

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОВОДЯЩЕГО ЗАМАГНИЧЕННОГО НАНОЦИЛИНДРА С ЭКСИТОНОГЕННОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Кучеренко М.Г., д-р. физ.-мат. наук, профессор,
Воронцов А.А.

Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет

В работе [1] получено точное решение задачи о поглощении энергии электромагнитного поля молекулами и кристаллоподобными молекулярными агрегатами, образующими внешнюю оболочку протяженного проводящего наноцилиндра при наличии внешнего магнитного поля. Приведены аналитические выражения для дипольной поляризуемости композитного наноцилиндра с замагниченной электронной плазмой металлического компонента в прозрачной стеклообразной среде. Учитывалось, что в кристаллоподобных молекулярных оболочках слоистых цилиндров возникают экситоны Френкеля, обуславливающие появление новых резонансов в функции отклика.

В данной работе рассмотрен коаксиальный слоистый нанокомпозит с проводящей жилой (диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_1(\omega)$ на частоте ω) и диэлектрической оболочкой (проницаемость ε_2), помещенный в диэлектрическую среду с проницаемостью ε_3 . Если молекула находится вблизи поверхности нанокомпозита (в его ближнем поле), а $\mathbf{p}_{if} = \langle i | \hat{\mathbf{p}} | f \rangle$ – ее электронный дипольный момент перехода между основным i и возбужденным f состояниями, скорость $w(\omega | r, \theta)$ поглощения фотонов молекулярной системой в точке с координатами (r, θ) будет определяться выражением [1]

$$w(\omega | r, \theta) = \frac{2\gamma}{\hbar^2} \frac{|\mathbf{p}_{if} \mathbf{E}_3(r, \theta)|^2}{[(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma^2]}, \quad (1)$$

где $\mathbf{E}_3(r, \theta)$ – напряженность локального поля в точке (r, θ) расположения молекулы вне слоистого цилиндра ($r > R_2$), определенная формулой

$$\mathbf{E}_3(r, \theta) = \mathbf{E}_0 + \ddot{\mathbf{G}}_2(r, \theta) \ddot{\mathbf{A}}(\varepsilon_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3) \mathbf{E}_0. \quad (2)$$

Здесь $\ddot{\mathbf{G}}_2(r, \theta) = r^{-2} [2\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \ddot{\mathbf{I}}]$ – двумерный тензор Грина квазистатического поля поляризованного цилиндра; ω_{if} – резонансная частота внутримолекулярного радиационного перехода $i \rightarrow f$; γ – ширина Лоренцева контура полосы поглощения молекулы. Другие максимумы в спектре поглощения (1) будут обуслов-

лены плазмонными резонансами тензора $\vec{\mathbf{A}}(\omega | \varepsilon_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3)$ удельной поляризуемости композитного цилиндра [2]

$$\vec{\mathbf{A}}(\vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3) = \left[(\vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{B}) + \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) + (\vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{B}) - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)\xi^2 \right] \times \\ \times \left[(\vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{B}) + \varepsilon_2)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3) + (\vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{B}) - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)\xi^2 \right]^{-1} R_2^2, \quad (3)$$

где $\xi = R_1 / R_2$ – отношение радиуса проводящей жилы к общему радиусу цилиндра вместе с его оболочкой. Второе слагаемое в правой части (2) определяет вклад поля двумерного диполя в напряженность $\mathbf{E}_3(r, \theta)$ суммарного поля вне цилиндра. Скорость поглощения фотонов (1) является магнитозависимой величиной в силу зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega | \mathbf{B})$ металла от индукции $\mathbf{B}$ внешнего магнитного поля.

Расчеты напряженности ближнего поля $\mathbf{E}_3(r, \theta)$ были сделаны в [1] на основе формулы (1), то есть в предположении о размещении поглощающей свет молекулы вне оболочки цилиндра. В данной работе мы определим локальную скорость поглощения энергии композитной оболочечной наноструктурой в двух вариантах: а) в предположении о том, что поглощение энергии поля происходит лишь в экситоногенной оболочке композита и б) вводя представление об эффективной поляризуемости нанокомпозита в расчете на единицу длины цилиндра.

а) В случае, когда проводящий наноцилиндр окружен оболочкой из органических молекул (например, псевдоцианиновых красителей), сгруппированных в J-агрегаты, образуется квазикристаллический слой, представляющий собой однородно поглощающую свет систему, с генерацией в этом слое *экситонов Френкеля*. В этом случае, скорость $w(\omega | R_1, R_2)$ поглощения фотонов оболочкой цилиндрического нанокомпозита будет определяться интегралом от квадрата напряженности $\mathbf{E}_2(r, \theta)$ локального поля в слое толщиной $\Delta R = R_2 - R_1$ [1]

$$w(\omega | R_1, R_2) = \frac{\omega}{2\pi} \int_{R_1}^{R_2} \int_0^{2\pi} \text{Im } \varepsilon_2(\omega) |\mathbf{E}_2(r, \theta | \omega)|^2 d\theta r dr. \quad (4)$$

Диэлектрическая проницаемость ε_2 покрывающего слоя в этом случае имеет сильную частотную зависимость, обусловленную наличием экситонных мод в кристаллоподобном материале оболочки [3]

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{\Omega^2 F}{[\omega + i\Gamma(\omega)]^2 - \omega_{res}^2(0)}, \quad (5)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость, обусловленная всеми другими состояниями электронов, кроме экситонных состояний; $\Gamma(\omega)$ – скорость релаксации, обусловленная взаимодействием экситонов с фононами; Ω^2 – квадрат «плазменной частоты» электронов оболочечного слоя; F – сила осциллятора экситонного перехода; $\omega_{res}(0)$ – частота, отвечающая середине экситонной зоны. В расчетах использовались значения частотных параметров экситонов, характерные для органических молекулярных кристаллов: $\Omega^2 F = 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\Gamma = 10^{11} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\omega_{res}(0) = 10^{15} \text{ с}^{-1}$ [3].

Данный вариант может быть расширен на случай, когда диэлектрическая оболочка наноцилиндра имеет нулевой коэффициент поглощения (мнимая часть диэлектрической проницаемости материала оболочки равна нулю), а поглощают свет молекулы, внедренные в толщу оболочки.

Скорость $w(\omega | R_2 > r > R_1, \theta)$ поглощения фотонов молекулами, внедренными в диэлектрическую оболочку цилиндрического нанокомпозита будет по-прежнему определяться выражением (1), однако теперь вместо поля $\mathbf{E}_3(r, \theta | \mathbf{B})$ в нем должна фигурировать величина $\mathbf{E}_2(r, \theta | \mathbf{B})$ – напряженность локального неоднородного электрического поля в точке расположения молекулы внутри оболочечного слоя $R_2 > r > R_1$

$$\mathbf{E}_2(r, \theta) = \vec{\nabla} \left[\vec{\mathbf{C}}(\varepsilon_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3) - \vec{\mathbf{D}}(\varepsilon_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3) / r^2 \right] \mathbf{E}_0 \mathbf{r}. \quad (6)$$

Здесь тензоры $\vec{\mathbf{C}}(\varepsilon_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3)$ и $\vec{\mathbf{D}}(\varepsilon_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3)$ связаны друг с другом соотношениями

$$\vec{\mathbf{D}} = \left[\vec{\mathbf{B}} - \vec{\mathbf{I}} + \vec{\mathbf{A}} / R_2^2 \right] \left[1 / R_2^2 - 1 / R_1^2 \right]^{-1}, \quad \vec{\mathbf{C}} = \vec{\mathbf{B}} + \vec{\mathbf{D}} / R_1^2, \quad (7)$$

а тензор $\vec{\mathbf{B}}$ определен равенством

$$\left[\vec{\varepsilon}_1(\omega) + \varepsilon_2 \vec{\mathbf{I}} \right] \vec{\mathbf{B}}(\omega) = -(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) \vec{\mathbf{A}}(\omega) / R_2^2 + (\varepsilon_2 + \varepsilon_3) \vec{\mathbf{I}}, \quad (8)$$

в котором тензор $\vec{\mathbf{A}}$ представлен формулой (3). Вектор $\mathbf{E}_1$ напряженности однородного поля в приосевой области (в корде) композита, вообще говоря, не коллинеарен вектору $\mathbf{E}_0$, т.к. $\mathbf{E}_1 = \vec{\mathbf{B}}(\vec{\varepsilon}_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3) \mathbf{E}_0$

На рис. 1 представлены карты распределения скорости поглощения энергии поля (в единицах $\hbar\omega$) оболочкой из молекулярных J-агрегатов *слоистого поляризованного наноцилиндра* с замагниченной электронной плазмой ($B=10$ Тл) проводящего корда для различных частот ω , в том числе и близких к резонансной плазмонной частоте цилиндра с оболочкой. Для сплошного цилиндра в вакууме эта частота $\Omega_{res}^{(1)} = \omega_p / \sqrt{2} \approx 0,707\omega_p$. В случае

оболочечного цилиндра аксиально-симметричная картина распределения скорости поглощения и ее резкое увеличение наблюдается на частоте $\Omega_{res}^{Sh} = 0,719\omega_p$. Из (6) получаем следующую структуру поля $\mathbf{E}_2(r, \theta | \mathbf{B})$

$$\mathbf{E}_2(r, \theta) = \tilde{\mathbf{C}}(\tilde{\varepsilon}_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3) \mathbf{E}_0 - \tilde{\mathbf{D}}(\tilde{\varepsilon}_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3) [r^2 \mathbf{E}_0 - 2\mathbf{r}(\mathbf{E}_0 \mathbf{r})] r^{-4}. \quad (9)$$

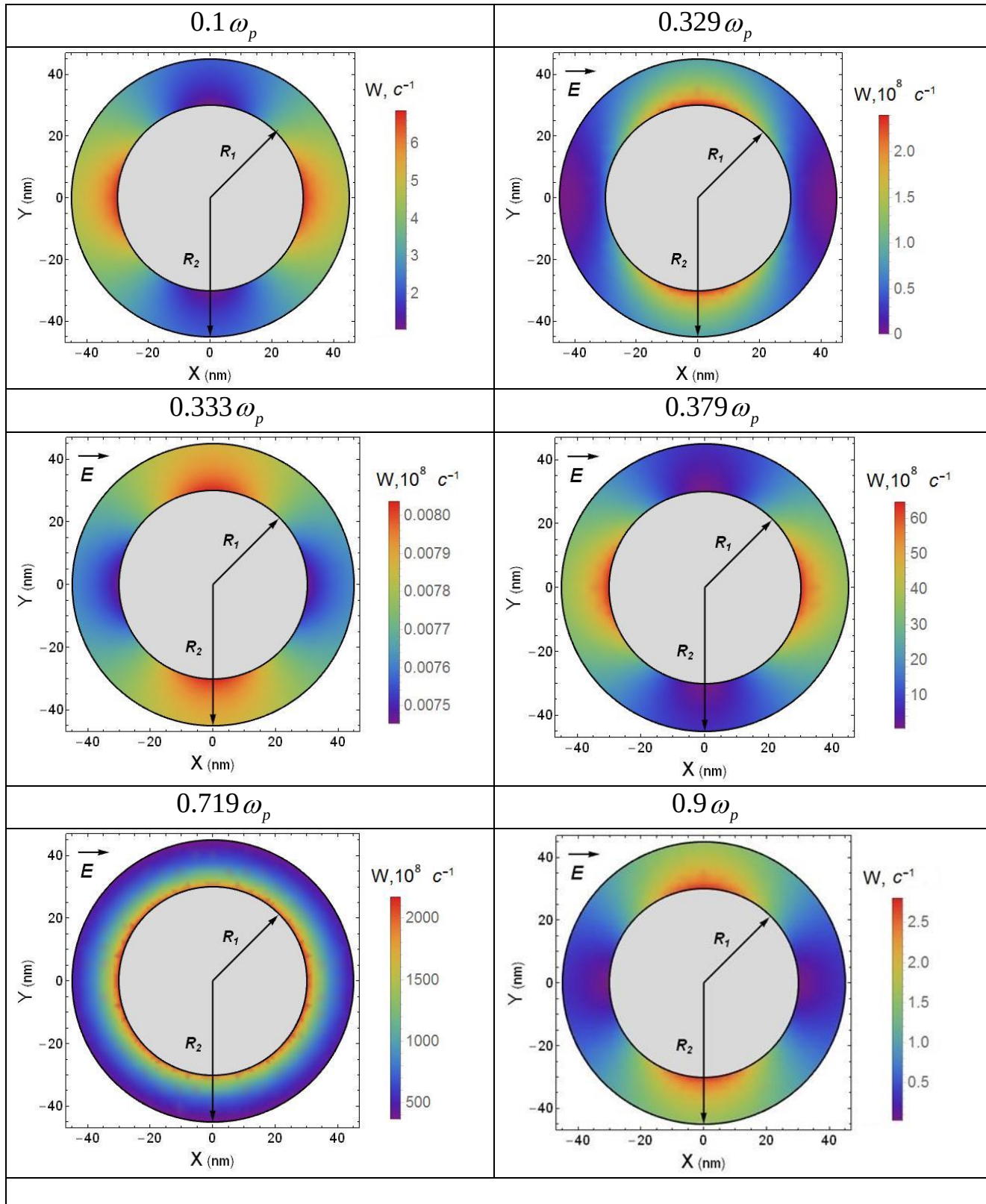


Рис. 1. (С включением цвета). Картина распределения скорости поглощения энергии электромагнитного поля на разных частотах ω экситоногенным слоем проводящего композитного наноцилиндра. Параметры системы: $\Omega^2 F = 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$; $\Gamma = 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $\omega_{\text{res}} = 4,6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$; $\omega_p = 1,38 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$; $\varepsilon_3 = 1$ (вакуум); $\gamma = 0$; $R_1 = 30$, $R_2 = 45$ нм.

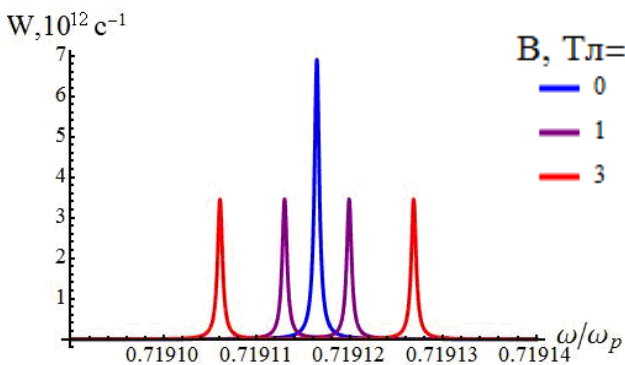
Частота плазмонного резонанса $\Omega_{\text{res}} = 0.719116 \omega_p$; $E_0 = 220$ В/см.
 $W = w \cdot 10^{-2}$.

б) Альтернативное выражение для скорости поглощения энергии поля цилиндрическим нанокомпозитом в расчете на единицу его длины на основе тензора поляризуемости $\vec{\vec{A}}$ имеет вид

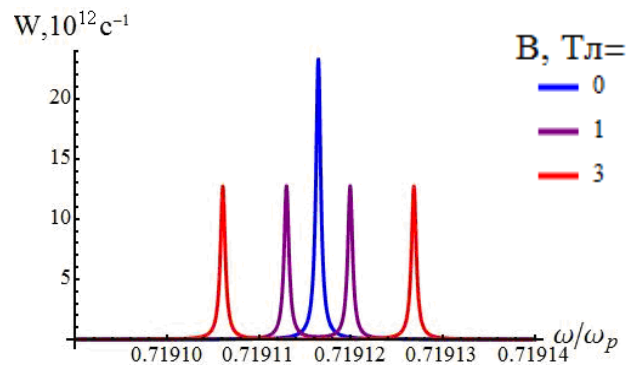
$$w(\omega | \mathbf{B}) = \frac{\omega}{2} \text{Im} \left[\mathbf{E}_0^*(\omega) \vec{\vec{A}}(\omega | \mathbf{B}) \mathbf{E}_0(\omega) \right]. \quad (10)$$

Использование для расчетов скорости поглощения композитом энергии инициирующего поля $\mathbf{E}_0$ в виде (10) дает величину *полной* скорости поглощения, с учетом и той части энергии, которая диссипирует в металле композита при затухании его плазмонных мод. В отличие от него, выражение (4) учитывает лишь поглощение энергии инициирующего поля оболочкой композита и непосредственно дает скорость генерации экситонов в ней.

В спектре поляризуемости $\text{Im} \vec{\vec{A}}(\omega)$ проводящего цилиндра с диэлектрической оболочкой, на плазмонной частоте возникает резонанс, обусловленный воздействием электрического поля волны на металлическую сердцевину композита. На рис. 2 представлены расщепления спектральных линий поглощения на частотах плазмонного резонанса при различных значениях индукции $\mathbf{B}$ внешнего магнитного поля, возникающие и при использовании в расчетах выражения (10) (рис. 2а), и при использовании интеграла (4) (рис. 2 б). С увеличением толщины экситоногенного слоя от 5 до 25 нм полоса плазмонного резонанса сдвигается в высокочастотную область, превышая значение $\Omega_{\text{res}}^{\text{Sh}} = 0,72 \omega_p$, но практически не изменяя своей амплитуды.



а)



б)

Рис. 2. Линии поглощения энергии на частотах плазмонного резонанса при различных значениях индукции $\mathbf{B}$ внешнего магнитного поля: а) расчет скорости поглощения композитом на основе выражения (10) с тензором поляризуемости (3); б) расчет скорости поглощения энергии экситоногенной оболочкой на основе выражений (4)-(9). Параметры системы такие же как и для рис. 1.

В том случае, когда металлическая жила покрыта слоем молекулярных J-агрегатов, кроме плазмонного пика в диапазоне частот около $0,719\omega_p$, в низкочастотной области спектра возникают два экситонных резонанса (рис. 3), о наличии которых отмечалось нами ранее в ряде работ [4-5]. При увеличении толщины экситоногенного слоя от 5 до 25 нм полосы экситонных резонансов сдвигаются в область более низких частот (рис.3 а,б). При этом, в расчетах скорости поглощения по формуле (4) возникает дополнительный резонанс, который отвечает частоте $\omega_{res} = 0,33\omega_p = 4,6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ чисто экситонного перехода (рис. 3б). Легко заметить, что новый резонанс не испытывает частотных сдвигов и заметных изменений по величине своей амплитуды при увеличении толщины оболочки.

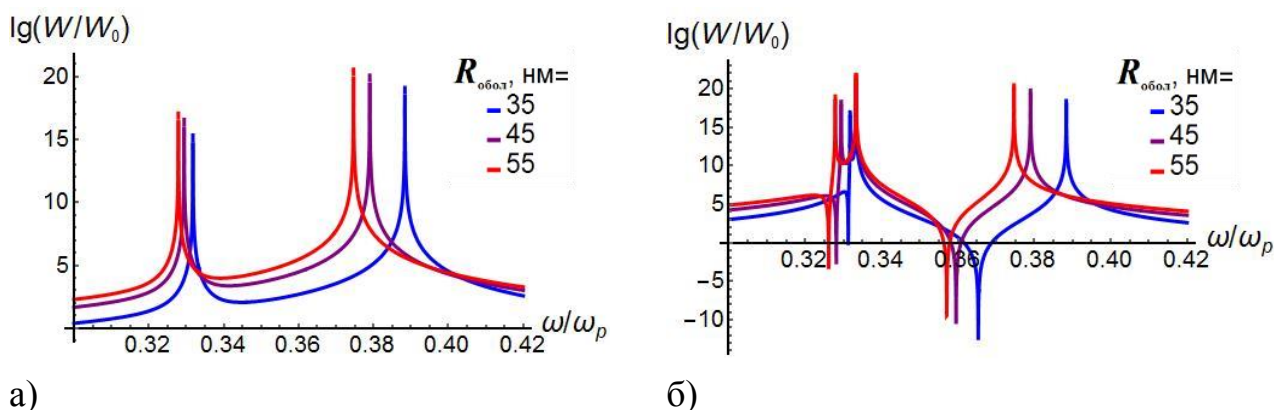


Рис. 3. Сдвиги спектральных полос поглощения энергии на частотах экситонных резонансов оболочечного слоя при различных значениях его толщины: а) расчет логарифма скорости поглощения слоистым композитом на основе выражения (10) с тензором поляризуемости (3); б) расчет скорости поглощения энергии экситоногенной оболочкой на основе выражений (4)-(9). Параметры системы такие же как и для рис. 1. $B=0$, $W_0=10^2 \text{ с}^{-1}$. $R_1=30 \text{ нм}$.

Изменение величины диэлектрической проницаемости ϵ_3 окружающей среды от 1 до 1,6 приводит к сдвигу плазмонного резонанса от $\Omega_{res}^{Sh} = 0,72\omega_p$ до $0,63\omega_p$ в низкочастотную область. Этот результат обеспечивается применением и формулы (4), и формулы (10). В том же направлении, т.е. с понижением частоты, происходит сдвиг экситонных резонансных полос (рис.4), причем низкочастотная полоса сдвига практически не испытывает, в отличие от высокочастотной. Как и для случая плазмонного резонанса, этот результат дает и ис-

пользование формулы (10) (рис. 4а), и использование интегральной формулы (4) (рис. 4б).

При увеличении коэффициента диссипации γ в металле от 0 до 10^{11} с^{-1} скорость поглощения энергии в области частот плазмонного резонанса, резко уменьшается. Однако, если при использовании выражения (10) это уменьшение достигает одного порядка величины, то интегральный вариант (4) оказывается более чувствительным к росту диссипации энергии в проводящем корде и превышает один порядок. Интересно отметить, что и увеличение ширины Γ экситонной линии спектра от 10^{11} до $5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ приводит к заметному падению амплитуды плазмонного резонанса приблизительно в 5-6 раз. Это свидетельствует о достаточно выраженном экситон-плазмонном взаимодействии в наноцилиндре с экситоногенной оболочкой.

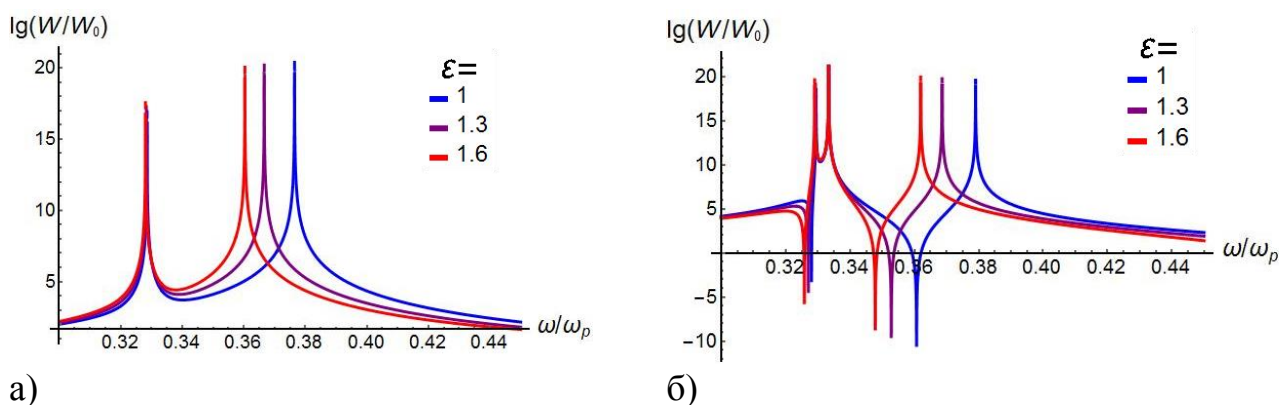


Рис. 4. Сдвиги спектральных полос поглощения энергии на частотах экситонных резонансов оболочечного слоя при различных значениях диэлектрической проницаемости ε_3 окружающей среды: а) расчет логарифма скорости поглощения слоистым композитом на основе выражения (10) с тензором поляризуемости (3); б) расчет скорости поглощения энергии экситоногенной оболочкой на основе выражений (4)-(9). Параметры системы такие же как и для рис. 1. $V=0$. $W_0=10^2 \text{ с}^{-1}$.

На рис. 5. показаны сдвиги спектральных полос поглощения энергии оболочечным композитом на частотах как экситонных, так и плазмонных резонансов при изменении частоты ω_{res} экситонного перехода от $1,6 \cdot 10^{15}$ до $7,6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Наблюдается сдвиг всех резонансных полос, как экситонных, так и плазмонных в область более высоких частот. Причем, с увеличением частоты перехода, отвечающей центру экситонной зоны, экситонные полосы удельной поляризуемости смещаются в высокочастотную область существенно (рис. 5а), при этом смещение максимума плазмонной полосы в том же направлении происходит не так значительно. Этот результат обеспечивают как расчеты по модели (10) (рис. 5а), так и по модели (4) (рис. 5б). Безусловно, он также говорит о сильном экситон-плазмонном взаимодействии в слоистой цилиндрической системе.

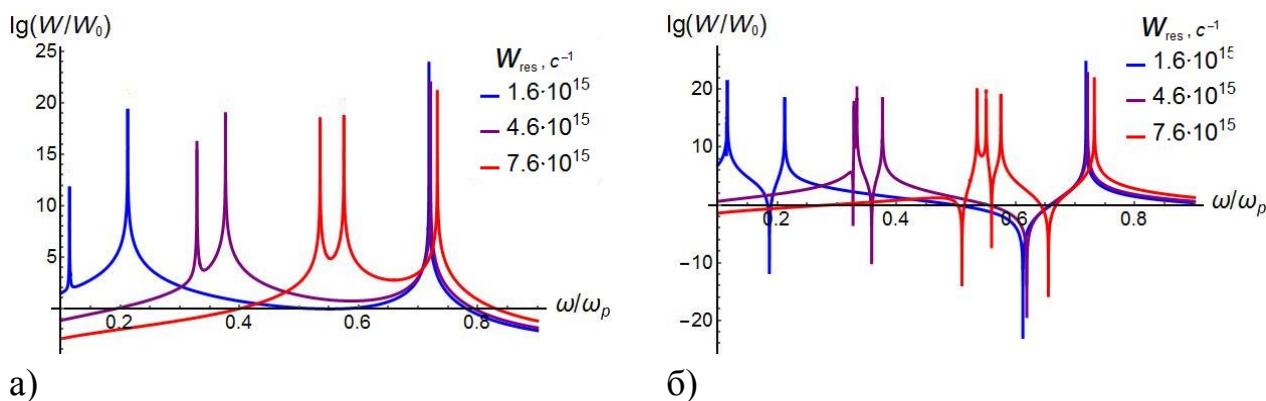


Рис. 5. Сдвиги спектральных полос поглощения энергии на частотах экситонных резонансов оболочечного слоя при изменении частоты ω_{res} экситонного перехода: а) расчет логарифма скорости поглощения слоистым композитом на основе выражения (10) с тензором поляризуемости (3); б) расчет скорости поглощения энергии экситоногенной оболочкой на основе выражений (4)-(9). Параметры системы такие же как и для рис. 1. $B=0$. $W_0=10^2 \text{ c}^{-1}$.

Таким образом, в данной работе определены скорости поглощения энергии электромагнитного поля композитным оболочечным наноцилиндром в двух вариантах: а) в предположении о том, что поглощение энергии поля происходит лишь в экситоногенной оболочке композита и б) на основе представления об эффективной поляризуемости композитного наноцилиндра в расчете на единицу его длины. Оба метода расчета дали схожие результаты. Обнаружено проявление сильного экситон-плазмонного взаимодействия в исследованной аксиально-симметричной наноструктуре.

Работа выполнена по Госзаданию № 3.7758.2017/БЧ Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

1. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Генерация экситонов и поглощение света молекулами в оболочке слоистой композитной наноструктуры с замагниченной проводящей частью // Университ. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры [Электрон. ресурс]: Матер. Всеросс. научно-метод. конфер.; Оренбург.гос. ун-т. - Электрон.дан. - Оренбург: ОГУ, 2017. Секция 7 «Вопросы фундамент.и приклад. физики в русле соврем. физ. образ-ия» С. 1812-1821.
2. Кучеренко М.Г. Локализованные плазмоны в замагниченном наноцилиндре и сферическом слоистом композите с анизотропной сердцевинной или оболочкой // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: материалы Всероссийской научно-методической конференции. Оренбургский гос. ун-т. – Электрон. дан. –Оренбург: ОГУ, 2016. – С. 1220-1227.
3. Давыдов, А.С. Теория твердого тела / А.С. Давыдов. // М.: Наука, 1976. – 640 с.

4. Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M., Rusinov A.P., Terenina L.V. Peculiarities of molecular luminescence near layered nanocomposites with exciton-plasmon coupling // Book of Abstracts. The 4th International Symposium «MOLECULAR PHOTONICS»-2016 dedicated to academician A.N. Terenin. Peterhof, St. Peterburg. RUSSIA: VVM publishing Ltd, 2016. - 95 pp. –P. 21.

5. Кучеренко М. Г. , Чмерева Т. М. Перенос энергии в цилиндрической наноструктуре, состоящей из металлической жилы и коаксиальной оболочки с молекулами люминофора // Журнал приклад. спектр. 2017. -Т. 84. -№ 3. май - июнь . - С. 358-367.