следующие значения комплексной энергии:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\pm} &= \mathcal{E}_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{4|V|^2 - \frac{\hbar^2}{4} (\gamma_{pl} - \gamma_{ex})^2} - i \frac{\hbar}{4} (\gamma_{pl} + \gamma_{ex}), \\ \mathcal{E}_0 &\equiv \mathcal{E}_{pl} = \mathcal{E}_{ex}. \end{aligned} \quad (72)$$

Возникновение режима сильной связи можно определить по положительному значению энергии расщепления гибридных мод (+) и (–). Согласно (71) и (72), это соответствует выполнению условия

$$2|g| > \frac{|\gamma_{pl} - \gamma_{ex}|}{2}. \quad (73)$$

В такой ситуации в оптических спектрах появляются коротковолновый (+) и длинноволновый (–) резонансные пики. В соответствии с формулой (71), при малых потерях в системе величина расщепления достигает значения $\Delta\omega = 2|g|$, поэтому масштаб константы g плекситонной связи часто обсуждают в терминах $\Delta\omega$. Напротив, если значение g недостаточно большое, то разделение гибридных мод (+) и (–) не происходит, и обсуждение масштаба величины g в терминах расщепления $\Delta\omega$ не имеет смысла.

5.3.3. Многоуровневые модели плекситонной связи. Широкий круг задач оптики плекситонных наносистем требует использования моделей многих связанных осцилляторов, которые эквивалентны моделям многоуровневого эффективного гамильтониана. К ним, в частности, относятся задачи о взаимодействии френкелевского экситона с несколькими мультипольными (дипольными, квадрупольными, октупольными и т.д.) плазмонами в системах Ag/J-агрегат [89] и Au/J-агрегат [118]. Другой пример — сильная плекситонная связь в наноструктуре Ag/J-агрегат/WS₂ между экситонами в монослое WS₂, экситонами в J-агрегатном слое и локализованными поверхностными плазмонами серебряной нанопризмы [108]. Математическое описание этой задачи проведено с помощью модели трёх связанных осцилляторов. Ещё одним примером является задача о сильной связи квазивыврожденных френкелевских экситонных мод во внешней органической оболочке красителя с множеством плазмонных мод в плекситонных димерах, состоящих из пары наночастиц с серебряным ядром в виде наносферы или нанодиска, покрытых слоем J-агрегата [297–299]. В результате сильной плекситонной связи в таких системах [299] возникает репликация спектральных полос, которая заключается в появлении удвоенного числа плазмон-экситонных спектральных полос (по сравнению со случаем чисто плазмонного димера) и узких пиков, связанных с резонансами J-агрегатной оболочки. Это явление было описано в [299] с помощью метода FDTD и интерпретировано в рамках модели многих связанных осцилляторов и эквивалентного ей метода многоуровневого эффективного гамильтониана.

5.4. Режимы плазмон-экситонной связи

При взаимодействии плазмонов с экситонами возможны различные режимы плекситонной связи, которые приводят к качественно различному поведению оптических спектров композитных наносистем, содержащих метал-

лическую и экситонную компоненты. Эффективность плекситонной связи сильно влияет на абсорбционные и излучательные свойства металлоорганических наносистем [293, 300]. Реализация того или иного типа связи зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются: 1) разница невозмущённых частот $\delta \equiv \Delta\omega_{\text{pl-ex}} = \omega_{\text{pl}} - \omega_{\text{ex}}$ плазмона и экситона; 2) эффективная сила f экситонного осциллятора на переходе в J-полосе красителя; 3) ширины плазмонного, γ_{pl} , и экситонного, γ_{ex} , резонансов; 4) размеры плазмонной и экситонной подсистем. Классификация режимов плекситонной связи была дана в ряде работ (см. [67, 301–303] и приведённые там ссылки). В большинстве из них обычно выделяют режимы слабой, сильной и ультрасильной связи.

5.4.1. Слабая плекситонная связь. Естественно считать, что по своему физическому смыслу условие реализации слабой плекситонной связи должно быть противоположно условию сильной связи. Тогда с помощью уравнения (73) в случае совпадения резонансных частот, $\omega_{\text{pl}} = \omega_{\text{ex}}$, получаем

$$|g| \ll \frac{|\gamma_{\text{pl}} - \gamma_{\text{ex}}|}{4}. \quad (74)$$

Иногда это условие формулируют таким образом, что в режиме слабой связи константа g меньше одной из постоянных затухания, $|g| \ll \gamma_{\text{pl}}/4$ или $|g| \ll \gamma_{\text{ex}}/4$. Тогда взаимодействие $V = \hbar g$ между подсистемами приводит к относительно слабому возмущению рассматриваемой плазмонной моды и состояния экситона. При этом происходят небольшие сдвиги положений соответствующих резонансных спектральных пиков относительно невозмущённых частот плазмона, ω_{pl} , и экситона, ω_{ex} . В этом случае спектр композитной плекситонной наночастицы близок к суперпозиции спектров её металлической и J-агрегатной подсистем. Слабая связь плазмонов с органической или неорганической (молекулярной или экситонной) компонентой наноструктуры приводит к таким известным физическим явлениям, как поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние света (SERS [75, 304–306]), плазмонно-индуцированное фотопоглощение [307] и флуоресценция [308, 309], а также тушение флуоресценции [310].

5.4.2. Сильная плекситонная связь. Весьма привлекательным для приложений оказывается режим сильной плекситонной связи. Он реализуется, когда энергия ближнепольной связи плазмона и экситона превышает среднюю энергию диссипации в системе, и образуются новые гибридные плекситонные состояния составной системы с физическими свойствами, которыми не обладают ни её плазмонная, ни экситонная компоненты [311, 312]. В энергетическом (частотном) представлении такая ситуация может быть описана как расщепление невозмущённых дисперсионных кривых плазмона и экситона с образованием новых гибридных состояний композитной системы. Квантовый аналог этого явления состоит в расщеплении адиабатических кривых потенциальной энергии двухатомной молекулы в окрестности точки пересечения адиабатических кривых [292]. Во временном представлении образование гибридных мод в режиме сильной связи проявляется как когерентный обмен энергией между экситонной и плазмонной подсистемами [129, 313]. Анализ такого рода эффектов прово-

дился, в частности, для композитных нанорешёток металл/J-агрегат [129] и для квантовых точек в зазоре металлических димеров [313]. Тем не менее в большинстве экспериментальных работ по оптике плекситонных наночастиц не исследовалась временная динамика, а изучались лишь разнообразные спектральные проявления плекситонных эффектов в режиме сильной связи.

Строгое условие возникновения сильной связи несколько зависит от контекста и той или иной области физики. В разных работах [93, 114, 122, 301, 314] это условие записывается в различном виде. Наиболее существенными с физической точки зрения представляются следующие два условия [114, 138]:

$$|g| > \frac{|\gamma_{\text{pl}} - \gamma_{\text{ex}}|}{4}, \quad |g|^2 > \frac{\gamma_{\text{pl}}^2 + \gamma_{\text{ex}}^2}{8}. \quad (75)$$

Первое из них означает, что режим сильной связи реализуется, когда величина, определяемая выражением (71), $\Delta\omega = 2[|g|^2 - (\gamma_{\text{pl}} - \gamma_{\text{ex}})^2/16]^{1/2}$, является действительной. Однако термин "сильная связь" нередко формулируется чисто эмпирическим образом: система находится в режиме сильной связи всякий раз, когда расщепление Раби наблюдается экспериментально [141]. Как отмечалось в [315], для экспериментального наблюдения режима сильной связи требуется выполнение более строгого условия: минимальное расстояние между верхней и нижней энергетическими ветвями должно быть больше, чем средняя ширина плазмонного и экситонного резонансов:

$$\Delta\mathcal{E} = \text{Re}\{\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-\} > \hbar \frac{\gamma_{\text{pl}} + \gamma_{\text{ex}}}{2}.$$

Оба указанных критерия сильной связи проиллюстрированы на рис. 14, на котором приведены резуль-

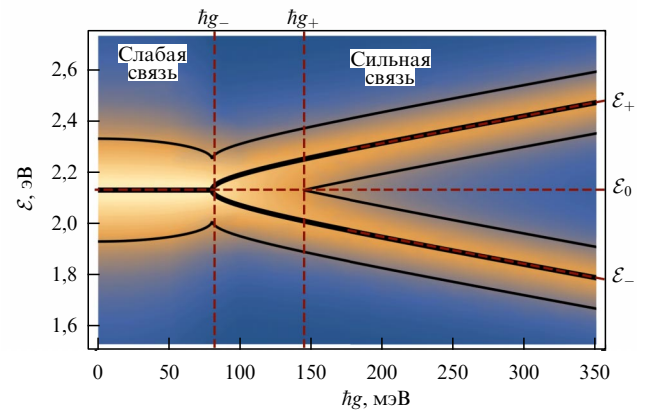


Рис. 14. Схематическое изображение гибридных мод, демонстрирующее переход от режима слабой связи к сильной в плекситонной системе с изменением величины энергии связи $V = \hbar g$. Расчёты проведены с использованием формулы (72) для комплексной энергии $\mathcal{E}$ при $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_{\text{pl}} = \mathcal{E}_{\text{ex}}$ с учётом полных ширин (FWHM) плазмонного $\hbar\gamma_{\text{pl}}$ и экситонного $\hbar\gamma_{\text{ex}}$ резонансов. Жирные чёрные кривые показывают положения максимумов в энергетическом спектре системы. Расщеплённые верхняя и нижняя плекситонные ветви соответствуют значениям $\mathcal{E}_+$ и $\mathcal{E}_-$ в формуле (72). Вертикальные штриховые линии указывают значения энергии связи, отвечающие строгому математическому, $g > g_- = (\gamma_{\text{pl}} - \gamma_{\text{ex}})/4$, и полуэмпирическому, $g > g_+ = [(\gamma_{\text{pl}}^2 + \gamma_{\text{ex}}^2)/8]^{1/2}$, критериям возникновения в системе режима сильной связи. В расчётах выбраны следующие параметры: $\mathcal{E}_0 = 2,13$ эВ, $\hbar\gamma_{\text{pl}} = 400$ мэВ, $\hbar\gamma_{\text{ex}} = 80$ мэВ.

таты расчётов по формуле (72) для энергий $\mathcal{E}_+$ и $\mathcal{E}_-$ гибридных мод плекситонной системы в зависимости от величины энергии связи $V = \hbar g$. Видно, что при условии $\hbar g < \hbar g_- = \hbar|\gamma_{\text{pl}} - \gamma_{\text{ex}}|/4$ расщепление мод отсутствует, и влияние плекситонной связи проявляется лишь в небольшом изменении ширины единственного спектрального пика. С увеличением энергии взаимодействия при $\hbar g = \hbar g_-$ происходит расщепление плекситонных ветвей (+) и (–). Однако, как следует из рис. 14, эти ветви становятся хорошо различимыми при более высоких значениях $\hbar g$, заведомо удовлетворяющих сформулированному выше полумпирическому критерию

$$\hbar g \gtrsim \hbar g_+ = \hbar \sqrt{\frac{\gamma_{\text{pl}}^2 + \gamma_{\text{ex}}^2}{8}}.$$

Возникновение провала в спектрах плекситонных частиц, который непосредственно связан с расщеплением гибридных мод (+) и (–) при увеличении константы g , происходит в режиме сильной связи согласно математическому критерию $|g| > |\gamma_{\text{pl}} - \gamma_{\text{ex}}|/4$. Более того, в нескольких экспериментальных работах [91, 92, 318] продемонстрировано, что уменьшение эффективности плекситонной связи сначала приводит к уменьшению глубины провала, а затем к его полному исчезновению. Это подтверждается и численными расчётами в рамках обобщённой теории Ми. Так, например, в работах [116, 119] эффективность ближнепольной связи между металлическим ядром и внешней J-агрегатной оболочкой в трёхслойных металлоорганических наночастицах уменьшалась за счёт увеличения толщины ℓ_s промежуточного диэлектрического слоя. В этом контексте следует подчеркнуть, что явление индуцированной прозрачности в плекситонных наночастицах, которое в полной мере соответствует явлению провала в спектрах поглощения света, определённо происходит, таким образом, в режиме сильной связи. Во избежание недоразумений отметим, что явление электромагнитно-индуцированной прозрачности (ЕИТ), как уже отмечалось в разделе 5.2.3, имеет другое физическое происхождение. Поэтому то обстоятельство, что явление ЕИТ относится к режиму слабой связи (см, например, [289]), не противоречит трактовке индуцированной прозрачности (ИТ) плекситонных частиц как проявления режима сильной связи.

5.4.3. Ультрасильная плекситонная связь. В случае сильной плекситонной связи нередко выделяют режим ультрасильной связи, который характеризуется ещё большей величиной константы взаимодействия g плазмона с экситоном в условиях совпадения частот плазмонного и экситонного резонансов, $\omega_0 = \omega_{\text{ex}} = \omega_{\text{pl}}$. В режиме ультрасильной связи константа g достигает значений больше или порядка одной десятой резонансной частоты осцилляторов, ω_0 . Следовательно, частоты гибридных мод плекситонной системы, ω_+ и ω_- , существенно отличаются от собственных частот подсистем, ω_0 . В такой ситуации при описании взаимодействия гибридной системы с падающим светом с частотой ω из того же спектрального диапазона, что и исходные собственные частоты ω_0 , помимо стандартного резонансного вклада в поляризуемость композитной системы, $\alpha_R \propto (\mathcal{E}_\pm - \hbar\omega)^{-1}$, следует дополнительно учитывать и нерезонансный вклад, $\alpha_{\text{NR}} \propto (\mathcal{E}_\pm + \hbar\omega)^{-1}$, который обычно полагается пренебрежимо малым по сравнению с резонансным. Последо-

вательный способ учёта обоих вкладов в поляризуемость изложен в монографии [249] (см. формулу (3.2.23) и её вывод).

Реализация такого режима в гибридных металлоорганических плекситонных наносистемах была отмечена в ряде статей [69, 91, 316–319]. Строгий аналитический критерий, определяющий возникновение режима ультрасильной плекситонной связи, насколько авторам известно, на настоящий момент не установлен. Тем не менее в указанных выше работах было показано, что этот режим достигается, когда константа g составляет 7–10 % от частоты ω_0 . В такой ситуации величина расщепления спектральных пиков гибридных мод по шкале частот, называемая частотой Раби, Ω_R , превышает приблизительно 15–20 % от частоты ω_0 . Определённое представление об эффективности плазмон-экситонного взаимодействия в композитных металлоорганических наносистемах различного состава и формы может быть получено из табл. 3, в которой приведены значения энергии расщепления спектральных пиков, $\Delta\mathcal{E} = \hbar\Omega_R = 2\hbar|g|$, в режимах сильной и ультрасильной связи.

6. Спектры поглощения, рассеяния и экстинкции двухслойных металлоорганических наносфер "ядро – оболочка"

6.1. Ближнепольная связь френкелевского экситона с дипольными и мультипольными плазмонами

Имеется большая группа работ по синтезу, изучению структуры и исследованию спектральных характеристик гибридных наночастиц различной формы и размеров, состоящих из металлического ядра и внешней оболочки упорядоченных молекулярных J-агрегатов красителей. К ним, в частности, относятся работы по двухслойным металлоорганическим наночастицам сферической формы [63, 65–67, 81, 89, 117–119, 126, 174, 320–326]. Известна также серия экспериментальных и теоретических работ по композитным наночастицам с металлическим ядром и J-агрегатной оболочкой сфероидальной [122, 327], стержнеобразной [68, 115, 125, 133, 134, 153, 315] и гантелеобразной [94] формы, а также по композитным наночастицам в форме дисков [131, 183, 318], треугольных призм [91–93, 328, 329] и звёзд [95, 127, 128, 329]. Большинство экспериментов было выполнено для частиц с золотым или серебряным ядром, покрытым одним из цианиновых красителей, способных агрегировать на поверхности металлического ядра. Указанные работы позволяют составить достаточно полное представление о характере и основных закономерностях в спектрах поглощения и рассеяния света наночастицами Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат в различных режимах ближнепольной связи экситонов Френкеля с локализованными поверхностными плазмон-поляритонами при различных значениях оптических констант металлического ядра и J-агрегатной оболочки, размерах и форме гибридных наночастиц.

Здесь важно отметить, что хотя форма гибридных частиц оказывает существенное влияние на поведение их спектров поглощения, рассеяния и люминесценции, многие важные закономерности могут быть продемонстрированы уже на примере наносфер. Обсудим сначала характер спектров экстинкции наносфер металл/J-агре-

Таблица 3. Энергии расщепления $\Delta\mathcal{E} = \text{Re}\{\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-\}$ гибридных мод ряда композитных наноструктур, определяющие в соответствии с (71) характерные значения константы плекситонной связи $g \approx \Delta\mathcal{E}/(2\hbar)$. Во многих статьях по плекситонной тематике при обсуждении режимов сильной и ультрасильной связи величина $\Delta\mathcal{E}$ называется энергией расщепления Раби $\hbar\Omega_R$

$\Delta\mathcal{E}$, мэВ	Форма	Состав	Литература
155	Массив наностержней	Au/Dye(CAS RN 27268-50-4)	Wurtz et al., 2007 [115]
180	Агрегаты красителя на серебряной плёнке	Ag/TDBC	Bellessa et al., 2004 [96]
187	Правозакрученный димер из наностержней	Ag/TDBC	Zhu et al., 2021 [332]
199	Правозакрученный наностержень	Сплав-AgAu/TDBC	Cheng et al., 2023 [335]
202	Левозакрученный димер из наностержней	Ag/TDBC	Zhu et al., 2021 [332]
205	Левозакрученный наностержень	Сплав-AgAu/TDBC	Cheng et al., 2023 [335]
207	Нанопризма	Ag/PIC	DeLacy et al., 2015 [92]
214	Наностержень	Au/Ag/TDBC	Wu et al., 2021 [315]
260	Нанозвёзды	Au/JC1(CAS RN 3520-43-2)	Melnikau et al., 2013 [127]
265	Наностержни	Au/JC1(CAS RN 3520-43-2)	Melnikau et al., 2016 [153]
350	Нанодиск	Ag/TDBC	Balci et al., 2019 [318]
377	Нанокубы	Au/PIC	Song et al., 2019 [70]
400	Нанопризма	Ag/TDBC	Balci et al., 2013 [91]
412	Серебряная плёнка с нанотверстиями	Ag/H ₄ TPPS	Salomon et al., 2013 [90]
450	Массив нанодисков	Ag/TDBC	Bellessa et al., 2009 [87]
550	Нанодиск	Ag/Heptamethine	Todisco et al., 2018 [69]
700	Молекулы красителя в низкодобротном резонаторе	Ag/PMMA/Spiropyran	Schwartz et al., 2011 [319]

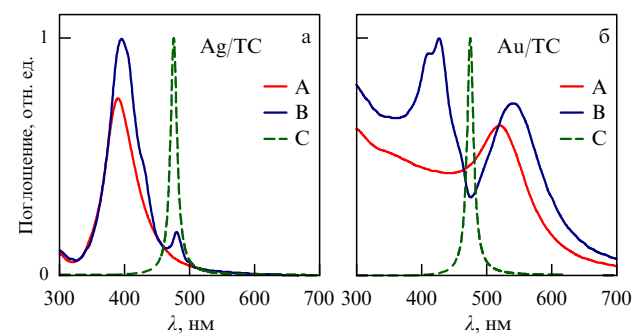


Рис. 15. Экспериментальные данные [174] по спектрам поглощения света гибридными сферическими наночастицами Ag/TC (а) и Au/TC (б), состоящими из металлического ядра (Ag или Au) и тонкого J-агрегатного слоя красителя ТС, в зависимости от длины световой волны в вакууме (синие кривые, В). Красные кривые (А) на рис. (а) и (б) демонстрируют соответствующие результаты по спектрам поглощения света серебряными и золотыми ядрами этих частиц. Зелёные штриховые кривые (С) описывают пик J-полосы поглощения агрегата красителя ТС. Радиус ядра $r = 5$ нм, частицы находились в водном растворе.

гат малого радиуса в водном растворе. Соответствующие экспериментальные данные [174] для серебряных и золотых частиц, покрытых J-агрегатом цианинового красителя ТС, с малым радиусом ядра $r_1 = 5$ нм и толщиной оболочки $l_f = 1$ нм приведены на рис. 15.

В обоих случаях характер спектров поглощения определяется эффектами взаимодействия экситонов Френкеля во внешней оболочке с плазмонами, локализованными в металлическом ядре. Тем не менее поведение этих спектров оказывается качественно различным для частиц Ag/TC и Au/TC, отражая два различных режима, слабой и

сильной, плекситонной связи. Для частиц Ag/TC спектр поглощения плекситонной системы близок к суперпозиции спектров плазмонного резонанса и экситонной J-полосы молекулярного агрегата, т.е. в процессе взаимодействия со светом реализуется режим слабой плекситонной связи. Причиной этого является то, что положения максимумов невозмущённых пиков плазмонного ($\lambda_{pl}^{(Ag)} = 384$ нм) и экситонного ($\lambda_{ex} = 475$ нм) резонансов расположены достаточно далеко друг от друга по шкале длин волн (см. рис. 8). Другая ситуация имеет место для частиц Au/TC. Здесь в окрестности резонансной частоты J-полосы агрегата красителя возникает ярко выраженный провал в спектре поглощения композитной частицы. Это можно рассматривать как характерное проявление режима сильной плекситонной связи. Такой режим связи возникает вследствие того, что резонансные частоты невозмущённых плазмонной ($\lambda_{pl}^{(Au)} = 525$ нм) и экситонной подсистем в случае Au/TC расположены существенно ближе друг к другу ($|\Delta\lambda| = 50$ нм), чем в случае Ag/TC ($|\Delta\lambda| = 91$ нм). Наличие пика или провала в окрестности частот, соответствующих J-полосе поглощения агрегата ТС, интерпретируется [63] как следствие, соответственно, конструктивной и деструктивной интерференции вкладов плазмонных и экситонных подсистем в результирующий спектр гибридной частицы. В силу малого полного размера наносфер Ag/TC и Au/TC в экспериментах [174] поведение рассматриваемых спектров практически полностью определяется ближнепольной связью экситона Френкеля с электродипольным плазмоном, а роль мультиполей более высокого порядка ($n > 1$) незначительна.

Проведённые в работах [89, 118] расчёты для двухслойных наносфер Ag/TC и Au/TDBC показали, что ситуация радикально изменяется при значительном увеличении полного размера частиц. Роль ближнепольной

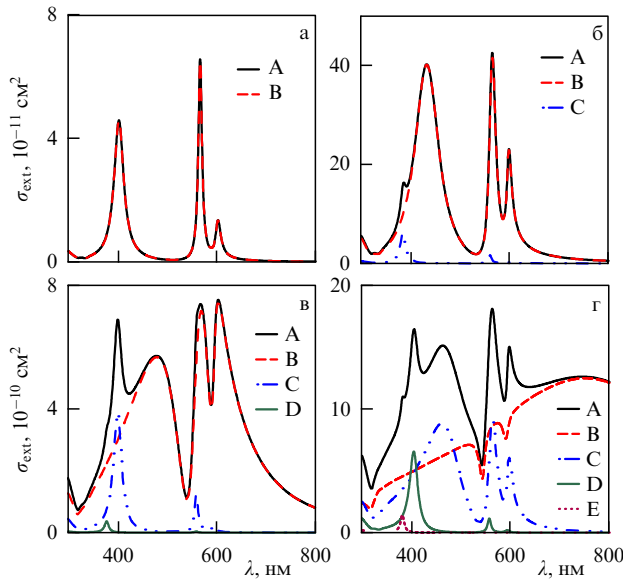


Рис. 16. Спектральные зависимости сечений экстинкции света σ_{ext} двухслойными наносферами, состоящими из серебряного ядра и внешней J-агрегатной оболочки красителя TDBC. Расчёты выполнены в рамках обобщённой теории Ми [148] для четырёх наборов внутреннего и внешнего радиусов частицы: $r_1 = 12$ нм, $r_2 = 20$ нм (а); $r_1 = 32$ нм, $r_2 = 40$ нм (б); $r_1 = 52$ нм, $r_2 = 60$ нм (в); $r_1 = 92$ нм, $r_2 = 100$ нм (г). Красная, синяя, зелёная и малиновая кривые показывают соответственно вклады дипольного ($n = 1$, B), квадрупольного ($n = 2$, C), октупольного ($n = 3$, D) и гексадекапольного ($n = 4$, E) членов в общей формуле (26) мультипольного разложения. Сплошная чёрная кривая (A) — их сумма.

связи френкелевского экситона не только с дипольным, но и с мультипольными плазмонами более высокого порядка $n > 1$ (особенно с квадрупольным и октупольным) в формировании оптических спектров гибридных плекситонных наночастиц становится при этом весьма существенной. Продемонстрируем этот эффект, используя расчёты спектров экстинкции света гибридными частицами Ag/TDBC в рамках теории Ми (рис. 16). Толщина экситонной оболочки выбрана достаточно большой, $l_f = 8$ нм, для того чтобы были достаточно веские основания предполагать оправданность использования скалярной "изотропной" модели (20) для описания диэлектрической функции, $\epsilon_j(\omega)$, экситонной J-агрегатной оболочки частицы. В расчётах использовались следующие параметры J-агрегата TDBC: $\hbar\omega_{\text{ex}} = 2,12$ эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 585$ нм), $\gamma_{\text{ex}} = 48$ мэВ, $f_j = 0,44$ и $\epsilon_j^\infty = 2,3$ [99]. Следуя работам [89, 251, 299], диэлектрическая функция металлического ядра рассчитывалась с учётом размерного эффекта (см. раздел 2 и формулу (9)). Для радиуса серебряного ядра были выбраны значения $r_1 = 12, 32, 52$ и 92 нм.

Формирование спектра поглощения света частицей Ag/TDBC с малым радиусом практически полностью определяется взаимодействием френкелевского экситона с электродипольным плазмоном, $n = 1$. Это показано на рис. 16а для частицы с внешним радиусом $r_2 = 20$ нм. В соответствии с аналитической моделью (см. раздел 5.1) при изотропной ориентации молекулярных агрегатов в органической оболочке в спектре экстинкции образуются три ярко выраженных максимума. Левый плекситонный пик появляется на длине волны $\lambda = 402$ нм вблизи положения дипольного плазмонного резонанса непокрытого серебряного ядра, $\lambda_{\text{pl}} = 389$ нм, и оказывается сдвинутым

относительно него в сторону длинных волн на $\Delta\lambda = 13$ нм. В окрестности частоты экситонного перехода J-агрегата TDBC ($\lambda_{\text{ex}} = 585$ нм) в сечении появляются два расщеплённых плекситонных пика с максимумами при $\lambda = 566$ нм и 603 нм, которые сильно отличаются друг от друга по интенсивности,

$$\frac{\sigma_{\text{ext}}^{(\text{left})}}{\sigma_{\text{ext}}^{(\text{right})}} = 4,86.$$

При увеличении внешнего радиуса частицы до значения $r_2 = 40$ нм (рис. 16б) возникает небольшой вклад в экстинкцию от квадрупольного члена (синяя кривая), который приводит к появлению слабого пика в полном сечении, σ_{ext} (чёрная кривая), в области $350 \lesssim \lambda \lesssim 400$ нм. Плекситонный эффект проявляется в виде глубокого провала (при $\lambda = 586$ нм) между двумя пиками разной интенсивности,

$$\frac{\sigma_{\text{ext}}^{(\text{left})}}{\sigma_{\text{ext}}^{(\text{right})}} = 1,84,$$

вблизи положения максимума J-полосы TDBC, $\lambda_{\text{ex}} = 588$ нм. Дальнейшее увеличение внешнего радиуса до значения $r_2 = 60$ нм приводит в диапазоне $350 \lesssim \lambda \lesssim 450$ нм к весьма существенной модификации спектра экстинкции в результате влияния квадрупольного члена (рис. 16в). Здесь, по сравнению с предыдущим случаем (рис. 16б), в спектре экстинкции происходит выравнивание интенсивности среднего и правого дипольных плекситонных пиков, а относительная глубина провала между левым и средним дипольными пиками уменьшается. Дополнительно к этому в окрестности $\lambda = 380$ нм становится заметным вклад октупольного члена (зелёная кривая), который, однако, не приводит к значительному изменению поведения полного сечения экстинкции.

Радикальное изменение характера спектра плекситонной частицы Ag/TDBC происходит при больших значениях $r_2 = 100$ нм (рис. 16г). В первую очередь здесь обращает на себя внимание увеличение общего количества (шесть) спектральных пиков из-за возрастания вклада в сечение квадрупольного и октупольного резонансов. При этом положение пика, обусловленного взаимодействием экситона с дипольным плазмоном, сильно сдвигается в длинноволновую область и составляет $\lambda_{\text{max}} = 751$ нм. Значения сечения в этой области ($\lambda \gtrsim 650$ нм) могут быть неплохо воспроизведены с учётом лишь дипольного члена в разложении Ми. Напротив, поведение спектра в области $\lambda \lesssim 650$ нм главным образом определяется именно вкладом мультипольных резонансов.

6.2. Анализ роли размерных явлений

Приведём основные результаты относительно влияния размерных эффектов на оптические свойства металлических наночастиц, покрытых тонким слоем молекулярного агрегата красителя. Конкретное проявление этих эффектов определяется несколькими факторами. Ранее в разделе 2 уже была продемонстрирована необходимость учёта размерного эффекта для описания диэлектрической функции ядра благородного металла гибридной наночастицы, связанного с рассеянием свободных электронов на поверхности раздела металл/J-агрегат. Было показано, что он проявляется особенно сильно, если размер частицы

значительно меньше длины свободного пробега электронов, l_∞ , в объёмных серебряных или золотых образцах. Дополнительно к этому, как следует из формул квазистатического приближения (33) и (36), дипольная поляризуемость α гибридной частицы, а следовательно, и сечения поглощения, σ_{abs} , и рассеяния, σ_{scat} , сильно зависят от её общего радиуса (так как $\alpha \propto r_2^3$), а также от величины отношения r_1/r_2 внутреннего и внешнего радиусов концентрических сфер из-за ближнепольной связи между ядром и оболочкой. За пределами применимости квазистатического приближения (т.е. при $kr \gtrsim 1$) дальнейшее значительное увеличение внешнего радиуса гибридной наночастицы приводит к более сложным зависимостям спектров от её геометрических параметров, чем предсказанные простыми выражениями (33) и (36). Это продемонстрировано прямыми вычислениями, проведёнными в [117] для двухслойных наночастиц Ag/J-агрегат с помощью общих выражений для сечений в рамках модифицированной теории Ми с использованием размерно- и частотно-зависимой диэлектрической функции серебряного ядра и стандартной изотропной модели (20) для диэлектрической функции J-агрегатной оболочки.

На примерах частиц с радиусами ядра $r_1 = 10$ нм и $r_1 = 30$ нм было установлено, что при варьировании толщины J-агрегатной оболочки l_j от 1 до 12 нм происходят существенные изменения в положениях и интенсивностях спектральных пиков фотопоглощения даже при относительно небольших изменениях толщины внешнего экситонного слоя.

Показано также, что интенсивности спектральных пиков значительно возрастают с увеличением внешнего размера частицы, что объясняется, в основном, ростом её полного объёма $V = 4\pi r_2^3/3$. Кроме того, при значительном увеличении размера частицы поведение спектров поглощения становится более сложным из-за увеличения общего количества спектральных пиков (см. рис. 16). Это происходит из-за влияния эффектов взаимодействия френкелевского экситона в органической оболочке не только с электродипольным, но и с мультипольными (квадрупольными, октупольными и др.) локализованными плазмонами в металлическом ядре частицы [89]. В определённом диапазоне размеров наночастиц, когда вклады процессов поглощения и рассеяния света в результирующее полное сечение экстинкции становятся одного порядка, на спектральное поведение величины $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$ дополнительное влияние оказывает конкуренция вкладов этих процессов. Для серебряных частиц, покрытых тонким слоем J-агрегата красителя, сечение экстинкции в основном определяется процессом поглощения при внешнем радиусе, меньшем 25–35 нм, а при больших значениях радиуса начинает доминировать вклад процесса рассеяния. Для гибридных частиц с золотым ядром процесс рассеяния становится доминирующим при внешнем радиусе частицы $r_2 \gtrsim 55$ –60 нм.

7. Оптические спектры трёхслойных металлоорганических наносфер

7.1. Спектры поглощения и люминесценции

В работах [88, 323] и [68, 115, 330] были синтезированы трёхслойные наночастицы различной геометрической формы и размеров, состоящие из золотого или серебряного ядра, внешней J-агрегатной оболочки цианинового

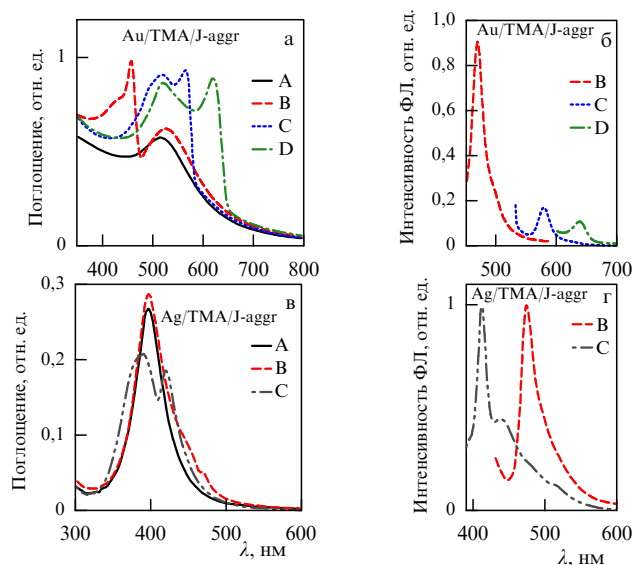


Рис. 17. Экспериментальные данные по спектрам поглощения (а, в) и фотолюминесценции (ФЛ) (б, г) коллоидных растворов, содержащих трёхслойные наносферы металл/прослойка/J-агрегат. Материалом ядра являлось: (а) и (б) — золото; (в) и (г) — серебро. Для гибридных частиц с золотым ядром эксперименты [323] проводились со следующими J-агрегатами красителей: TC (красные штриховые кривые, В), PIC (пунктирные синие кривые, С), Thia(Et) (зелёные штрихпунктирные кривые, D). В экспериментах [88] с композитными наносферами с серебряным ядром были использованы J-агрегаты красителей TC (красные штриховые кривые, В) и ОС (серые штрихпунктирные кривые, С). На рисунках (а) и (в) приведены спектры поглощения света непокрытыми наносферами Au/TMA и Ag/TMA соответственно (чёрные сплошные кривые, А). Геометрические параметры частиц с золотым ядром: $D = 5,2$ нм — диаметр ядра, $l_s = 1,1$ нм — толщина прослойки TMA, $l_j = 1,7$ нм — толщина J-агрегатного слоя. Соответствующие параметры для частиц с серебряным ядром: $D = 14,1$ нм, $l_s = 1$ нм, $l_j = 4$ нм. Длины волн возбуждения фотолюминесценции: $\lambda = 430$ нм для Au/TMA/TC, $\lambda = 520$ нм для Au/TMA/PIC, $\lambda = 550$ нм для Au/TMA/Thia(Et), $\lambda = 380$ нм для Ag/TMA/TC, $\lambda = 405$ нм для Ag/TMA/ОС.

красителя (TC, PIC, TDBC и др.) и промежуточного органического слоя между ними. При взаимодействии с внешним электромагнитным полем этот слой выполняет роль пассивной диэлектрической прослойки между двумя активными слоями наночастицы: ядром, в котором возбуждаются локализованные поверхностные плазмоны, и внешней экситонной оболочкой [116, 119, 251, 299]. Варьирование толщины прослойки даёт дополнительную возможность (по сравнению со случаем двухслойных частиц металл/J-агрегат) влиять на величину и характер плекситонной связи ядра и оболочки и, тем самым, модифицировать спектральные характеристики гибридной системы.

Принципиальное отличие трёхслойных металлоорганических наночастиц с промежуточным пассивным слоем от двухслойных частиц состоит в том, что при их взаимодействии со светом возможны не только процессы поглощения и рассеяния, но и фотолюминесценции. Это демонстрирует рис. 17, на котором представлены экспериментальные данные [323] по спектрам поглощения и фотолюминесценции коллоидного раствора гибридных трёхслойных наносфер Au/TMA/TC (сплошные красные кривые), а также спектр поглощения двухслойной частицы Au/TMA без внешнего J-агрегатного слоя (штриховая кривая). Видно, что в спектре поглощения наночастиц

Au/TMA/TC наблюдаются два плекситонных пика: острый при $\lambda = 459$ нм и более широкий при $\lambda = 526$ нм. Существенно отметить, что в этом эксперименте была продемонстрирована достаточно интенсивная фотолюминесценция трёхслойных наносфер Au/TMA/TC с максимумом спектра испускания при $\lambda = 469$ нм (см. рис. 17), которую авторы статьи [323] относят к люминесценции J-агрегата TC. В противоположность этому для двухслойных наночастиц Au/TC, в которых золотые ядра покрывались непосредственно J-агрегатом, соответствующей люминесценции не наблюдалось. Такое принципиальное различие объяснялось [323] тушением люминесценции за счёт процессов переноса энергии возбуждения от J-агрегатной оболочки к металлическому ядру, которое может быть весьма эффективным в двухслойных наночастицах, но в значительной мере подавлено в трёхслойных наночастицах благодаря наличию промежуточной пассивной прослойки TMA. Наличие фотолюминесценции дополнительно к процессу поглощения света трёхслойными наночастицами наблюдалось также и для ряда других красителей, образующих внешнюю J-агрегатную оболочку. Примерами служат наночастицы Au/TMA/PIC, Au/TMA/Thia(Et) (см. структурные формулы красителей в табл. 2) с золотым ядром сферической [323] и стержнеобразной [330] формы, а также исследованные в [88] трёхслойные наносферы Ag/TMA/TC и Ag/TMA/OC с серебряным ядром.

7.2. Влияние толщины промежуточного слоя на оптические спектры

Для ряда задач оптики и спектроскопии наночастиц с металлическим ядром и двумя оболочками (пассивной органической прослойкой и активным J-агрегатным внешним слоем) оказывается чрезвычайно важным, что изменение толщины прослойки даёт дополнительную возможность влиять на величину и характер связи плазмонного ядра и внешней экситонной оболочки. Тем самым открываются новые способы модификации спектральных характеристик гибридной наносистемы по сравнению со случаем двухслойных частиц металл/J-агрегат. Это было продемонстрировано в работе [116] на примере сферических наночастиц Ag/TMA/TC с серебряным ядром, внешней J-агрегатной оболочкой цианинового красителя TC и промежуточным органическим слоем TMA [N,N,N-trimethyl(11-mercaptoundecyl)ammonium chloride]. Аналогичные расчёты спектров поглощения света были проведены в работе [119] для случая композитных наносфер Au/TMA/J-агрегат с золотым ядром.

Для демонстрации ближнепольного характера плекситонной связи и сильной зависимости результатов от расстояния между плазмонными и экситонными подсистемами нами были выполнены расчёты сечений поглощения света трёхслойными наносферами Ag/TMA/OC (рис. 18а, б) и Au/TMA/TDBC (рис. 18в, г). Каждый из расчётов был проведён с помощью модифицированной теории Ми для концентрических сфер при четырёх различных значениях толщины промежуточного слоя ℓ_s и различных значениях радиусов r_1 металлического ядра и толщин l_j внешней J-агрегатной оболочки.

Обе серии расчётов демонстрируют сильные зависимости результатов для сечений поглощения от расстояния ℓ_s между двумя взаимодействующими активными подсистемами, плазмонной и экситонной. В частности, из рис. 18а видно, что в случае серебряного ядра с уве-

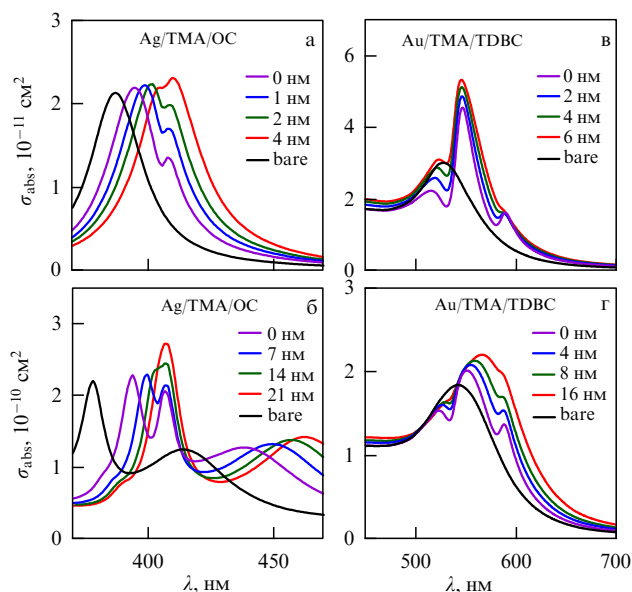


Рис. 18. Сечения поглощения света, σ_{abs} , трёхслойными наносферами Ag/TMA/OC (а, б) и Au/TMA/TDBC (в, г) в водной среде в зависимости от длины световой волны λ в вакууме при различных значениях толщин ℓ_s пассивной диэлектрической прослойки. Расчёты выполнены в рамках модифицированной теории Ми с использованием следующих значений радиуса металлического ядра r_1 , толщины внешней J-агрегатной оболочки l_j и наборов величин ℓ_s : (а) $r_1 = 10$ нм, $l_j = 1$ нм, $\ell_s = 0, 1, 2, 4$ нм; (б) $r_1 = 70$ нм, $l_j = 7$ нм, $\ell_s = 0, 7, 14, 21$ нм; (в) $r_1 = 20$ нм, $l_j = 1$ нм, $\ell_s = 0, 2, 4, 6$ нм; (г) $r_1 = 40$ нм, $l_j = 1$ нм, $\ell_s = 0, 4, 8, 16$ нм. Соответствие цветных спектральных кривых определённым значениям толщины промежуточного слоя ℓ_s указано на рисунках. Спектры поглощения света непокрытыми металлическими ядрами (bare) изображены чёрными кривыми.

личением ℓ_s происходит значительное ослабление эффективности ближнепольной плекситонной связи. Это проявляется в уменьшении провала в окрестности длин волн, $\lambda = 406$ нм, с ростом величины ℓ_s . Ослабление плекситонной связи при увеличении толщины пассивной прослойки происходит и при больших значениях общего радиуса композитной наносферы, $r_1 = 70$ нм, как видно из рис. 18б. При таких геометрических параметрах частицы расщепление спектральных пиков в окрестностях длин волн $\lambda = 394$ и 407 нм, весьма ярко выраженное в отсутствие промежуточного слоя при $\ell_s = 0$, существенно уменьшается при наличии пассивной прослойки с толщами $\ell_s = 7$ и 14 нм, и полностью исчезает при $\ell_s = 21$ нм. Следует также обратить внимание на различие общего поведения спектров поглощения, приведённых на рис. 18а,б, при сильно отличающихся друг от друга размерах частицы. Это не является удивительным, поскольку при увеличении размеров плекситонной частицы существенно изменяется её эффективная поляризуемость, а также значительно возрастает вклад в сечение квадрупольного и октупольного плекситонных резонансов.

Общие тенденции, проявляющиеся в резком уменьшении эффективности плекситонной связи с увеличением расстояния между плазмонными и экситонными подсистемами композитной частицы, имеют место и для трёхслойных наносфер с золотым ядром, промежуточным пассивным слоем и внешней J-агрегатной оболочкой. Это наглядно продемонстрировано на рис. 18в, г для частиц с J-агрегатом красителя TDBC во внешнем слое.

По мере увеличения толщины ℓ_s органической прослойки ТМА наблюдается постепенное уменьшение глубины спектральных провалов в окрестностях длин волн $\lambda = 530$ и 580 нм, причём провалы вблизи $\lambda = 580$ нм при этом практически исчезают. Разумеется, что поведение спектральных кривых на рис. 18в, г заметно отличается от случая, показанного на рис. 18а, б для металлоорганической системы Ag/TMA/ОС. Причина этого заключается в том, что значительно отличаются друг от друга диэлектрические свойства металлических ядер Ag и Au, а также J-агрегатов красителей ОС и TDBC, так что плекситонные резонансы проявляются для систем Ag/TMA/ОС и Au/TMA/TDBC в различных участках видимого диапазона спектра.

Здесь следует также отметить, что все представленные в этом разделе расчёты были выполнены нами с использованием стандартной изотропной модели (20) описания диэлектрических свойств молекулярных агрегатов красителей. Учёт эффектов анизотропии внешней экситонной оболочки трёхслойной металлоорганической наночастицы в каждом конкретном случае может изменить спектральное поведение сечения поглощения при заданных значениях геометрических параметров частицы. Однако отмеченная в этом разделе общая тенденция к разрыву ближнепольной связи экситонной и плазмонной подсистем в композитной наноструктуре при увеличении расстояния между ними, несомненно, сохраняется.

8. Эффекты плекситонной связи в наностержнях, нанопластинках и их димерах

8.1. Поведение спектров плекситонных наностержней при варьировании их длины и числа промежуточных слоёв

Из-за наличия продольного и поперечного плазмонных резонансов в случае металлических наночастиц вытянутой формы, спектры гибридных металлоорганических наностержней имеют свои существенные особенности по сравнению со случаем плекситонных наносфер. В ближнепольную связь с экситоном Френкеля здесь, в общем случае, могут вступать как поперечный, так и продольный плазмон-поляритоны. Однако, поскольку положения максимумов продольного и поперечного резонансов в значительной мере определяются соотношением продольного и поперечного размеров стержня,

$L_{\parallel}/L_{\perp}$, и могут быть очень сильно раздвинуты друг относительно друга по шкале частот (или длин волн), то наиболее сильное взаимодействие возникает между экситоном и плазмоном с наиболее близкими значениями резонансных энергий. Соответственно в случае точного резонанса $\omega_{pl}^{\parallel} = \omega_{ex}$ или $\omega_{pl}^{\perp} = \omega_{ex}$ эффекты сильной связи экситона с одной из плазмонных мод (такие, например, как индуцированная прозрачность) могут протекать аналогично тому, как это имеет место в рассмотренном выше случае плекситонных наносфер. Это непосредственно следует из имеющихся экспериментальных данных [68, 115, 125, 133, 134, 153, 315, 330] и расчётов [68, 94], проведённых методом FDTD.

На рисунке 19 приведены результаты расчётов спектров экстинкции наностержня Ag/ТС. При увеличении его длины L моды поля, возбуждаемые при поляризации внешнего излучения вдоль продольной оси наностержня, переходят из режима слабой плекситонной связи в режим сильной связи. Моды, возбуждаемые внешним излучением, поляризованным перпендикулярно оси наностержня, во всех рассматриваемых здесь случаях находятся в режиме слабой связи. Характерной особенностью таких спектров является то, что при изменении отношения длин осей, $L_{\parallel}/L_{\perp}$, положения максимумов плекситонных резонансов, соответствующих продольной и поперечной модам, смещаются существенно различным образом (рис. 19б, в). При увеличении отношения $L_{\parallel}/L_{\perp}$ сдвиг пиков плекситонных резонансов для продольной моды происходит в длинноволновую область спектра, а для поперечной моды этот сдвиг направлен в сторону коротких волн. При этом плекситонные пики для продольной моды подвержены более значительному по величине сдвигу по сравнению с пиками, соответствующими поперечной моде. Как видно из рис. 19б, в, по-разному видоизменяются и интенсивности максимумов этих пиков. Указанные особенности непосредственно отражаются в спектральном поведении сечений экстинкции, усреднённых по ориентациям стержня в пространстве.

На примере гибридных наностержней следует продемонстрировать ещё одну важную характерную особенность плекситонной связи, а именно существенную зависимость её эффективности от количества промежуточных пассивных диэлектрических слоёв между плазмонной компонентой (ядром стержня) и её внешней экситонной оболочкой. В работе [330] синтезированы многослойные наностержни Au/TMA/(PSS/PDDA) $_n$ /Thia(Ph) с прослойкой, представляющей собой монослой пре-

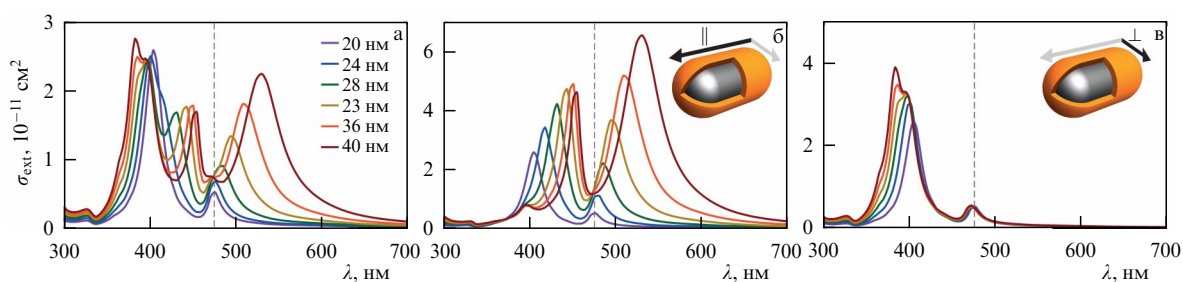


Рис. 19. Сечения экстинкции наностержней Ag/ТС с круглыми концами в водном растворе в зависимости от длины световой волны в вакууме. Длина серебряного ядра L варьировалась в диапазоне от 20 до 40 нм (как указано на вставке); диаметр ядра $D = 20$ нм; толщина J-агрегатной оболочки $l_j = 1$ нм. (а) Сечения экстинкции стержня, усреднённые по его всевозможным ориентациям в пространстве. На рисунках (б) и (в) приведены сечения экстинкции света, поляризованного (б) параллельно длинной оси стержня и (в) перпендикулярно этой оси. При $L = 20$ нм стержень преобразуется в сферическую частицу. Штриховая вертикаль — положение пика J-агрегата ТС.

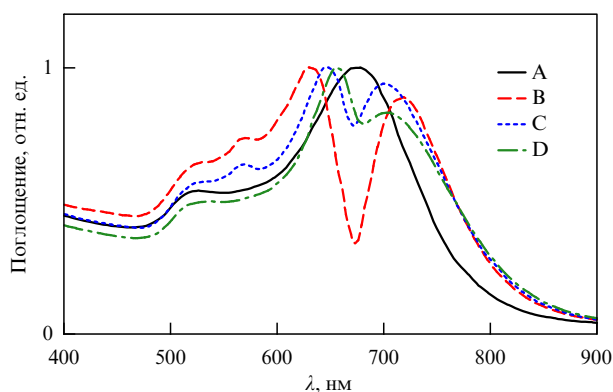


Рис. 20. Спектр поглощения [330] коллоидного раствора, содержащего многослойные наностержни $\text{Au/TMA}/(\text{PSS/PDDA})_n/\text{Thia(Ph)}$ с внешней J-агрегатной оболочкой красителя Thia(Ph) (см. структурную формулу в табл. 2). Чёрная сплошная кривая (A) — двухслойная частица Au/TMA . Цветные кривые соответствуют многослойным частицам с различным количеством промежуточных слоёв полиэлектролита PSS/PDDA: $n = 0$ (красная штриховая кривая B), $n = 1$ (синяя пунктирная кривая C), $n = 2$ (зелёная штрихпунктирная кривая D).

ципитата TMA [N,N,N-trimethyl(11-mercaptoundecyl)ammonium chloride] и несколько слоёв полиэлектролита PSS/PDDA ($n = 0, 1, 2$). Представленное на рис. 20 поведение спектров при увеличении числа n промежуточных слоёв полиэлектролита PSS/PDDA, а именно уменьшение глубины провала в спектре в окрестности резонанса, $\lambda \approx 680$ нм, наглядно демонстрирует ослабление эффективности ближнепольной связи между локализованным в ядре плазмоном и экситоном Френкеля во внешней оболочке.

8.2. Проявление оптической хиральности в спектрах экстинкции и кругового дихроизма

В последние годы появилась серия статей по изучению эффектов оптической хиральности в металлоорганических наноструктурах. Проведение этих исследований в значительной мере мотивировано большим практическим интересом со стороны медицины и фармацевтики к эффектам взаимодействия со светом так называемых энантиомеров, т.е. изомеров, зеркально-симметричных по отношению друг к другу. Большая прикладная значимость таких изомеров определяется тем, что они выполняют различные функции и обладают существенно различной биологической активностью. Оптическое детектирование и разделение энантиомеров, а также управление фотохимическими реакциями с их участием являются актуальными задачами современной нанофотоники (см. [331] и приведённые там ссылки). С другой стороны, в большей части имеющихся работ по плекситонным наночастицам их хиральные свойства никак не обсуждались, а исследования фундаментальных особенностей плекситонной связи в хиральных композитных частицах активизировались лишь в последние несколько лет.

В частности, недавно появилась серия экспериментальных работ (см., например, [315, 332–335]), в которых изучались эффекты плекситонной связи в хиральных наночастицах металл/J-агрегат. Следует отметить, что хиральность металлоорганической наносистемы может быть обеспечена принципиально различными фактора-

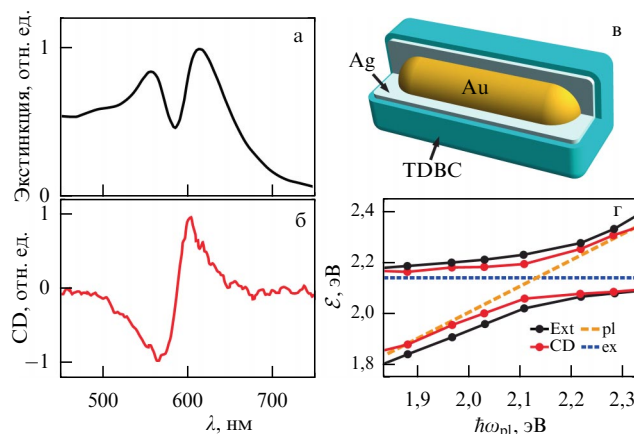


Рис. 21. Спектры экстинкции (а) и кругового дихроизма (б) нанокубоида Au/Ag , покрытого хиральным J-агрегатом красителя TDBC. (в) Схематическое изображение частицы. (г) Энергии гибридных мод композитной наночастицы (чёрные и красные точки, соединённые сплошными кривыми) в зависимости от спектрального положения плазмонного резонанса $\hbar\omega_{\text{pl}}$ ядра Au/Ag (жёлтая штриховая линия). Синяя штриховая линия — энергия максимума J-полосы красителя TDBC.

ми, например, хиральностью плазмонного ядра [335]; хиральностью агрегатов в органической оболочке [315]; хиральной геометрией комплекса, состоящего из нескольких ахиральных частиц [332]. В случае, когда хиральный молекулярный агрегат расположен вблизи поверхности металлической наноструктуры, ближне-польное плазмон-экситонное взаимодействие приводит к возникновению кругового дихроизма в окрестности резонансной частоты плазмона, даже если металлическая наноструктура сама по себе является ахиральной. Использование такого плекситонного явления создаёт возможность наделить ахиральные плазмонные наноструктуры оптической активностью.

В этом контексте недавно в работе [315] были проведены исследования кругового дихроизма и спектров экстинкции света для композитных нанокубоидов Au/Ag , покрытых хиральными J-агрегатами красителя TDBC, мономеры которого не проявляют оптическую активность (рис. 21а, б). Положение плазмонного резонанса двухкомпонентного металлического ядра нанокубоида Au/Ag регулировалось за счёт изменения толщины серебряной оболочки золотого стержня (рис. 21в). Это позволило авторам [315] экспериментально определить зависимость энергии гибридных плекситонных мод от величины спектральной расстройки резонансов невозмущённых металлической и J-агрегатной подсистем. Полученные в [315] зависимости приведены на рис. 21г. Формирование гибридных мод было подтверждено на основе измерений положений максимумов пиков не только в спектрах экстинкции, но и кругового дихроизма. Это свидетельствует о том, что круговой дихроизм гибридной частицы был обусловлен не просто увеличением интенсивности дихроического отклика хирального J-агрегата TDBC за счёт локального усиления поля, а вызван именно возникновением новых гибридных состояний в режиме сильной связи. Наблюдаемая энергия расщепления плекситонных пиков в точке квазипересечения различалась для спектров экстинкции и кругового дихроизма и составила по данным [315] $\Delta\mathcal{E} = 214$ мэВ и $\Delta\mathcal{E} = 136$ мэВ соответственно. Этому различию спект-

ральных профилей двух типов (рис. 21а, б) было дано объяснение [315] в рамках квазистатического приближения. Отметим, что по сравнению со спектрами экстинкции, спектры кругового дихроизма содержат более узкие полосы, а различные знаки сигналов (положительный и отрицательный) двух гибридных мод обеспечивают их более простую и надёжную экспериментальную регистрацию.

8.3. Индуцированная прозрачность плекситонных нанопластинок

Описанный в разделе 5.2.3 эффект индуцированной прозрачности наиболее наглядным образом проявляется в ряде экспериментальных работ по исследованию оптических свойств плекситонных нанопластинок: нанопризмы и нанодисков. На рисунке 22 приведены экспериментальные данные [92] по спектрам поглощения света серебряных треугольных нанопризм, покрытых толстым слоем ($l_f = 8$ нм) J-агрегата красителя PIC. Выбор нанопризмы в качестве ядра позволяет обеспечить условие резонанса между плазмоном ядра и экситоном J-агрегатной оболочки варьированием длины ребра основания призмы. Количественной мерой эффективности плекситонной связи является определяемое из эксперимента энергетическое расщепление между верхней и нижней плекситонными ветвями. Величина этого расщепления, $\hbar\Omega_R = 207$ мэВ, определялась для такой длины ребра основания призмы, которая приводила к совпадению (резонансу) при $\lambda = 582$ нм невозмущённых энергий плазмона, $\hbar\omega_{pl}$, и экситона, $\hbar\omega_{ex}$. В теории неадиабатических переходов между электронными термами двухатомной молекулы выполнение условия резонанса ($\hbar\omega_{ex} = \hbar\omega_{pl}$) соответствует точке пересечения адиабатических кривых потенциальной энергии. Возникающее при этом энергетическое расщепление гибридных мод композитной нанопластинки свидетельствует о наличии режима сильной плекситонной связи (см. раздел 5.4) в явлении индуцированной прозрачности.

В растворе, приготовленном в экспериментальной работе [92], помимо серебряных нанопризм с достаточно широким разбросом по размерам, покрытых J-агрегатами, присутствовали также мономеры и димеры красителя. Поэтому результирующие 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, варьирующимися от $L = 30$ нм до $L = 75$ нм с шагом 5 нм. Высота призмы $h = 10$ нм, толщина органической оболочки $s = 2$ нм. Параметры J-агрегата красителя PIC взяты из табл. 2.

Эффект индуцированной прозрачности (т.е. провал в спектре поглощения света) также наблюдался в работе [91], в которой объектом, демонстрирующим это явление, являлась треугольная серебряная нанопризма, покрытая J-агрегатом красителя TDVC (рис. 23а–г). В эксперименте длина волны локализованного плазмона перестраивалась в диапазоне от 400 до 1100 нм. Построение энергетических ветвей $\mathcal{E}_+$ и $\mathcal{E}_-$ гибридных мод плекситонной нанопризмы Ag/TDVC на основе измерений зависимости положений спектральных максимумов позволило определить для этой системы характерную величину константы $V = \hbar g$ плекситонной связи, которая в

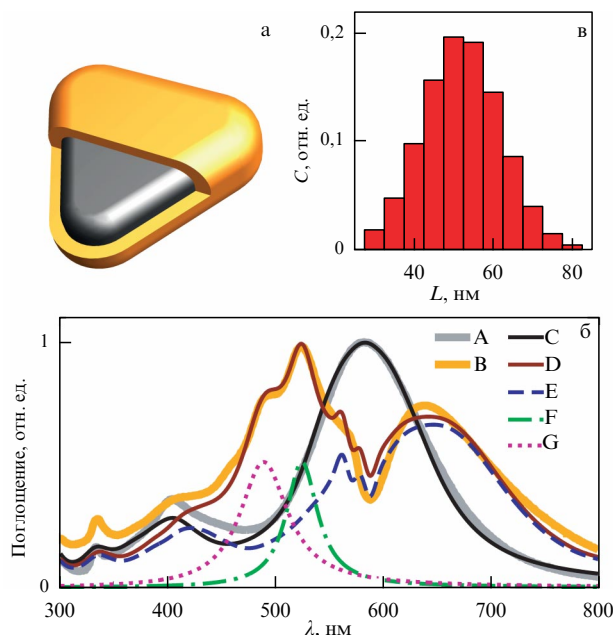


Рис. 22. (а) Схематическое изображение двухслойной металлоорганической нанопризмы. (б) Экспериментальные данные [92] и результаты расчёта методом FDTD спектров поглощения серебряных нанопризм без покрытия и двухслойных нанопризм Ag/PIC. Толстые серая (А) и жёлтая (В) кривые — экспериментальные данные для спектров нанопризм без покрытия и с покрытием. Чёрная (С) и красная (D) кривые — результаты расчётов для нанопризм без покрытия и с покрытием. Красная кривая сформирована с учётом вкладов поглощения мономера и димера красителя PIC, а также разброса нанопризм по размерам. Синий пунктир (Е) — расчёт поглощения двухслойными нанопризмами. Зелёный штрих-пунктир (F) и розовый пунктир (G) — вклады поглощения мономера и димера. (в) Гистограмма распределения концентраций C нанопризм в зависимости от длины их стороны L .

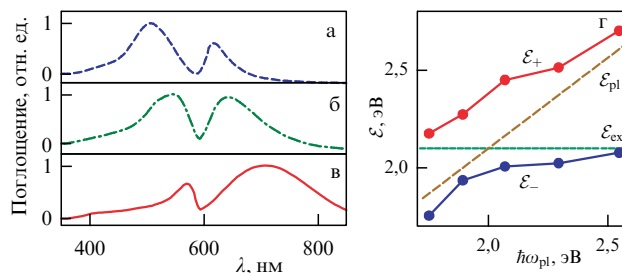


Рис. 23. (а)–(в) Спектры поглощения серебряных нанопризм, покрытых J-агрегатом красителя TDVC, в водном растворе [91] при различных длинах ребра: (а) 60 нм, (б) 100 нм, (в) 140 нм. (г) Поведение энергетических ветвей $\mathcal{E}_+$ (красная кривая) и $\mathcal{E}_-$ (синяя кривая) гибридных мод Ag/TDVC в зависимости от энергии $\mathcal{E}_{pl} = \hbar\omega_{pl}$ плазмона в непокрытой призме (жёлтая линия). Зелёная горизонтальная линия — энергия $\mathcal{E}_{ex} = \hbar\omega_{ex}$ экситонного перехода в J-полосе агрегата красителя TDVC.

условиях резонанса плазмонной и экситонной подсистем соответствует энергии расщепления гибридных мод $\Delta\mathcal{E} = \text{Re}\{\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-\} = \hbar\Omega_R = 2V = 400$ мэВ (рис. 23г). Эта энергия составила 19 % от энергии экситонного перехода в J-полосе агрегата TDVC, что, согласно приведённому в разделе 5.4 полуэмпирическому критерию, соответствует режиму ультрасильной плекситонной связи. Такая значительная величина энергии связи является результатом сильной локализации электрического поля вблизи острых углов нанопризмы. Сравнение представленных в

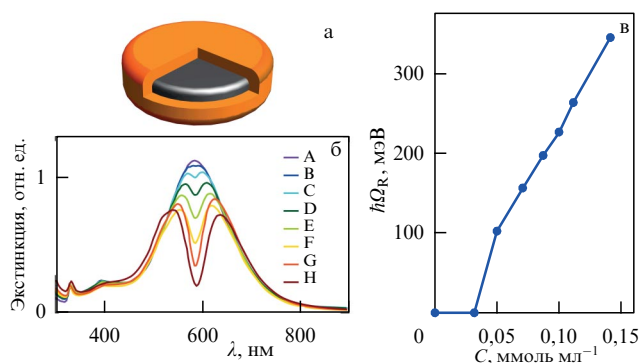


Рис. 24. Демонстрация возможности управления энергией плекситонной связи в гибридной системе Ag/TDBC за счёт изменения количества агрегированного красителя во внешнем экситонном слое. (а) Схематическое изображение двухслойного металлоорганического нанодиска. (б) Спектры экстинкции плекситонных нанодисков при различных значениях концентрации красителя в коллоидном растворе наночастиц Ag/TDBC. Порядок расположения кривых сверху вниз, обозначенных А, В, С, ..., Н, соответствует увеличению концентрации красителя. Кривая А относится к случаю непокрытого агрегатом серебряного диска. (в) Величина энергетического расщепления $\hbar\Omega_R = 2\hbar g$ верхнего и нижнего состояний гибридной системы в зависимости от концентрации C красителя TDBC в растворе.

табл. 3 результатов по энергиям расщепления спектральных пиков, полученных разными авторами при изучении режимов сильной и ультрасильной плекситонной связи в металлоорганических наносистемах, показывает, что в [91] было зарегистрировано одно из наиболее высоких значений величины $\hbar\Omega_R$.

Компьютерное моделирование оптических спектров серебряных и золотых нанопризм и нанозвезд, покрытых различными по своим оптическим свойствам агрегатами красителей (ТС, PIC, TDBC), было выполнено в работе [329] с целью изучения возможных режимов плекситонной связи. Расчёты проводились методом FDTD с использованием стандартной изотропной модели (20) экситонной оболочки. При этом были обнаружены характерные провалы в спектрах поглощения исследуемых систем, которые соответствуют эффекту индуцированной прозрачности.

Исследование явления индуцированной прозрачности проводилось также в работе [318] на примере серебряных нанодисков, покрытых слоем J-агрегата красителя TDBC (рис. 24а). В ходе экспериментов эффективность плекситонной связи изменялась, и в результате было достигнуто очень большое значение энергии расщепления гибридных мод, $\hbar\Omega_R > 350$ мэВ, указывающее на переход к пределу ультрасильной плекситонной связи. За счёт подбора диаметра диска было достигнуто совпадение частот плазмонного и экситонного резонансов ($\lambda_{\text{ex}}^{\text{TDBC}} = 585$ нм). Явным признаком образования плекситонных наночастиц являлся ярко выраженный провал в их спектрах экстинкции.

Экспериментальные данные [318] по спектрам экстинкции приведены на рис. 24б для различных значений концентрации красителя. Авторы управляли количеством агрегированных молекул красителя, прикреплённых к серебряным нанодискам, контролируя концентрацию молекул красителя в коллоидном растворе. Из рисунка 24б видно, что такое варьирование концентрации существенно влияет на глубину провала в спектре экстинкции нанодисков Ag/TDBC и обуславливает переход

от режима слабой связи (при малых концентрациях) к режимам сильной, а затем и ультрасильной связи (при высоких концентрациях). Результаты экспериментов, приведённые на рис. 24в, показывают рост энергии расщепления Раби с увеличением концентрации красителя после достижения режима сильной связи. Отмеченное выше находится в соответствии с теорией, изложенной в разделе 5.2. Основным результатом работы [318] была, таким образом, демонстрация возможности эффективного контроля процесса образования J-агрегатного слоя на поверхности нанодиска и управления величиной энергии плекситонной связи и, соответственно, спектрами экстинкции и пропускания гибридных нанопластинок.

8.4. Репликация спектральных полос димеров плекситонных наночастиц

Необычным проявлением режима сильной плазмон-экситонной связи является эффект репликации спектральных полос, который качественно отличается по своей физической природе от обнаруженных ранее плекситонных эффектов. Как было показано в [297, 299], спектры пар близко расположенных и частично сливающихся двухслойных металлоорганических наночастиц содержат удвоенное число плекситонных спектральных полос по сравнению со случаями, когда органическая оболочка у гибридной частицы отсутствует. Эти плекситонные полосы можно разделить на две группы: "оригинальные" полосы $\mathbf{o}_i$, точно воспроизводящие плазмонные пики ($\mathbf{p}_i$), и их "реплики" ($\mathbf{r}_i$) со специфическим взаимным расположением и распределением интенсивности. Рисунок 25 поясняет суть явления на примере спектров поглощения света парами двухслойных наночастиц Ag/TDBC сферической (рис. 25в, г) и дискообразной (рис. 25д) формы.

Положения полос $\mathbf{o}_i$ в спектрах двухслойных димеров близки к положениям полос $\mathbf{p}_i$ плазмонных димеров. Имеются также узкие спектральные пики $\mathbf{s}_i$, которые следует отнести к экситонным резонансам в J-агрегатной оболочке. Важно отметить, что в спектрах плекситонных димеров присутствует ещё и дополнительная группа полос $\mathbf{r}_i$ (рис. 25в, г). Эти полосы всегда расположены по другую сторону от полос $\mathbf{o}_i$ относительно экситонного резонанса J-агрегата красителя. Взаимное расположение, относительные ширины и интенсивности плазмонных полос $\mathbf{p}_i$ достаточно точно воспроизводятся полосами $\mathbf{o}_i$ и с некоторыми искажениями повторяются полосами $\mathbf{r}_i$ с другой стороны от экситонного резонанса. Это становится особенно заметным, если проследить изменения положения спектральных полос $\mathbf{o}_i$ и $\mathbf{r}_i$, которые происходят при варьировании расстояния между частицами в составе гибридного димера, и сопоставить эти изменения с соответствующими сдвигами полос $\mathbf{p}_i$ непокрытого металлического димера. Описанные выше закономерности в оптических спектрах плекситонных димеров, составленных из двух гибридных металлоорганических наносфер и нанодисков Ag/TDBC типа "ядро – оболочка", были установлены в работе [299] в результате численного моделирования методом FDTD. Качественное и количественное объяснение явления репликации спектральных полос было также дано с использованием модели эффективного многоуровневого гамильтониана (см. раздел 5.3.3). В этом гамильтониане были учтены члены, ответственные за взаимодействие квазивыро-

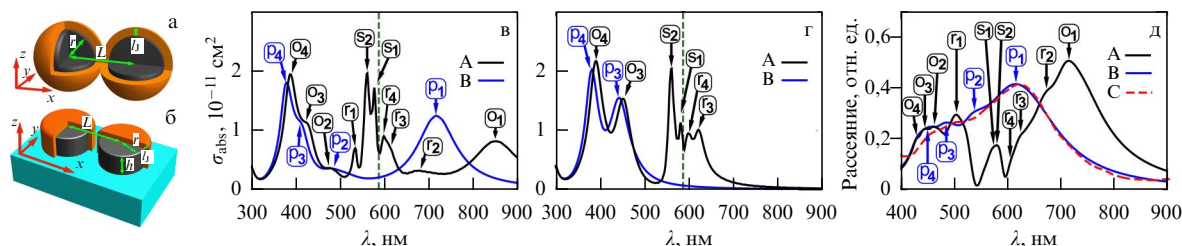


Рис. 25. Демонстрация эффекта репликации спектральных полос на примере плекситонных димеров, состоящих из пары наночастиц с серебряным ядром, покрытым J-агрегатом красителя TDBC. На рисунках (а) и (б) показаны схематические изображения исследуемых димеров, состоящих: (а) из двух гибридных наносфер и (б) из двух гибридных нанодисков на стеклянной подложке. На рисунках (в)–(д) показаны результаты расчётов [299] оптических спектров плекситонных димеров в водном растворе (чёрная кривая А) и их сравнение с соответствующими результатами для непокрытых серебряных димеров (синяя кривая В). Рисунки (в) и (г) — спектры поглощения света наносферами Ag/TDBC для двух значений расстояния между их центрами: (в) $L = 18$ нм и (г) $L = 22$ нм. В обоих расчётах радиус серебряных ядер и толщина оболочки составляли $r = 10$ нм и $l_j = 3$ нм. Рисунок (д) — спектры тёмного поля для нанодисков Ag/TDBC; красным пунктиром (С) показаны экспериментальные данные [336] для серебряных дисков без покрытия. Радиус и высота серебряных дисков: $r = 40$ нм и $h = 40$ нм; расстояние между их центрами $L = 110$ нм, толщина оболочки $l_j = 12$ нм. Вертикальный зелёный пунктир указывает положение центра J-полосы. Стрелками обозначены: p_i — "плазмонные" пики непокрытого димера; o_i и r_i — плекситонные пики, связанные с "оригинальными" и "репликационными" полосами димера; s_i — резонансы J-агрегатной оболочки димера.

денных экситонных мод органической оболочки с множественными модами плазмонного димера, составленного из двух непокрытых металлических наносфер или нанодисков (подробнее см. [299]).

Отметим также, что связь возникновения явления репликации с установлением режима сильного плазмон-экситонного взаимодействия изучена в [298] путём анализа изменения спектров димеров металлоорганических наночастиц при введении между их ядрами и оболочками пассивной диэлектрической прослойки. При увеличении толщины этой прослойки "реплики" плазмонных резонансов приближаются к положению полосы J-агрегата и исчезают. Это подтверждает обоснованность классификации спектральных полос в терминах плекситонных "оригиналов" и "реплик" плазмонных резонансов. Характерная особенность эффекта репликации спектральных полос состоит в том, что он наблюдается в тех ситуациях, когда J-полоса молекулярного агрегата расположена на некотором удалении относительно пика плазмонного резонанса в сторону длинных волн. Это отличает его от традиционных эффектов провала в спектрах поглощения гибридных металлоорганических наночастиц, которые проявляются при условии близости или совпадения резонансных частот плазмонной и экситонной подсистем.

9. Эффекты анизотропии экситонной оболочки и их влияние на спектры поглощения и рассеяния света

9.1. Оптическая анизотропия молекулярных J-агрегатов

Теоретическое описание спектров поглощения и рассеяния света, а также анализ режимов плазмон-экситонного взаимодействия в гибридных наноструктурах металл/J-агрегат и металл/прослойка/J-агрегат проводились ранее практически во всех случаях в рамках различных изотропных моделей. В рамках изотропных моделей внешний слой органического красителя обычно рассматривают как изотропную среду с эффективной скалярной локальной диэлектрической функцией резонансного типа (20). Во многих случаях такие теоретиче-

ские подходы позволяют описывать оптические спектры плекситонных наносистем и адекватно интерпретировать тот или иной режим плазмон-экситонной связи. Однако изотропные подходы оказываются неприменимыми для анализа случаев, когда внешняя органическая оболочка системы обладает выраженными анизотропными диэлектрическими свойствами.

Хорошо известно, что структуры нано- и микрометровых размеров, состоящие из больших протяжённых молекул, как правило, анизотропны. Ярким примером красителей, способных образовывать молекулярные J-агрегаты с выраженными анизотропными диэлектрическими свойствами, является псевдоизоцианиновый краситель (PIC). Процессы образования этого и ряда других молекулярных агрегатов, а также изучение их морфологии на протяжении многих лет были предметом интенсивных исследований [337–341]. В частности, для выяснения расположения и ориентации составляющих агрегат молекул в [338] был исследован линейный дихроизм плёнки высокоориентированного J-агрегата бромида псевдоизоцианина. Анизотропное поведение спектров поглощения и флуоресценции фибриллообразных J-агрегатов псевдоизоцианиновых красителей в тонкоплёночных матрицах наблюдалось в [339]. Экспериментальные результаты для ориентированных J-агрегатов красителя PIC продемонстрировали существенное различие в спектрах поглощения, полученных для поляризаций, параллельных и перпендикулярных оси ориентации J-агрегата. Ярко выраженное анизотропное поглощение продемонстрировано и для J-агрегатов ряда карбоцианиновых красителей [195, 342]. Показано, что когда свет оказывается поляризованным параллельно направлению выстраивания этих молекулярных агрегатов, в их спектрах появляются интенсивные узкие полосы поглощения.

Исследования эффектов анизотропии при дифракции, поглощении и рассеянии света различными наночастицами активно проводятся уже многие годы. Это связано с важной ролью этих эффектов в некоторых технологических и биологических приложениях [343]. Модификация теории Ми для описания спектров рассеяния и экстинкции сферических наночастиц, покрытых оптически анизотропной внешней оболочкой, предложена в [344]. В рамках квазистатического приближения аналитическое

описание оптических спектров эллипсоидальных плазмонных частиц, покрытых анизотропной оболочкой, развито в [272]. Ориентационные эффекты в диполь-дипольном взаимодействии между соседними молекулами красителя недавно были рассмотрены с использованием модели связанных диполей в геометрии сферической оболочки [345]. В этой работе проводилось также теоретическое изучение влияния концентрации молекул красителя в оболочке и однородности покрытия на процесс рассеяния света. Тонкооболочечная аппроксимация задачи рассеяния Ми для сферических структур "ядро – оболочка" и "ядро – двойная оболочка" с радиальной анизотропией во внешнем слое была предложена в [346, 347]. Такое приближение описывает некоторые ориентационные и анизотропные эффекты, возникающие в результате резонансного взаимодействия краситель – плазмон. Кроме того, авторы статей [348, 349] разработали модель для оценки эффективной диэлектрической функции анизотропного слоя молекул красителя, адсорбированных на металлической поверхности, и для описания электромагнитного взаимодействия "ядро – оболочка" в таких системах. Роль ориентационных эффектов в молекулярной самосборке J-агрегатной экситонной оболочки в формировании оптических спектров некоторых плекситонных наночастиц типа "ядро – оболочка" и "ядро – двойная оболочка" различных размеров, форм и составов выяснена в [251, 252].

9.2. Особенности спектров плекситонных систем с изотропными и анизотропными внешними оболочками

Обсудим роль анизотропии внешней оболочки упорядоченных молекулярных J-агрегатов в формировании плекситонной связи и оптических спектров металлоорганических наночастиц. В работах [251, 252] были проведены теоретические исследования эффектов плазмон-экситонного взаимодействия и поведения спектров поглощения и рассеяния света гибридными наночастицами различной формы, содержащими металлическое ядро и внешнюю оболочку молекулярных J-агрегатов органических красителей. В работе [251] показано, что учёт анизотропии J-агрегатной оболочки композитной системы позволяет надёжно объяснить имеющиеся экспериментальные данные по оптическим спектрам ряда исследованных металлоорганических наночастиц, которые не удаётся корректно описать в рамках стандартной изотропной модели (20) внешней J-агрегатной оболочки.

Этот факт иллюстрируют рис. 26а, б, на которых приведены оптические спектры гибридных трёхслойных наночастиц Au/MUA/PIC и Au/TMA/PIC с золотыми ядрами и одним и тем же молекулярным агрегатом красителя PIC, но с различными пассивными диэлектрическими прослойками MUA и TMA. Эффект проявляется в качественно различной форме этих спектров для случаев нормальной и тангенциальной ориентации агрегированных молекул в оболочке красителя относительно поверхности наноструктуры. Показано, что результаты теоретических расчётов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными только при учёте оптической анизотропии оболочки и только с одной чётко выраженной пространственной ориентацией агрегатов. Согласие достигается для наночастиц Au/MUA/PIC (рис. 26а), если агрегаты PIC ориентированы вдоль нормали к поверхности, а для частиц Au/TMA/PIC (рис. 26б) — при ориента-

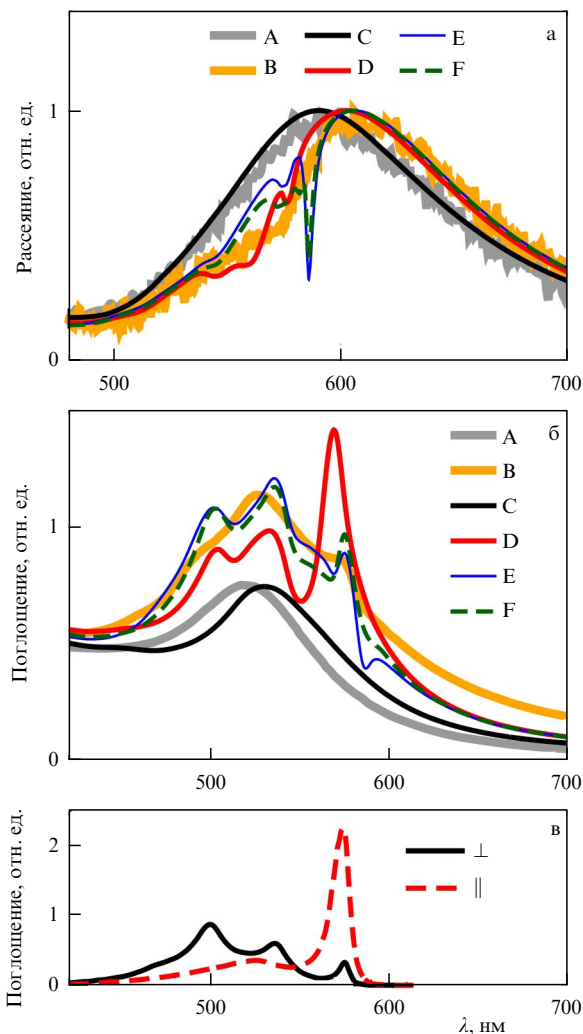


Рис. 26. (а) Сравнение экспериментальных [322] и теоретических [251] данных по спектрам рассеяния двухслойных Au/MUA и трёхслойных Au/MUA/PIC наносфер диаметром 100 нм. Толстые серая (А) и оранжевая (В) кривые — экспериментальные данные для двухслойных и трёхслойных частиц. Результаты расчётов: чёрная кривая (С) — двухслойные частицы; красная (D), тонкая синяя (Е) кривые и зелёная штриховая (F) — трёхслойные частицы. Расчёты выполнены для различных ориентаций J-агрегата красителя PIC во внешней оболочке: нормально (D) и тангенциально (Е) к поверхности, а также с использованием изотропной (F) диэлектрической функции (20). (б) Сравнение экспериментальных [323] и теоретических [251] данных по спектрам поглощения двухслойных Au/TMA и трёхслойных Au/TMA/PIC наносфер диаметром 9,1 нм. Обозначения кривых те же, что и на рис. (а). (в) Спектры поглощения J-агрегата красителя PIC с поляризацией падающего света параллельной (штриховая красная кривая) и перпендикулярной (сплошная чёрная кривая) оси агрегата [338].

ции агрегата PIC вдоль поверхности. Здесь уместно отметить, что, согласно результатам экспериментальных работ [322, 323, 330], использование ряда оптически пассивных органических веществ (например, TMA или MUA) в качестве диэлектрических прослоек способствует агрегации молекул красителей на поверхности наночастиц.

Сравнение результатов для наночастиц Au/MUA/PIC и Au/TMA/PIC, имеющих совершенно различные по своей природе промежуточные слои MUA и TMA, указывает на сильную зависимость ориентации молекулярного агрегата гибридной наночастицы от материала по-

верхности, на которой агрегат собран. Этот вывод согласуется с современными представлениями в химии о том, что металлические наночастицы, покрытые МУА и ТМА, образуют противоположно заряженные частицы [350, 351]. Таким образом, возможно эффективно управлять оптическими свойствами гибридных металлоорганических наноструктур, правильно подбирая оптически пассивный разделительный слой между плазмонным ядром и внешней экситонной оболочкой. Следует отметить, что влияние пассивного диэлектрического слоя на результирующие спектры гибридной системы не ограничивается лишь конкретными значениями его диэлектрической проницаемости, ϵ_s , и толщины, ℓ_s . Наряду с этими факторами, сильное влияние на оптические спектры оказывают физико-химические свойства материала пассивной прослойки, поскольку они определяют способ ориентации молекулярных агрегатов в процессе формирования внешней J-агрегатной оболочки.

Отметим, что использование в расчётах изотропной скалярной диэлектрической функции (20) внешней органической оболочки может дать разумное объяснение некоторым имеющимся экспериментальным данным. Анализ показывает, что если эффективная сила осциллятора экситонного перехода в J-полосе молекулярного агрегата достаточно мала, то оптические спектры металлоорганических наночастиц с тангенциальной ориентацией J-агрегата во внешней оболочке красителя оказываются достаточно близкими к спектрам гибридных наночастиц с оптически изотропной оболочкой. При этом поведение этих спектров будет существенно отличаться от рассчитанных спектров тех же гибридных наночастиц, но с нормальной ориентацией J-агрегата в экситонной оболочке.

Характер различий в спектрах металлоорганических наночастиц с изотропной и анизотропной оболочками в режимах сильной и сверхсильной плекситонной связи изучен в [252]. Показано, что использование изотропной диэлектрической проницаемости J-агрегата может привести к существенным расхождениям между теоретическими предсказаниями и экспериментальными спектрами гибридных наночастиц. Это расхождение особенно заметно при исследовании металлоорганических структур с оболочкой из J-агрегата красителя TDBC, поскольку значение эффективной силы осциллятора его экситонной полосы достаточно велико ($f \sim 0,22$). Энергия плекситонной связи (расщепления Раби) в такой системе достигает сотен мэВ. В этом случае расчёты, проведённые с использованием изотропной модели (20) для диэлектрической функции ϵ_J , предсказывают третий резонанс между двумя плекситонными полосами [67, 89] (рис. 27а–и). Однако экспериментально этот резонанс наблюдался только в случаях больших толщин слоёв J-агрегатов (≥ 10 нм) (см., например, [87]). При таких толщинах органической экситонной оболочки значительная её часть находится на достаточно большом расстоянии от металлической поверхности, соответственно эта часть оболочки не вступает в сильную связь с плазмонным ядром частицы. В такой ситуации эффекты анизотропии, наблюдаемые в оптических спектрах в режиме сильной плекситонной связи, практически не проявляются. В экспериментах с наночастицами, покрытыми органической оболочкой толщиной в несколько нанометров, подобный резонанс не наблюдался (см. обсуждение в работе [352]), хотя его появление предсказывалось теоретическими расчётами в рамках изотропной модели.

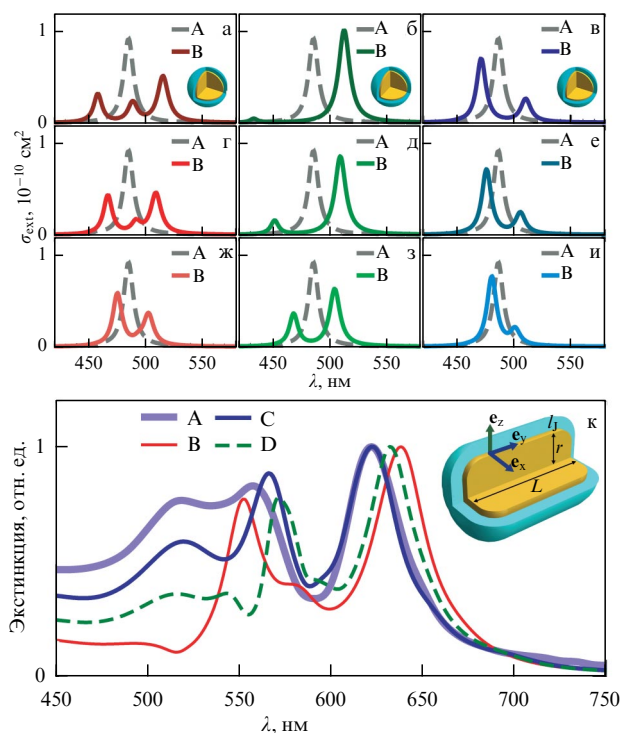


Рис. 27. (а)–(и) Спектры экстинкции двухслойной наносферы с золотым ядром и J-агрегатной оболочкой с различными значениями эффективной силы осциллятора f_J и разной ориентацией J-агрегата относительно поверхности металла [252]. (а)–(в) Результаты расчётов при $f_J = 0,15$ с использованием (а) изотропной диэлектрической функции; (б) нормальной и (в) тангенциальной ориентации J-агрегатов в оболочке красителя. (г)–(е) и (ж)–(и) — аналогичные расчёты при $f_J = 0,08$ и $f_J = 0,03$ соответственно. Серая штриховая кривая (А) — расчёты для непокрытой частицы. Цветные сплошные кривые (В) — результаты для двухслойных частиц с диаметром ядра $D = 25$ нм и толщиной оболочки $\ell_J = 3$ нм. Диэлектрическая функция металла описывается формулой Друде с параметрами, соответствующими плазмонному резонансу золота [352]. Параметры модельного J-агрегата: $\epsilon_J^\infty = 1,7$, $\omega_{ex} = 2,5$ эВ, $\gamma_{ex} = 0,05$ эВ. (к) Спектры экстинкции золотого наностержня, покрытого TDVC. Толстая фиолетовая кривая (А) — результаты экспериментов [352]. Тонкая красная (В) и синяя (С) кривые и зелёная штриховая (D) — результаты расчётов [252]. Расчёты выполнены для различных ориентаций J-агрегата во внешней оболочке: нормально (В) и тангенциально (С) к поверхности, а также с использованием изотропной (D) диэлектрической функции (20). Диаметр наностержня $D = 19,5$ нм, длина $L = 32$ нм, толщина оболочки красителя $\ell_J = 3$ нм.

Результаты расчётов, представленные на рис. 27а–и, показывают, что использование изотропной диэлектрической проницаемости (20) для описания внешней экситонной оболочки металлоорганической наночастицы приводит к появлению в спектре дополнительной полосы вблизи $\lambda = 490$ нм, интенсивность которой возрастает с увеличением эффективной силы осциллятора f_J . Однако в спектрах, полученных с помощью тензорной модели анизотропной оболочки, такая полоса отсутствует для обеих (тангенциальной и нормальной) ориентаций J-агрегатов в органической оболочке. Рисунок 27к демонстрирует, что предположение о тангенциальной ориентации J-агрегатов красителя TDVC во внешней оболочке позволяет получить хорошее согласие теоретических [252] и экспериментальных [352] данных. При этом использование изотропной диэлектрической проницаемости не позволяет достичь удовлетворительного согласия с экспериментом.

10. Заключение

В обзоре представлена картина физических явлений, происходящих в гибридных наноструктурах при взаимодействии со светом в результате ближнепольной связи френкелевских экситонов во внешней органической оболочке с поверхностными плазмон-поляритонами, локализованными в их металлическом ядре. Это интенсивно развивающееся направление лежит на стыке субволновой оптики, плазмоники и органической фотоники. Приведены сведения о дипольных и мультипольных локализованных плазмон-поляритонах в металлических наночастицах и о молекулярных экситонах в упорядоченных агрегатах красителей, необходимые для понимания эффектов плекситонной связи и основных закономерностей в спектрах поглощения, рассеяния и люминесценции рассматриваемых наноструктур. Изложены базисные физические подходы и методы описания оптических явлений, возникающих при взаимодействии света с такими структурами, и простые модели для интерпретации разнообразных режимов плекситонной связи, включая случаи слабой, сильной и ультрасильной связи. Помимо традиционно обсуждаемых вопросов, значительное внимание уделено изучению влияния размерных эффектов на поведение оптических спектров металлоорганических наносистем, анализу роли электродипольных, квадрупольных и октупольных плазмонов на характер плекситонной связи, а также исследованию роли пассивного диэлектрического органического слоя (прослойки между плазмонным ядром и экситонной оболочкой) в формировании наноструктур с качественно различными оптическими свойствами. Приведены результаты по спектрам поглощения, рассеяния, экстинкции света, фотолюминесценции и кругового дихроизма гибридных металлоорганических наночастиц различного состава, размеров и геометрической формы (сферы, диски, стержни, призмы).

Теоретический анализ плекситонных эффектов не был ограничен изложением стандартной скалярной "изотропной" модели экситонной оболочки композитной наночастицы, но и включал в себя новый физический подход, основанный на использовании тензорной модели описания молекулярных агрегатов с тангенциальной и нормальной компонентами диэлектрической проницаемости, значительно отличающимися друг от друга. В рамках такого подхода недавно было дано успешное количественное объяснение имеющихся экспериментальных данных по оптическим спектрам плекситонных наносфер и наностержней, адекватно учитывающее анизотропию экситонной оболочки системы. Были рассмотрены и другие недавно изученные на основе новых подходов явления, в том числе репликация спектральных полос плекситонных димеров двухслойных нанодисков и наносфер. Явление было объяснено с помощью численных расчётов методом FDTD и получило наглядную физическую интерпретацию в рамках модели эффективного многоуровневого гамильтониана. В качестве ещё одного примера изученного в последнее время нового явления обсуждалась оптическая хиральность плекситонных систем, проявляющаяся в спектрах кругового дихроизма и экстинкции металлического наностержня, покрытого хиральным J-агрегатом красителя.

Приведённые в обзоре экспериментальные и теоретические данные наглядно демонстрируют, что выбором формы, размера и состава плазмонных и экситонных

подсистем можно радикальным образом влиять на эффективность и характер плекситонной связи в разнообразных гибридных наносистемах. Таким образом, с использованием современных методов синтеза имеется возможность создавать гибридные наночастицы, многослойные наноструктуры и их массивы с новыми уникальными оптическими свойствами. Поэтому металлоорганические наноструктуры и материалы на их основе рассматриваются в качестве перспективных объектов нанофотоники и молекулярной оптоэлектроники. Подобные наноструктуры могут быть использованы для разработки высокочувствительных биологических и химических сенсоров, фотодетекторов с высокой спектральной селективностью, для эффективного сбора и преобразования световой энергии видимого и ближнего ИК-диапазонов, а также для увеличения эффективности флуоресценции. Гибридные металлоорганические наноструктуры представляются перспективными для осуществления эффективной когерентной передачи ближнепольного взаимодействия в нанопотонных устройствах. Такие плекситонные структуры позволяют эффективно контролировать и манипулировать световыми полями на нанометровых пространственных и ультракоротких временных масштабах. Они также представляют интерес для ряда фотонных приложений из-за гигантских значений нелинейно-оптических восприимчивостей молекулярных агрегатов, составляющих органическую компоненту гибридных металлоорганических наносистем. В последние несколько лет интенсивно обсуждается возможность их использования для усиления эффектов оптической хиральности в приложении к задачам избирательного детектирования хиральных органических молекул и их комплексов при малых концентрациях.

В заключение отметим, что во многих аспектах физические подходы и методы описания плекситонных явлений, происходящих в металлоорганических наносистемах, имеют много общего с рассмотрением аналогичных эффектов связи плазмон-поляритонов с экситонами в неорганических композитных материалах, например, в системах, содержащих металлические наночастицы и полупроводниковые квантовые точки, квантовые ямы или квантовые проволоки. В определённой мере это касается и теоретических моделей описания оптических эффектов, обусловленных электромагнитной связью экситонов с поляритонами в микрорезонаторах. Поэтому ряд изложенных в обзоре результатов по оптике металлоорганических наноструктур являются полезными для понимания сущности плекситонных явлений в указанных системах.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 19-79-30086). Мы выражаем глубокую благодарность нашему коллеге Сергею Моритакэ за обсуждение результатов, конструктивные советы, а также за большую помощь, оказанную авторам при подготовке ряда материалов к обзору. Мы также признательны Александру Нарицу за внимательное прочтение рукописи и ценные замечания.

Список литературы

1. Gallop N P et al. *Nat. Mater.* **23** 88 (2024)
2. Perego J et al. *Nat. Commun.* **13** 3504 (2022)
3. Koduru J R, Karri R R, Mubarak N M (Eds) *Hybrid Nanomaterials for Sustainable Applications: Case Studies and Applications* (Amsterdam: Elsevier, 2023) <https://doi.org/10.1016/C2021-0-01044-0>

4. Beddoes B et al. *Opt. Express* **31** 18336 (2023)
5. Xie Y et al. *Polymers* **15** 3721 (2023)
6. Vats G et al. *Adv. Mater.* **35** 2205459 (2023)
7. Youngblood N et al. *Nat. Photon.* **17** 561 (2023)
8. Kim J H et al. *Adv. Mater.* **34** 2104678 (2022)
9. Manzhos S et al. *Adv. Phys. X* **6** 1908848 (2021)
10. Миличко В А и др. *УФН* **186** 801 (2016); Milichko V A et al. *Phys. Usp.* **59** 727 (2016)
11. Reus M A et al. *Adv. Opt. Mater.* **12** 2301008 (2024)
12. Yang S et al. *J. Lumin.* **270** 120560 (2024)
13. Trapani D et al. *Materials* **15** 5450 (2022)
14. Narayan R (Ed.) *Encyclopedia of Sensors and Biosensors* (Amsterdam: Elsevier, 2022)
15. Firoozi A et al. *Sci. Rep.* **13** 11325 (2023)
16. Ates H C et al. *Nat. Rev. Mater.* **7** 887 (2022)
17. Rodrigues F et al. *Photonics* **10** 182 (2023)
18. Chandrasekar R *Chem. Commun.* **58** 3415 (2022)
19. Davis T J, Gómez D E, Roberts A *Nanophotonics* **6** 543 (2017)
20. Fernandez-Bravo A et al. *Nat. Mater.* **18** 1172 (2019)
21. Wang Z et al. *Laser Photon. Rev.* **11** 1700212 (2017)
22. Балькин В И *УФН* **188** 935 (2018); Balykin V I *Phys. Usp.* **61** 846 (2018)
23. Park C et al. *Phys. Rev. Lett.* **113** 113901 (2014)
24. Казанцев Д В и др. *УФН* **187** 277 (2017); Kazantsev D V et al. *Phys. Usp.* **60** 259 (2017)
25. Khodadadi M, Nozhat N, Moshiri S M M *Opt. Express* **28** 3305 (2020)
26. Agranovich V M, Gartstein Yu N, Litinskaya M *Chem. Rev.* **111** 5179 (2011)
27. Will P-A, Reineke S, in *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices* (Ed. O Ostroverkhova) (Amsterdam: Elsevier, 2019) p. 695
28. Zhou Y (Ed.) *Optoelectronic Organic-Inorganic Semiconductor Heterojunctions* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2021)
29. Климов В В *Наноплазмоника* (М.: Физматлит, 2009); Пер. на англ. яз.: Klimov V *Nanoplasmonics* (New York: Pan Stanford Publ., 2014)
30. Chang H et al. "Plasmonic nanoparticles: basics to applications (I)", in *Nanotechnology for Bioapplications* (Advances in Experimental Medicine and Biology, Vol. 1309, Ed. B H Jun) (Singapore: Springer, 2021) p. 133, https://doi.org/10.1007/978-981-33-6158-4_6
31. Lindquist N C et al. *Rep. Prog. Phys.* **75** 036501 (2012)
32. Qazi U Y, Javaid R *Adv. Nanopart.* **5** 27 (2016)
33. Kondorskiy A D, Lebedev V S *J. Russ. Laser Res.* **42** 697 (2021)
34. Трибельский М И, Мирошниченко А Е *УФН* **192** 45 (2022); Tribelsky M I, Miroshnichenko A E *Phys. Usp.* **65** 40 (2022)
35. Хлебцов Н Г, Дыкман Л А, Хлебцов Б Н *Успехи химии* **91** RCR5058 (2022); Khlebtsov N G, Dykman L A, Khlebtsov B N *Russ. Chem. Rev.* **91** RCR5058 (2022)
36. Краснок А Е и др. *УФН* **183** 561 (2013); Krasnok A E et al. *Phys. Usp.* **56** 539 (2013)
37. Лепешов С И и др. *УФН* **188** 1137 (2018); Lepeshov S I et al. *Phys. Usp.* **61** 1035 (2018)
38. Barbillon G (Ed.) *Nanoplasmonics: Fundamentals and Applications* (London: IntechOpen, 2017) <https://doi.org/10.5772/65150>
39. Климов В В *УФН* **191** 1044 (2021); Klimov V V *Phys. Usp.* **64** 990 (2021)
40. Diedenhofen S L et al. *Light Sci. Appl.* **4** e234 (2015)
41. Tam F et al. *Nano Lett.* **7** 496 (2007)
42. Liaw J-W et al. *Opt. Express* **17** 13532 (2009)
43. Ming T et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 191 (2012)
44. Dong J et al. *Nanophotonics* **4** 472 (2015)
45. Lee H et al. *Nanophotonics* **9** 3089 (2020)
46. Kneipp K et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 1667 (1997)
47. Le Ru E C, Etchegoin P G *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects* (Oxford: Elsevier, 2008) <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52779-0.X0001-3>
48. Chen S et al. *J. Phys. Chem. C* **119** 5246 (2015)
49. Khlebtsov B N et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 30903 (2023)
50. Arslanagic S, Ziolkowski R W *Photon. Nanostruct. Fundam. Appl.* **13** 80 (2015)
51. Смирнов Б М *УФН* **187** 1329 (2017); Smirnov B M *Phys. Usp.* **60** 1236 (2017)
52. Lee C et al. *Chem. Rev.* **121** 4743 (2021)
53. Шапиро Б И *Успехи химии* **75** 484 (2006); Shapiro B I *Russ. Chem. Rev.* **75** 433 (2006)
54. Würthner F, Kaiser T E, Saha-Möller C R *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 3376 (2011)
55. Kobayashi T (Ed.) *J-Aggregates* Vol. 2 (Singapore: World Scientific, 2012) <https://doi.org/10.1142/8226>
56. Bricks J L et al. *Methods Appl. Fluoresc.* **6** 012001 (2018)
57. Hestand N J, Spano F C *Chem. Rev.* **118** 7069 (2018)
58. Otsuki J *J. Mater. Chem. A* **6** 6710 (2018)
59. Hecht M, Würthner F *Acc. Chem. Res.* **54** 642 (2021)
60. Ma S et al. *Aggregate* **2** e96 (2021)
61. Shapiro B I et al. *Opt. Express* **26** 30324 (2018)
62. Шапиро Б И и др. *Квантовая электроника* **48** 856 (2018); Shapiro B I et al. *Quantum Electron.* **48** 856 (2018)
63. Wiederrecht G P, Wurtz G A, Bouhelier A *Chem. Phys. Lett.* **461** 171 (2008)
64. Fofang N T et al. *Nano Lett.* **8** 3481 (2008)
65. Lebedev V S et al. *Colloids Surf. A* **326** 204 (2008)
66. Лебедев В С и др. *Квантовая электроника* **40** 246 (2010); Lebedev V S et al. *Quantum Electron.* **40** 246 (2010)
67. Antosiewicz T J, Apell S P, Shegai T *ACS Photon.* **1** 454 (2014)
68. Шапиро Б И и др. *Квантовая электроника* **45** 1153 (2015); Shapiro B I et al. *Quantum Electron.* **45** 1153 (2015)
69. Todisco F et al. *ACS Photon.* **5** 143 (2018)
70. Song T et al. *Nanomaterials* **9** 564 (2019)
71. Watanabe K et al. *Chem. Rev.* **106** 4301 (2006)
72. Kravets V G et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 246806 (2010)
73. Kravets V G et al. *Nano Lett.* **10** 874 (2010)
74. Singh K et al. *Microchem. J.* **197** 109888 (2024)
75. Walters C M et al. *Adv. Mater.* **30** 1705381 (2018)
76. Ralević U et al. *Appl. Surf. Sci.* **434** 540 (2018)
77. Wang A X, Kong X *Materials* **8** 3024 (2015)
78. Sorokin A V et al. *J. Phys. Chem. C* **119** 2743 (2015)
79. Sorokin A V et al. *J. Phys. Chem. C* **124** 10167 (2020)
80. Lu L et al. *Langmuir* **18** 7706 (2002)
81. Hranisavljevic J et al. *J. Am. Chem. Soc.* **124** 4536 (2002)
82. Zhang J, Fu Y, Lakowicz J R *J. Phys. Chem. C* **111** 50 (2007)
83. Akhavan S et al. *ACS Nano* **11** 5430 (2017)
84. Kabbash M E et al. *J. Nanomater.* **2016** 4819040 (2016)
85. Weeraddana D et al. *J. Chem. Phys.* **147** 074117 (2017)
86. Wiederrecht G P, Wurtz G A, Hranisavljevic J *Nano Lett.* **4** 2121 (2004)
87. Bellessa J et al. *Phys. Rev. B* **80** 033303 (2009)
88. Yoshida A, Kometani N *J. Phys. Chem. C* **114** 2867 (2010)
89. Лебедев В С, Медведев А С *Квантовая электроника* **42** 701 (2012); Lebedev V S, Medvedev A S *Quantum Electron.* **42** 701 (2012)
90. Salomon A et al. *ChemPhysChem* **14** 1882 (2013)
91. Balci S *Opt. Lett.* **38** 4498 (2013)
92. DeLacy B G et al. *Nano Lett.* **15** 2588 (2015)
93. Zengin G et al. *Phys. Rev. Lett.* **114** 157401 (2015)
94. Kondorskiy A D et al. *J. Russ. Laser Res.* **36** 175 (2015)
95. Melnikau D et al. *J. Lumin.* **242** 118557 (2022)
96. Bellessa J et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 036404 (2004)
97. Symonds C et al. *New J. Phys.* **10** 065017 (2008)
98. Cade N I, Ritman-Meer T, Richards D *Phys. Rev. B* **79** 241404 (2009)
99. Bellessa J et al. *Electronics* **3** 303 (2014)
100. Чмерева Т М, Кучеренко М Г, Курмангалеев К С *Оптика и спектроскопия* **120** 941 (2016); Chmereva T M, Kucherenko M G, Kurmangaleev K S *Opt. Spectrosc.* **120** 881 (2016)
101. Matsui H, in *Noble and Precious Metals—Properties, Nanoscale Effects and Applications* (Eds M Seehra, A Bristow) (London: IntechOpen, 2017) Ch. 5, <https://doi.org/10.5772/intechopen.71466>
102. Forn-Díaz P et al. *Rev. Mod. Phys.* **91** 025005 (2019)
103. Bitton O, Gupta S N, Haran G *Nanophotonics* **8** 559 (2019)
104. Liu R et al. *Phys. Rev. B* **103** 235430 (2021)
105. Кучеренко М Г, Налбандян В М, Чмерева Т М *Оптика и спектроскопия* **130** 745 (2022); Kucherenko M G, Nalbandyan V M, Chmereva T M *Opt. Spectrosc.* **130** 593 (2022)
106. Kim Y et al. *Nanophotonics* **12** 413 (2023)
107. Hirai K, Hutchison J A, Uji-i H *Chem. Rev.* **123** 8099 (2023)
108. Jiang P et al. *Opt. Express* **27** 16613 (2019)

109. Tserkezis C et al. *Rep. Prog. Phys.* **83** 082401 (2020)
110. Deng X et al. *Opt. Express* **31** 32082 (2023)
111. Tserkezis C *Phys. Rev. A* **107** 043707 (2023)
112. Manjavacas A, García de Abajo F J, Nordlander P *Nano Lett.* **11** 2318 (2011)
113. DeLacy B G et al. *Opt. Express* **21** 19103 (2013)
114. Schlather A E et al. *Nano Lett.* **13** 3281 (2013)
115. Wurtz G A et al. *Nano Lett.* **7** 1297 (2007)
116. Лебедев В С, Медведев А С *Квантовая электроника* **43** 1065 (2013); Lebedev V S, Medvedev A S *Quantum Electron.* **43** 1065 (2013)
117. Lebedev V S, Medvedev A S *J. Russ. Laser Res.* **34** 303 (2013)
118. Моритака С С и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН* (9) 41 (2020); Moritaka S S et al. *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **47** 280 (2020)
119. Моритака С С, Лебедев В С *Краткие сообщения по физике ФИАН* (12) 112 (2023); Moritaka S S, Lebedev V S *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **50** 589 (2023)
120. Chen H et al. *J. Phys. Chem. C* **116** 14088 (2012)
121. Thomas R et al. *ACS Nano* **12** 402 (2018)
122. Zengin G et al. *Sci. Rep.* **3** 3074 (2013)
123. Simon T et al. *J. Phys. Chem. C* **120** 12226 (2016)
124. Nan F et al. *Nano Lett.* **15** 2705 (2015)
125. Ni W et al. *Nano Lett.* **10** 77 (2010)
126. Lekeufack D D et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 253107 (2010)
127. Melnikau D et al. *Nanoscale Res. Lett.* **8** 134 (2013)
128. Vasa P et al. *EPJ Web Conf.* **41** 09018 (2013)
129. Vasa P et al. *Nature Photon.* **7** 128 (2013)
130. Vasa P, Lienau C *ACS Photon.* **5** 2 (2018)
131. Fain N, Ellenbogen T, Schwartz T *Phys. Rev. B* **100** 235448 (2019)
132. Ates S et al. *Opt. Lett.* **45** 5824 (2020)
133. Guo J et al. *Nanoscale* **13** 15812 (2021)
134. Dey J, Virdi A, Chandra M *Nanoscale* **15** 17879 (2023)
135. Sukharev M, Nitzan A *J. Phys. Condens. Matter* **29** 443003 (2017)
136. Manuel A P et al. *J. Mater. Chem. C* **7** 1821 (2019)
137. Kholmicheva N et al. *Nanophotonics* **8** 613 (2019)
138. Vasa P *Adv. Phys. X* **5** 1749884 (2020)
139. He Z et al. *Appl. Sci.* **10** 1774 (2020)
140. Wei H et al. *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100889 (2021)
141. Törmä P, Barnes W L *Rep. Prog. Phys.* **78** 013901 (2015)
142. Cao E et al. *Nanophotonics* **7** 145 (2018)
143. Han Z, Bozhevolnyi S I *Rep. Prog. Phys.* **76** 016402 (2013)
144. Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W *Nature* **424** 824 (2003)
145. Zhang J, Zhang L, Xu W *J. Phys. D* **45** 113001 (2012)
146. Raether H *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 111) (Berlin: Springer-Verlag, 1988) <https://doi.org/10.1007/BFb0048317>
147. Girard C, Joachim C, Gauthier S *Rep. Prog. Phys.* **63** 893 (2000)
148. Bohren C F, Huffman D R *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1998); Пер. на русск. яз. 1-го изд.: Борен К, Хафмен Д *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М.: Мир, 1986)
149. Hohenau A, Leitner A, Aussenegg F R, in *Surface Plasmon Nanophotonics* (Springer Series in Optical Sciences, Vol. 131, Eds M L Brongersma, P G Kik) (Dordrecht: Springer, 2007) p. 11, https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4333-8_2
150. Koch W, Holthausen M C *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Weinheim: Wiley-VCH, 2001)
151. Chateau D et al. *Nanoscale* **7** 1934 (2015)
152. Cardinal M F et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 10417 (2010)
153. Melnikau D et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 354 (2016)
154. Scarabelli L, Liz-Marzán L M *ACS Nano* **15** 18600 (2021)
155. Yin Z et al. *RSC Adv.* **6** 86297 (2016)
156. Swarnapali A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 21133 (2015)
157. Gaponenko S V *Introduction to Nanophotonics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2010)
158. Novotny L, Hecht B *Principles of Nano-Optics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2012); Пер. на русск. яз. 1-го изд.: Новотный Л, Хехт Б *Основы нанооптики* (М.: Физматлит, 2011)
159. Bigot J-Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 4702 (1995)
160. Inouye H et al. *Phys. Rev. B* **57** 11334 (1998)
161. Kreibig U, Vollmer M *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer Series in Materials Science, Vol. 25) (Berlin: Springer-Verlag, 1995) <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>
162. Johnson P B, Christy R W *Phys. Rev. B* **6** 4370 (1972)
163. Babar S, Weaver J H *Appl. Opt.* **54** 477 (2015)
164. Palik E D (Ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids II* (Boston: Academic Press, 1991)
165. Rakić A D *Appl. Opt.* **34** 4755 (1995)
166. Кондорский А Д, Мекшун А В *Краткие сообщения по физике ФИАН* (12) 96 (2023); Kondorskiy A D, Mekshun A V *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **50** 557 (2023)
167. Kondorskiy A D, Mekshun A V *J. Russ. Laser Res.* **44** 627 (2023)
168. Fuchs R, Claro F *Phys. Rev. B* **35** 3722 (1987)
169. Ruppin R, Yatom H *Phys. Status Solidi B* **74** 647 (1976)
170. Александров А Ф, Рухадзе А А *Лекции по электродинамике плазмоподобных сред* (М.: Изд-во Моск. ун-та. Физ. фак. МГУ, 1999)
171. Kelly K L et al. *J. Phys. Chem. B* **107** 668 (2003)
172. Kondorskiy A D, Lam N T, Lebedev V S *J. Russ. Laser Res.* **39** 56 (2018)
173. Creighton J A, Eadon D G *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** 3881 (1991)
174. Kometani N et al. *Langmuir* **17** 578 (2001)
175. Мекшун А В и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН* (9) 34 (2020); Mekshun A V et al. *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **47** 276 (2020)
176. Payne E M et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 2150 (2006)
177. Khlebtsov B N, Melnikov A, Khlebtsov N G *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **107** 306 (2007)
178. Zenin V A et al. *ACS Photon.* **7** 1067 (2020)
179. Ray D, Kiselev A, Martin O J F *Opt. Express* **29** 24056 (2021)
180. Frenkel J *Phys. Rev.* **37** 1276 (1931)
181. Давыдов А С *Теория молекулярных экситонов* (М.: Наука, 1968); Пер. на англ. яз.: Davydov A S *Theory of Molecular Excitons* (New York: Plenum Press, 1971)
182. Шапиро Б И *Рос. нанотехнологии* **3** 72 (2008); Shapiro B I *Nanotechnol. Russ.* **3** 139 (2008)
183. Todisco F et al. *ACS Nano* **9** 9691 (2015)
184. Takeshima N et al. *Nanoscale Res. Lett.* **15** 15 (2020)
185. Asanuma H et al. *J. Photochem. Photobiol. C* **13** 124 (2012)
186. Ciardelli F, Ruggeri G, Pucci A *Chem. Soc. Rev.* **42** 857 (2013)
187. Шапиро Б И и др. *Рос. нанотехнологии* **5** 35 (2010); Shapiro B I et al. *Nanotechnol. Russ.* **5** 58 (2010)
188. Kobayashi T (Ed.) *J-Aggregates* (Singapore: World Scientific, 1996) <https://doi.org/10.1142/3168>
189. Brixner T et al. *Adv. Energy Mater.* **7** 1700236 (2017)
190. Lee C C et al. *Chem. Soc. Rev.* **38** 671 (2009)
191. Bardeen C J *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 127 (2014)
192. McRae E G, Kasha M *J. Chem. Phys.* **28** 721 (1958)
193. Kasha M, in *Physical Processes in Radiation Biology. Proc. of an Intern. Symp., Michigan State Univ., May 6–8, 1963* (Eds L Augenstein, R Mason, B Rosenberg) (New York: Academic Press, 1964) p. 17
194. Kasha M, Rawls H R, El-Bayoumi M A *Pure Appl. Chem.* **11** 371 (1965)
195. Didraga C et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 14976 (2004)
196. Scheblykin I G et al. *J. Phys. Chem. B* **105** 4636 (2001)
197. Моритака С С, Лебедев В С *Письма в ЖЭТФ* **118** 794 (2023); Moritaka S S, Lebedev V S *JETP Lett.* **118** 792 (2023)
198. Moritaka S S, Lebedev V S *J. Chem. Phys.* **160** 074901 (2024)
199. Dicke R H *Phys. Rev.* **93** 99 (1954)
200. Gierschner J et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2686 (2013)
201. Gierschner J, Park S Y *J. Mater. Chem. C* **1** 5818 (2013)
202. Chuang C et al. *Chem* **5** 3135 (2019)
203. Deshmukh A P et al. *J. Phys. Chem. C* **123** 18702 (2019)
204. Zhu T, Wan Y, Huang L *Acc. Chem. Res.* **50** 1725 (2017)
205. Levitz A, Marmarchi F, Henary M *Photochem. Photobiol. Sci.* **17** 1409 (2018)
206. Doria S et al. *ACS Nano* **12** 4556 (2018)
207. Богданов В Л и др. *Письма в ЖЭТФ* **53** 100 (1991); Bogdanov V L et al. *JETP Lett.* **53** 105 (1991)
208. Wang Y *J. Opt. Soc. Am. B* **8** 981 (1991)
209. Журавлев Ф А и др. *Письма в ЖЭТФ* **56** 264 (1992); Zhuravlev F A et al. *JETP Lett.* **56** 260 (1992)
210. Шелковников В В и др. *Журн. структурной химии* **34** (6) 90 (1993); Shelkovnikov V V et al. *J. Struct. Chem.* **34** 909 (1993)
211. Gadonas R, Feller K-H, Pugzlys A *Opt. Commun.* **112** 157 (1994)

212. Spano F C, Knoester J, in *Advances in Magnetic and Optical Resonance* Vol. 18 (Ed. W S Warren) (New York: Academic Press, 1994) p. 117
213. Markov R V et al. *Nonlinear Opt.* **25** 365 (2000)
214. Шелковников В В и др. *Оптика и спектроскопия* **92** 958 (2002); Shelkovnikov V V et al. *Opt. Spectrosc.* **92** 884 (2002)
215. Shelkovnikov V V, Plekhanov A I, in *Macro to Nano Spectroscopy* (Ed. J Uddin) (Rijeka: IntechOpen, 2012) p. 317, <https://doi.org/10.5772/48055>
216. Lee Y U et al. *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701400 (2018)
217. Gerasimova T N et al. *Chem. Sustain. Dev.* **8** 109 (2000)
218. Марков Р В и др. *Квантовая электроника* **31** 1063 (2001); Markov R V et al. *Quantum Electron.* **31** 1063 (2001)
219. Марков Р В и др. *ЖЭТФ* **126** 549 (2004); Markov R V et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **99** 480 (2004)
220. Sasaki F, Kano T, Kobayashi S *Phys. Rev. B* **63** 205411 (2001)
221. Bednarz M, Knoester J *J. Phys. Chem. B* **105** 12913 (2001)
222. Kano H, Kobayashi T *J. Chem. Phys.* **116** 184 (2002)
223. Rehhausen C et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 6612 (2020)
224. Belko N V et al. *J. Phys. Chem. C* **126** 7922 (2022)
225. Jumbo-Nogales A et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 10198 (2022)
226. Knoester J, Spano F C, in *J-Aggregates* (Ed. T Kobayashi) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 111, https://doi.org/10.1142/9789812830029_0005
227. Nishimura K, Tokunaga E, Kobayashi T *Chem. Phys. Lett.* **395** 114 (2004)
228. Dijkstra A G, Jansen T C, Knoester J *J. Chem. Phys.* **128** 164511 (2008)
229. Milota F et al. *J. Chem. Phys.* **131** 054510 (2009)
230. Abramavicius D et al. *Chem. Rev.* **109** 2350 (2009)
231. Ginsberg N S, Cheng Y-C, Fleming G R *Acc. Chem. Res.* **42** 1352 (2009)
232. Bolzonello L, Fassioli F, Collini E *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4996 (2016)
233. Quenzel T et al. *ACS Nano* **16** 4693 (2022)
234. Peruffo N, Mancin F, Collini E *Adv. Opt. Mater.* **11** 2203010 (2023)
235. Russo M et al. *Adv. Opt. Mater.* **12** 2400821 (2024)
236. Fidler H, Knoester J, Wiersma D A *J. Chem. Phys.* **98** 6564 (1993)
237. Minoshima K et al. *Chem. Phys. Lett.* **218** 67 (1994)
238. Gadonas R et al. *J. Chem. Phys.* **106** 8374 (1997)
239. Hirschmann R et al. *Chem. Phys. Lett.* **151** 60 (1988)
240. Malyshev V A, Moreno P *Phys. Rev. A* **53** 416 (1996)
241. Malyshev V A, Glaeske H, Feller K-H *Phys. Rev. A* **58** 670 (1998)
242. Glaeske H, Malyshev V A, Feller K-H *Phys. Rev. A* **65** 033821 (2002)
243. Klugkist J A, Malyshev V, Knoester J *J. Chem. Phys.* **127** 164705 (2007)
244. Klugkist J A, Malyshev V A, Knoester J *J. Chem. Phys.* **128** 084706 (2008)
245. Заболотский А А *Оптика и спектроскопия* **101** 642 (2006); Zabolotskii A A *Opt. Spectrosc.* **101** 606 (2006)
246. Заболотский А А *ЖЭТФ* **133** 466 (2008); Zabolotskii A A *J. Exp. Theor. Phys.* **106** 404 (2008)
247. Нестеров Л А и др. *Оптика и спектроскопия* **115** 572 (2013); Nesterov L A et al. *Opt. Spectrosc.* **115** 499 (2013)
248. Заболотский А А *Автометрия* **52** (1) 92 (2016); Zabolotskii A A *Optoelectron. Instrum. Data Process.* **52** 76 (2016)
249. Boyd R W *Nonlinear Optics* (Amsterdam: Elsevier, 2008)
250. Wooten F *Optical Properties of Solids* (New York: Academic Press, 1972)
251. Kondorskiy A D, Moritaka S S, Lebedev V S *Opt. Express* **30** 4600 (2022)
252. Kondorskiy A D *Chinese Opt. Lett.* **22** 093602 (2024)
253. Grynberg G, Aspect A, Fabre C *Introduction to Quantum Optics: From the Semi-Classical Approach to Quantized Light* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2010)
254. Meystre P, Sargent M (III) *Elements of Quantum Optics* (Berlin: Springer, 2007)
255. Абрикосов А А, Горьков Л П, Дзялошинский И Е *Методы квантовой теории поля в статистической физике* (М.: Физматгиз, 1962); Пер. на англ. яз.: Abrikosov A A, Gorkov L P, Dzyaloshinski I E *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1963)
256. Campa A et al. *Physics of Long-Range Interacting Systems* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2014) Ch. 7
257. White A J, Galperin M *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 13809 (2012)
258. Зубарев Д Н *УФН* **71** 71 (1960); Zubarev D N *Sov. Phys. Usp.* **3** 320 (1960)
259. Fuller K A *Opt. Lett.* **18** 257 (1993)
260. Aden A L, Kerker M *J. Appl. Phys.* **22** 1242 (1951)
261. Güttler A *Ann. Physik* **11** 65 (1952) <https://doi.org/10.1002/andp.19524460202>
262. Ruppini R, Englman R *J. Phys. C* **1** 630 (1968)
263. Irimajiri A, Hanai T, Inouye A *J. Theor. Biol.* **78** 251 (1979)
264. Bhandari R *Appl. Opt.* **24** 1960 (1985)
265. Wu Z S, Wang Y P *Radio Sci.* **26** 1393 (1991)
266. Sinzig J, Quinten M *Appl. Phys. A* **58** 157 (1994)
267. Stratton J A *Electromagnetic Theory* (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2007); Пер. на русск. яз. 1-го изд.: Страттон Дж А *Теория электромагнетизма* (М.-Л.: Гостехиздат, 1948)
268. Barber P W, Hill S C *Light Scattering by Particles: Computational Methods* (Advanced Ser. in Applied Physics, Vol. 2) (Singapore: World Scientific, 1990)
269. Scaife B K P *Principles of Dielectrics* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1998)
270. Voshchinnikov N V, Farafonov V G *Astrophys. Space Sci.* **204** 19 (1993)
271. Wang D-S, Kerker M *Phys. Rev. B* **25** 2433 (1982)
272. Ambjörnsson T et al. *Phys. Rev. B* **73** 085412 (2006)
273. Taflov A, Hagness S C *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method* (Boston: Artech House, 2005)
274. Waterman P C *Phys. Rev. D* **3** 825 (1971)
275. Mishchenko M I, Travis L D, Lacis A A *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2002)
276. Hafner Ch *The Generalized Multipole Technique for Computational Electromagnetics* (Boston: Artech House, 1990)
277. Moreno E et al. *J. Opt. Soc. Am. A* **19** 101 (2002)
278. Yurkin M A, Hoekstra A G *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **106** 558 (2007)
279. Lee J, Mal A K *Appl. Math. Comput.* **67** 135 (1995) [https://doi.org/10.1016/0096-3003\(94\)00057-B](https://doi.org/10.1016/0096-3003(94)00057-B)
280. Nitzan A, Brus L E *J. Chem. Phys.* **75** 2205 (1981)
281. Gersten J, Nitzan A *J. Chem. Phys.* **75** 1139 (1981)
282. Gersten J, Nitzan A *J. Chem. Phys.* **73** 3023 (1980)
283. Shah R A et al. *Phys. Rev. B* **88** 075411 (2013)
284. Joe Y S, Satanin A M, Kim C S *Phys. Scr.* **74** 259 (2006)
285. Miroshnichenko A E, Flach S, Kivshar Yu S *Rev. Mod. Phys.* **82** 2257 (2010)
286. Krivenkov V et al. *Laser Photon. Rev.* **13** 1800176 (2019)
287. Fleischhauer M, Imamoglu A, Marangos J P *Rev. Mod. Phys.* **77** 633 (2005)
288. Peng B et al. *Nat. Commun.* **5** 5082 (2014)
289. Limonov M F et al. *Nature Photon.* **11** 543 (2017)
290. Gallinet B, in *Fano Resonances in Optics and Microwaves: Physics and Applications* (Springer Ser. in Optical Sciences, Vol. 219, Eds E Kamenetskii, A Sadreev, A Miroshnichenko) (Cham: Springer, 2018) p. 109, https://doi.org/10.1007/978-3-319-99731-5_5
291. Fano U *Phys. Rev.* **124** 1866 (1961)
292. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика: Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1989); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1991)
293. Dong Z C et al. *Nature Photon.* **4** 50 (2010)
294. Jaynes E T, Cummings F W *Proc. IEEE* **51** 89 (1963)
295. Моритакэ С С, Лебедев В С *Квантовая электроника* **54** 362 (2024)
296. Gómez D E, Giessen H, Davis T J J *J. Phys. Chem. C* **118** 23963 (2014)
297. Кондорский А Д, Лебедев В С *Квантовая электроника* **48** 1035 (2018); Kondorskiy A D, Lebedev V S *Quantum Electron.* **48** 1035 (2018)
298. Кондорский А Д, Мекшун А В *Краткие сообщения по физике ФИАН* (10) 55 (2022); Kondorskiy A D, Mekshun A V *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **49** 341 (2022)
299. Kondorskiy A D, Lebedev V S *Opt. Express* **27** 11783 (2019)
300. Wiederrecht G P, Hall, J E, Bouhelier A *Phys. Rev. Lett.* **98** 083001 (2007)
301. Petoukhov C E, Dani K M, O'Carroll D M *Polymers* **12** 2141 (2020)

302. Faucheaux J A, Fu J, Jain P K *J. Phys. Chem. C* **118** 2710 (2014)
303. Chen H et al. *J. Phys. Chem. C* **116** 14088 (2012)
304. Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J *Chem. Phys. Lett.* **26** 163 (1974)
305. Campion A, Kambhampati P *Chem. Soc. Rev.* **27** 241 (1998)
306. Cui L et al. *Sci. Rep.* **5** 11920 (2015)
307. Pockrand I et al. *J. Chem. Phys.* **70** 3401 (1979)
308. Pompa P P et al. *Nature Nanotechnol.* **1** 126 (2006)
309. Yeh D-M et al. *Nanotechnology* **19** 345201 (2008)
310. Dulkeith E et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 203002 (2002)
311. Liu X et al. *Nature Photon.* **9** 30 (2015)
312. Liu W et al. *Nano Lett.* **16** 1262 (2016)
313. Pelton M, Storm S D, Leng H *Nanoscale* **11** 14540 (2019)
314. Khitrova G et al. *Nature Phys.* **2** 81 (2006)
315. Wu F et al. *ACS Nano* **15** 2292 (2021)
316. Petoukhoff C E, Dani K M, O'Carroll D M, in *JSAP–OSA Joint Symp. 2019 Abstracts, OSA Technical Digest* (Washington, DC: Optica Publ. Group, 2019) paper 18p_E208_13, https://doi.org/10.1364/JSAP.2019.18p_E208_13
317. Xiong X et al. *Nanophotonics* **9** 257 (2020)
318. Balci F M et al. *J. Phys. Chem. C* **123** 26571 (2019)
319. Schwartz T et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 196405 (2011)
320. Sato T et al. *Chem. Lett.* **30** 402 (2001)
321. Wurtz G A, Hranisavljevic J, Wiederrecht G P *J. Microsc.* **210** 340 (2003)
322. Uwada T et al. *J. Phys. Chem. C* **111** 1549 (2007)
323. Yoshida A, Yonezawa Y, Kometani N *Langmuir* **25** 6683 (2009)
324. Vujačić A et al. *J. Phys. Chem. C* **116** 4655 (2012)
325. Laban B et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 23393 (2014)
326. Laban B B, Vodnik V, Vasić V *Nanospectroscopy* **1** 5460 (2015)
327. Gülen D *J. Phys. Chem. C* **114** 13825 (2010)
328. Balci S et al. *ACS Photon.* **3** 2010 (2016)
329. Лам Н Т, Кондорский А Д, Лебедев В С *Краткие сообщения по физике ФИАН* (12) 34 (2019); Lam N T, Kondorskiy A D, Lebedev V S *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **46** 390 (2019)
330. Yoshida A, Uchida N, Kometani N *Langmuir* **25** 11802 (2009)
331. Solomon M L et al. *Acc. Chem. Res.* **53** 588 (2020)
332. Zhu J et al. *Nano Lett.* **21** 3573 (2021)
333. He C et al. *Nano Lett.* **23** 9428 (2023)
334. Kumar M et al. *ACS Appl. Nano Mater.* **6** 13894 (2023)
335. Cheng Q et al. *Nano Lett.* **23** 11376 (2023)
336. Gunnarsson L et al. *J. Phys. Chem. B* **109** 1079 (2005)
337. Scherer P O J, Fischer S F *Chem. Phys.* **86** 269 (1984)
338. Misawa K et al. *J. Lumin.* **60–61** 812 (1994)
339. Tani T et al. *J. Lumin.* **122–123** 244 (2007)
340. Obara Y et al. *Int. J. Mol. Sci.* **13** 5851 (2012)
341. Haverkort F, Stradomska A, Knoester J *J. Phys. Chem. B* **118** 8877 (2014)
342. Pugzlys A et al. *Int. J. Photoenergy* **2006** 029623 (2006)
343. Qiu C et al. *Laser Photon. Rev.* **4** 268 (2010)
344. Roth J, Dignam M J *J. Opt. Soc. Am.* **63** 308 (1973)
345. Auguié B, Le Ru E C *J. Phys. Chem. C* **122** 19110 (2018)
346. Tang C, Auguié B, Le Ru E C *ACS Photon.* **5** 5002 (2018)
347. Tang C, Auguié B, Le Ru E C *Phys. Rev. A* **104** 033502 (2021)
348. Auguié B, Darby B L, Le Ru E C *Nanoscale* **11** 12177 (2019)
349. Tang C, Auguié B, Le Ru E C *Phys. Rev. B* **103** 085436 (2021)
350. Kalsin A M et al. *Science* **312** 420 (2006)
351. Kowalczyk B et al. *Nature Mater.* **11** 227 (2012)
352. Stete F et al. *ACS Photon.* **10** 2511 (2023)

Optics of plasmon-exciton nanostructures: theoretical models and physical phenomena in metal/J-aggregate systems

V.S. Lebedev⁽¹⁾, A.D. Kondorskiy⁽²⁾

Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation

E-mail: ⁽¹⁾ vlebedev@lebedev.ru, ⁽²⁾ kondorskiy@lebedev.ru

We review the studies of a wide range of optical phenomena resulting from near-field coupling between excitons and localized surface plasmon-polaritons in hybrid nanostructures. Modern physical approaches and theoretical models reported here for the description of light absorption, scattering, and extinction spectra are appropriate for interpreting physical effects in nanosystems containing metals and various excitonic materials, such as molecular aggregates of organic dyes or inorganic quantum-confined semiconductor structures. Using the example of hybrid nanosystems composed of a metallic core and an outer shell of dye J-aggregate, we perform a theoretical analysis of the optical spectra behavior in the regimes of weak, strong, and ultrastrong plasmon-exciton coupling. We consider resonance and antiresonance phenomena induced by the coupling of an exciton with dipole and multipole plasmons, including a pronounced dip in light absorption, as well as the spectral band replication effect of plexcitonic nanoparticles and their dimers. In addition, we discuss the significant roles of the size-dependent permittivity of the metallic core, the effects of anisotropy and chirality of the excitonic J-aggregate shell, and the influence of an intermediate passive layer on the formation of the optical spectra of bilayer, trilayer, and multilayer nanoparticles. The review outlines the experimental and theoretical results for hybrid nanosystems of various geometrical shapes, sizes, and compositions, broadens our understanding of the physical phenomena caused by the plasmon-exciton coupling, and represents the current state of research in the optics of metalorganic nanostructures.

Keywords: nanophotonics, optical spectra, light–matter interaction, plexcitonics, plasmon-exciton interaction, hybrid nanomaterials, core-shell nanoparticles, metal/J-aggregate nanostructures, localized surface plasmon-polaritons, delocalized Frenkel excitons

PACS numbers: 42.25.Bs, **71.35. – y**, **78.67. – n**

Bibliography — 352 references

Received 7 May 2024, revised 27 August 2024

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (1) 50–93 (2025)

Physics – Uspekhi **68** (1) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.08.039742>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.08.039742>