

ПОГЛОЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ ЭКСИТОНОГЕННЫМ СЛОЕМ ШАРОВОГО НАНОКОМПОЗИТА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КОМПОЗИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Кучеренко М.Г., д.ф.-м.н., профессор, Теренина Л.В.
Оренбургский государственный университет

На основе специально созданной математической модели исследованы особенности поглощения света шаровыми слоистыми наноконкомпозитами, оболочки которых обладают экситонными свойствами, а электронная плазма металлических ядер замагничена постоянным внешним полем. Рассмотрены два варианта модели, в одном из которых поглощение света происходит в области экситонной оболочки, а проводящий кор композита формирует в ней локальное поле в результате плазмонных колебаний. В другом варианте – поглощающей фотонами системой выступает весь композит в целом, а его ключевой характеристикой служит тензор дипольной динамической поляризуемости. Произведено сравнение результатов расчетов, выполненных в рамках каждой из моделей и получено их удовлетворительное согласие друг с другом. Зафиксированы магнитоиндуцированные изменения спектров поглощения композитов, а также спектров люминесценции молекулярно-композитных комплексов. Произведены расчеты спектров экситонной люминесценции шаровых наноконкомпозитов с учетом экситон-плазмонного взаимодействия, регулируемого внешним магнитным полем.

Синтез гибридных наносистем с заданной структурой дает возможность целенаправленного изменения радиационных характеристик молекулярных объектов, объединенных с композитом в единый комплекс [1]. Молекула, находящаяся в ближнем поле наноантенны способна более эффективно излучать свет, или, наоборот, утрачивает высокую излучательную способность, трансформируя энергию электронного возбуждения в безызлучательные моды – собственные, или моды наноконкомпозитного комплекса – в зависимости от геометрических, поляризационных и диссипативных параметров системы [1-3]. Слоистые металлоорганические композиты позволяют осуществлять вариацию таких параметров в широких пределах [4-5].

Рассмотрим сферическую слоистую наночастицу (рис. 1) с кором из благородного металла (Au, Ag, Cu) и экситонной оболочкой из J-агрегатов молекул полиметиновых красителей, или полимерных цепей полифениленвинилена (PPV). Из J-агрегатов цианиновых красителей, отличающихся особо эффективным поглощением света, вокруг металлической сердцевины образуется квазикристаллический слой, в котором при поглощении частицей света с амплитудой напряженности $E_0(\omega)$ будут создаваться экситоны Френкеля.

Представление скорости поглощения в слое через плотность энергии поля

Скорость поглощения энергии экситоногенным слоем будет определяться квадратом модуля вектора напряженности $|\mathbf{E}_2(\omega | r, \theta)|^2$ локального поля внутри слоя и будет иметь следующий вид [6]

$$U_{in}(\omega | r, \theta) = \frac{1}{2\pi\hbar} V \operatorname{Im} \varepsilon_2(\omega) |\mathbf{E}_2(\omega | r, \theta)|^2, \quad (1)$$

где $\varepsilon_2(\omega)$ – зависящая от частоты ω диэлектрическая проницаемость экситоногенного слоя, $V = 4 / 3\pi(R_2^3 - R_1^3)$ [7]

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{f^2}{(\omega + i\Gamma)^2 - \omega_{exc}^2},$$

а напряженность локального электрического поля в экситоногенной оболочке композита

$$\mathbf{E}_2(\omega | r, \theta) = -\vec{\nabla} \left[-\vec{\mathbf{C}}(\vec{\varepsilon}_1, \varepsilon_2(\omega), \varepsilon_3) \mathbf{E}_0 \mathbf{r} + \vec{\mathbf{D}}(\vec{\varepsilon}_1, \varepsilon_2(\omega), \varepsilon_3) \mathbf{E}_0 \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right], \quad (2)$$

где $\vec{\mathbf{C}}, \vec{\mathbf{D}}$ – трансформационные тензоры, определенные в [6,8] и выражающиеся через тензор поляризуемости $\vec{\mathbf{A}}$ слоистого сферического нанокомпозита с замагниченной сердцевиной в поле с индукцией \mathbf{B} :

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

$$\Gamma [(\vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{B}) + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3) + 2(\vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{B}) - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)\xi^3]^{-1} R_2$$

Здесь в (3) параметр $\xi = R_1 / R_2$ – отношение радиуса проводящего кора к общему радиусу композита вместе с его оболочкой.

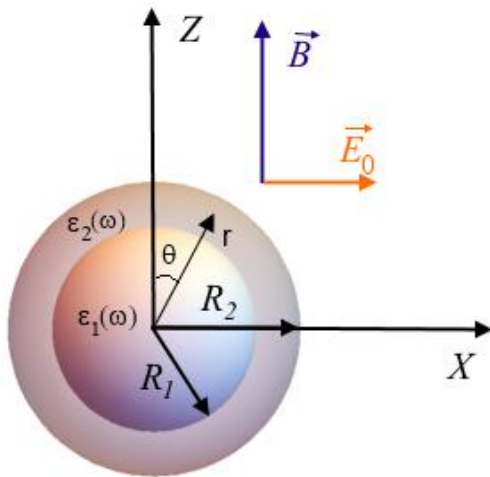
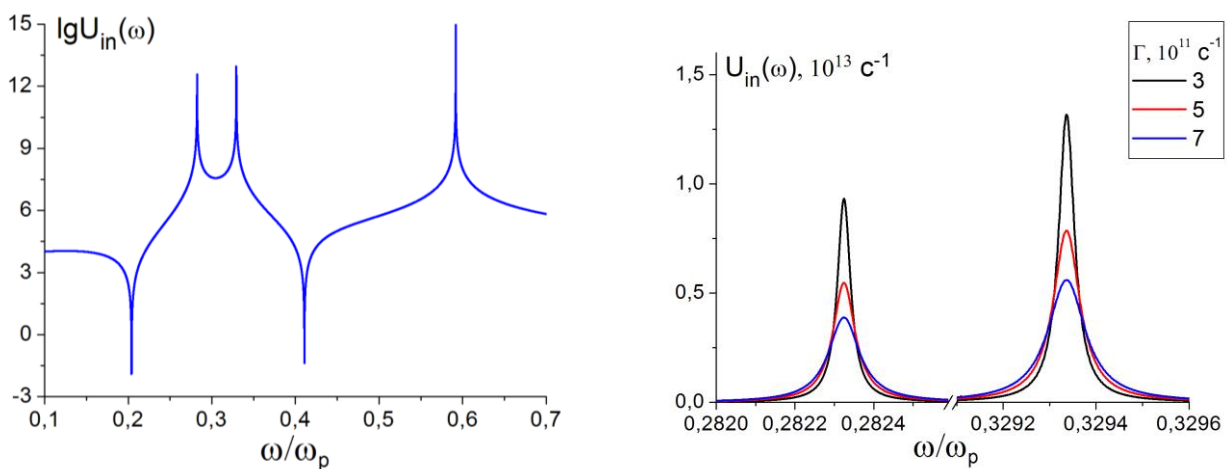


Рис. 1 Схема сферической слоистой наночастицы с проводящим кором и экситоногенной оболочкой из органических молекул. Показана скрещенная ориентация векторов напряженности светового поля \vec{E}_0 и индукции \vec{B} постоянного магнитного поля. Поле \vec{E}_1 внутри плазмонного кора однородно, тогда как поле \vec{E}_2 в оболочке композита зависит от координат r, θ .

На рис. 2 представлена частотная зависимость скорости поглощения энергии электромагнитного поля в экситоногенной оболочке слоистого нанокompозита в логарифмическом (а) и линейном (б) масштабе, рассчитанная на основе выражений (1)-(3) при нулевом значении коэффициента диссипации энергии в металле кора. Высокочастотная линия в спектре отвечает плазмонному резонансу, а две низкочастотные – экситонному. Ниже будет показано, что это отнесение резонансов к плазмонному или экситонному типу является в некоторой степени условным, поскольку в данной системе имеет место достаточно выраженное экситон-плазмонное взаимодействие. На это, в частности, указывало и уменьшение амплитуды линий спектра на плазмонных частотах с увеличением коэффициента диссипации экситонов Γ . Этот эффект имел место как при нулевом коэффициенте диссипации плазмонов, так и отличном от нуля. Очевидно, что аналогичное уменьшение амплитуды скорости с ростом Γ наблюдалось и на частотах экситонных резонансов (Рис. 2б).



а)

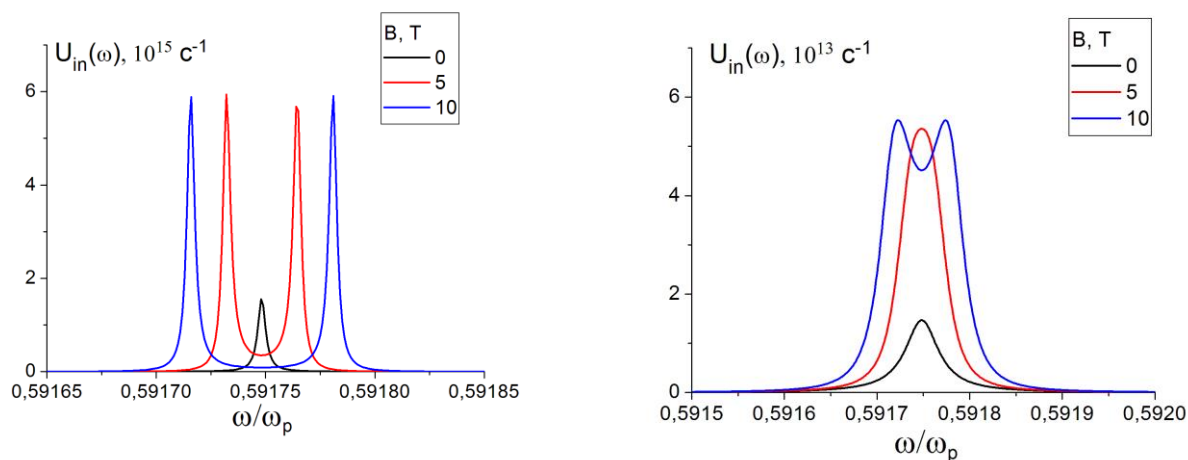
б)

Рис. 2. (а) Логарифм относительной скорости поглощения энергии поля в экситоногенной оболочке слоистого нанокompозита. Без внешнего магнитного

поля ($B=0$). Параметры системы: $R_1 = 60$, $R_2 = 80$ нм, $\gamma = 0$, $r = 70$ нм, $\theta = \pi/2$, $\Gamma = 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\omega_{exc} = 4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. (б) Скорости поглощения энергии поля в экситоногенном слое на частотах экситонных резонансов в зависимости от коэффициента затухания экситонов и коэффициенте затухания плазмонов $\gamma = 6 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

На рис. 3 представлена картина расщепления линий в спектрах скорости поглощения энергии поля наноккомпозитом с экситоногенной оболочкой и замагниченной сердцевиной на частотах плазмонного резонанса в зависимости от величины магнитной индукции \mathbf{B} . При нулевом коэффициенте затухания плазмонов $\gamma = 0$ (Рис. 3а) наблюдаются хорошо разрешенные линии, расходящиеся по частоте пропорционально индукции B . При коэффициенте затухания плазмонов $\gamma = 6 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ расщепление линий наблюдается только в сильном магнитном поле с индукцией $B=10$ Тл (Рис. 3б) из-за значительного увеличения ширины линий. При этом амплитуды линий спектра скорости поглощения в случае (б) на два порядка меньше по величине, чем в случае (а).

Ниже, будут приведены результаты расчетов спектров люминесценции молекул, расположенных вблизи слоистых наноккомпозитов, для которых также характерны расщепления линий на плазмонных частотах в магнитном поле.



а)

б)

Рис. 3. Спектры скорости поглощения энергии поля наноккомпозитом с экситоногенной оболочкой и замагниченной сердцевиной на частотах плазмонного резонанса в зависимости от величины магнитной индукции B : (а) при нулевом коэффициенте затухания плазмонов $\gamma = 0$; (б) при коэффициенте затухания плазмонов $\gamma = 6 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Параметры системы: $R_1 = 60$, $r = 70$, $R_2 = 80$ нм; $\theta = \pi/2$, $\Gamma = 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\omega_{exc} = 4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

На рис. 4 представлены карты пространственного распределения относительной скорости поглощения энергии поля экситоногенной оболочкой слоистого сферического наноккомпозита в отсутствие внешнего магнитного поля

(Рис. 4а) и при замагничивании сердцевины композита (Рис. 4б) полем с индукцией $B=10$ Тл в области плазмонного резонанса, соответственно на частотах $\omega/\omega_p = 0,59175$ (а) и $\omega/\omega_p = 0,591715$ (б).

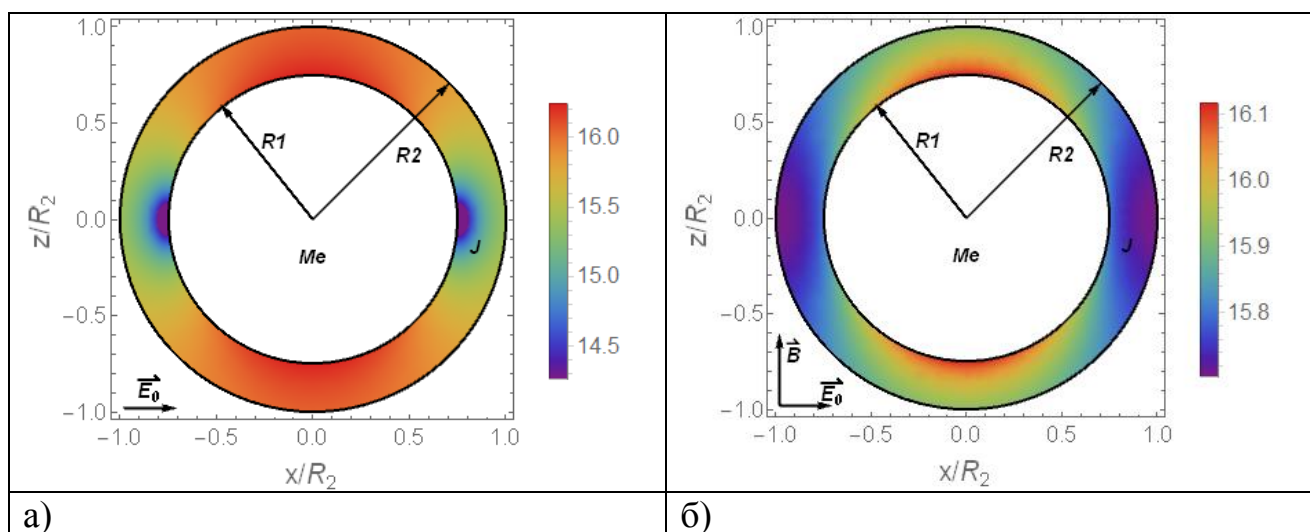


Рис. 4. Пространственное распределение относительной скорости поглощения энергии электромагнитного поля экситонной оболочкой слоистого сферического нанокompозита без внешнего магнитного поля на частоте $\omega/\omega_p = 0,59175$ (а); и в магнитном поле с индукцией $B = 10$ Тл (замагниченная плазма сердцевины) на частоте $\omega/\omega_p = 0,591715$ (б). Параметры системы: $R_1 = 60$ нм, $R_2 = 80$ нм, $\gamma = 0$, $\Gamma = 3 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$.

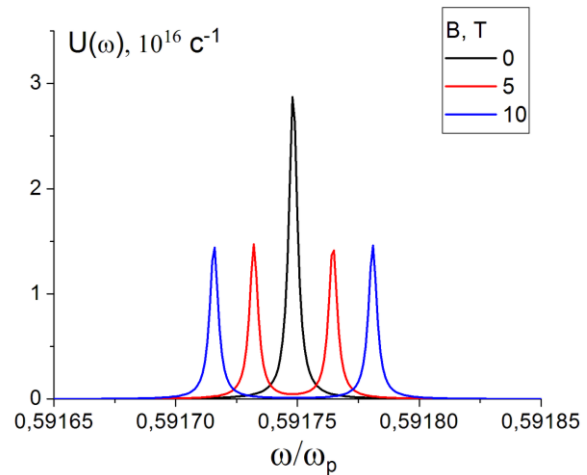
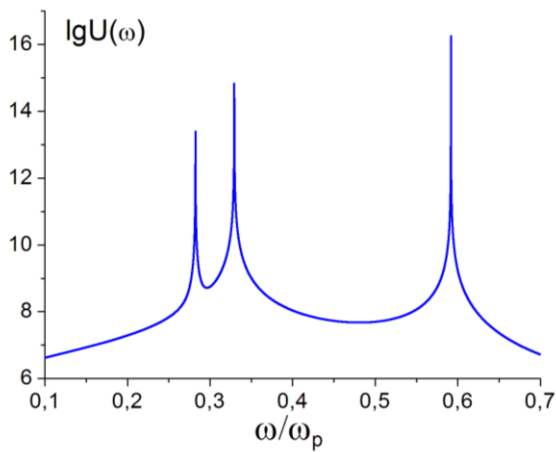
Представление скорости поглощения энергии поля слоистым нанокompозитом через тензор его поляризуемости

Альтернативным методом представления скорости поглощения энергии поля слоистым нанокompозитом с замагниченной сердцевиной является использование следующего выражения, содержащего тензор поляризуемости $\vec{\vec{A}}(\omega|\mathbf{B})$, определенный формулой (3) [6,8]

$$U(\omega|\mathbf{B}) = \frac{1}{2\hbar} V \text{Im}[\mathbf{E}_0^* \vec{\vec{A}}(\omega|\mathbf{B}) \mathbf{E}_0], \quad (4)$$

где $V = 4/3\pi R_2^3$ – полный объем нанокompозита.

На рис. 5 представлены спектр скорости поглощения энергии поля слоистым нанокompозитом с экситонной оболочкой без внешнего магнитного поля (Рис. 5а), и картина расщепления линии поглощения на частоте плазмонного резонанса в магнитных полях индукции B равной 5 и 10 Тл (Рис. 5б).



а)

б)

Рис. 5. (а) Логарифм относительной скорости поглощения энергии поля слоистым нанокомпозитом с экситоногенной оболочкой. Без внешнего магнитного поля ($B = 0$). (б) Расщепление линий спектра скорости поглощения энергии поля слоистым нанокомпозитом с экситоногенной оболочкой и замагниченной сердцевиной в зависимости от величины магнитной индукции. Плазмонный резонанс. Параметры системы: $R_1 = 60$, $R_2 = 80$ нм, $\Gamma = 3 \cdot 10^{11}$ с $^{-1}$, $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15}$ с $^{-1}$, $\omega_{exc} = 4 \cdot 10^{15}$ с $^{-1}$. Нулевой коэффициент затухания плазмонов $\gamma = 0$.

Сравнение рис. 2а с рис. 5а указывает на их приемлемое соответствие. Сравнение же графиков рис. 5б и рис. 3а выявляет различные по знаку эффекты для амплитуд плазмонных резонансов композита, рассчитанных по формулам (1) и (4). На рис. 3а амплитуды расщепленных линий в магнитном поле увеличиваются по отношению к амплитуде в нулевом поле. На рис. 5б, наоборот, в магнитных полях с индукцией 5 и 10 Тл амплитуды расщепленных линий меньше, чем амплитуда в нулевом поле. Экситонные резонансы на изменения величины индукции магнитного поля реагируют слабо в обоих вариантах теории: как для (1), так и для (4). Однако если в расчетах полос экситонных резонансов на основе (1) обе их амплитуды были приблизительно одинаковыми, то в аналогичных расчетах на основе (4) низкочастотный экситонный резонанс имел гораздо меньшую амплитуду, чем высокочастотный – приблизительно на порядок величины. Эта тенденция сохранялась и при расчетах спектров скорости поглощения для композитов с ненулевым коэффициентом затухания плазмонов.

На рис. 6 представлены зависимости формы линий поглощения энергии композитом от величины коэффициента затухания экситонов Γ при нулевом коэффициенте затухания плазмонов на частотах экситонных и плазмонных резонансов в магнитном поле. Как и в случае расчетов на основе формулы (1) экситонные полосы на рис. 6а и рис. 2б реагируют на изменение Γ схожим образом. Убедительно указывают на наличие сильной экситон-плазмонной связи изменения амплитуд и формы линий плазмонных резонансов (Рис. 6б). Несмот-

ря на нулевой коэффициент диссипации в металле кора, расщепленные линии плазмонного резонанса оказываются весьма чувствительными к изменению коэффициента затухания экситонов Γ .

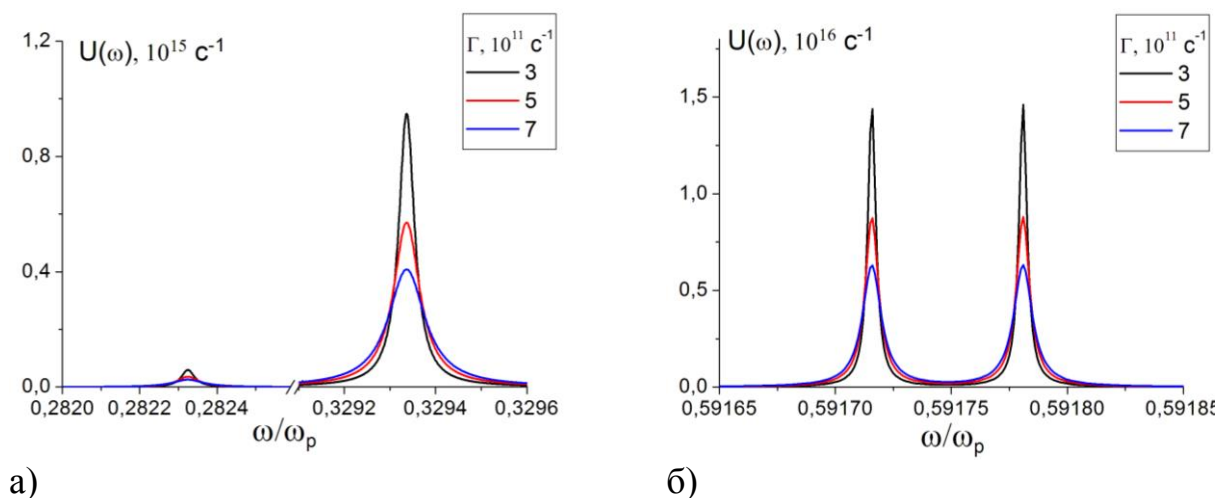


Рис. 6. Спектры скорости поглощения энергии поля слоистым нанокомпозитом с экситоногенной оболочкой с замагниченной сердцевиной в зависимости от величины коэффициента затухания экситонов при нулевом коэффициенте затухания плазмонов $\gamma = 0$ а) экситонные резонансы, б) плазмонные резонансы. Параметры системы: $R_1 = 60$ нм, $R_2 = 80$ нм, $B = 10$ Тл, $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\omega_{exc} = 4 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

Изменения спектра и интенсивности люминесценции молекул вблизи поверхности слоистого нанокомпозита

Выражение для скорости $w_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r})$ спонтанной эмиссии возбужденной молекулы, расположенной вблизи наночастицы, на расстоянии r от ее центра, при наличии внешнего магнитного поля индукции \mathbf{B} будет определяться вектором $\mathbf{p} = \langle i | \hat{\mathbf{p}} | f \rangle$ электронного дипольного момента перехода между начальным i и конечным f состояниями в молекуле, тензором $\vec{\mathbf{A}}(\omega | \mathbf{B})$ поляризуемости композита и диадической функцией Грина [9-10]

$$w_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} \left[\mathbf{p}^2 + \mathbf{p} \left| \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \vec{\mathbf{A}}(\omega | \mathbf{B}) \right|^2 \mathbf{p} + 2 \text{Re} \mathbf{p} \left[\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \vec{\mathbf{A}}(\omega | \mathbf{B}) \right] \mathbf{p} \right], \quad (5)$$

$$\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r^3} \left[3(\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}) / r^2 - \vec{\mathbf{I}} \right].$$

Первое слагаемое в (5) определяет скорость спонтанного излучения в отсутствие нанокомпозита, а второе и третье – вклад в скорость спонтанного испускания $w_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r})$ отраженного нанокомпозитом поля. Третье слагаемое является интерференционным и может иметь как положительный, так и отрицательный знак.

Измеряемой в эксперименте величиной является спектральная плотность числа фотонов, испущенных молекулой, которая определяется выражением [10]

$$\left(\frac{d}{d\omega} N_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) \right)_{out} = \frac{1}{2\pi} w_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) g(\omega) \eta(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}), \quad (6)$$

$$g(\omega) = \tilde{\gamma} / [(\omega - \omega_{if})^2 + \tilde{\gamma}^2], \quad \eta(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) = \frac{w_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r})}{w_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) + U(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) + K}.$$

Скорость безызлучательного переноса энергии с молекулы на нанокompозит с ее последующей диссипацией определяется выражением [9-10]

$$U(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2\hbar} \text{Im} \left[\mathbf{p} \vec{G}(\mathbf{r}) \vec{A}(\omega | \mathbf{B}) \vec{G}(\mathbf{r}) \mathbf{p} \right]. \quad (7)$$

Следует отметить, что ширину спектральной линии $\tilde{\gamma}$ будет определять тот процесс дезактивации возбужденных состояний молекулы, который протекает более интенсивно, т.к. $\tilde{\gamma}(\omega) = w_{sp}(\omega | \mathbf{r}) + U(\omega | \mathbf{r})$. Скорость спонтанного излучения молекулы имеет порядок $w_{sp} \propto 10^8 \text{ c}^{-1}$ вне резонансов, а скорость безызлучательного переноса энергии $U \propto 10^5 \text{ c}^{-1}$. Это означает, что ширина спектральной линии имеет порядок $\tilde{\gamma} \propto 10^8 \text{ c}^{-1}$. Результаты расчетов на основе (6):

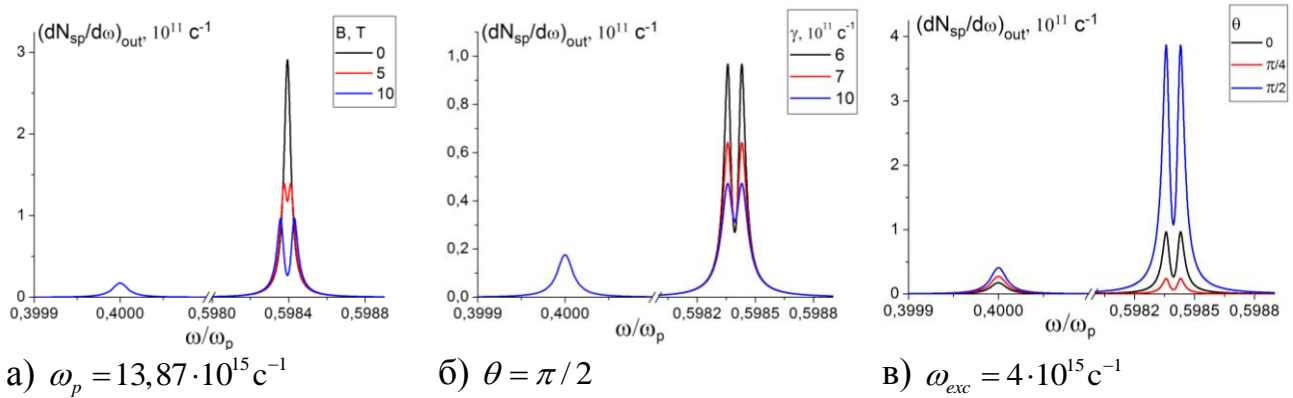


Рис. 7. Результирующая спектральная плотность числа излучаемых фотонов в зависимости от а) величины магнитной индукции \mathbf{B} , б) коэффициента затухания плазмонов, в) положения молекулы (угловая координата) вблизи композита. Молекулярный и плазмонный резонансы. Параметры системы: $R_1 = 60$, $R_2 = 80 \text{ нм}$, $\gamma = 6 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$, $r = 80 \text{ нм}$, $\Gamma = 3 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$.

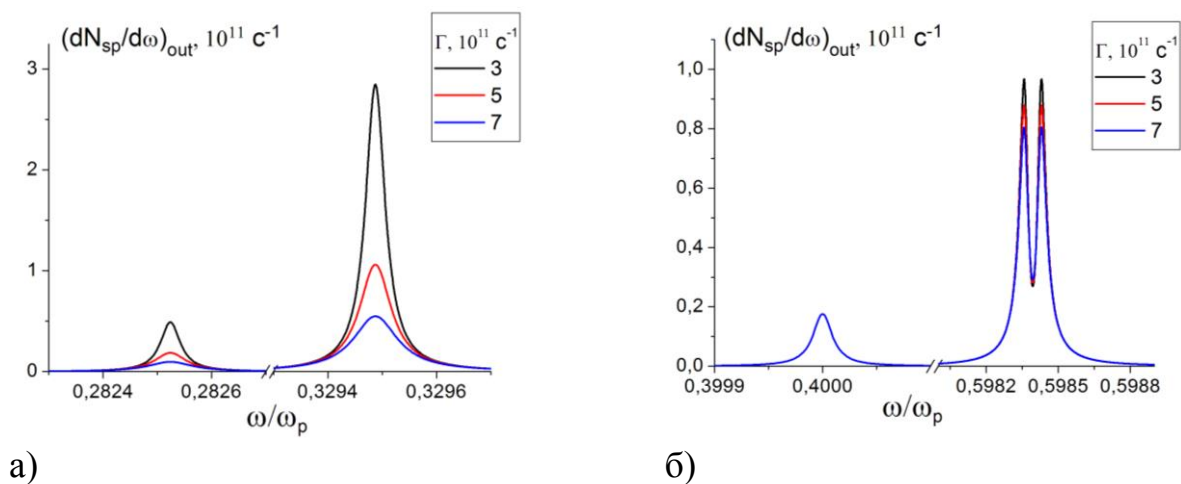


Рис. 8. Частотная зависимость результирующей спектральной плотности числа фотонов в зависимости от коэффициента затухания Γ экситонов а) экситонные резонансы, б) молекулярный и плазмонный резонансы. Расчеты на основе (6)-(7). Параметры системы: $r = 80$, $R_1 = 60$, $R_2 = 80$ нм, $\gamma = 6 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$, $\theta = \pi/2$, $B = 10$ Тл, $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\omega_{exc} = 4 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

Список литературы

- 1 Лебедев, В.С. Эффекты плазмон-экситонного взаимодействия при поглощении и рассеяния света двухслойными наночастицами металл/J-агрегат / В.С. Лебедев, А.С. Медведев // *Квантовая электроника*. – 2012. – Т. 42. – №. 8. – С. 701-713.
- 2 Климов, В.В. Наноплазмоника : монография / В.В. Климов. – / Москва: Физматлит, - 2009. - 480 с. – ISBN 978-5-9221-1030-3.
- 3 Новотный, Л. Основы нанооптики / Л. Новотный, Б. Хехт. - М.: Физматлит, 2009. – 483 с.
- 4 Sugakov, V. I. Localized exciton states with giant oscillator strength in quantum well in vicinity of metallic nanoparticle / V. I. Sugakov and G. V. Vertsimakhа // *Phys. Rev. B*. – 2010. –V. 81. - P. 235308.
- 5 Kucherenko, M.G. Peculiarities of molecular luminescence near layered nanocomposites with exciton-plasmon coupling / M.G. Kucherenko, V.M. Nalbandyan, A.P. Rusinov, L.V. Terenina // *Book of Abstracts. The 4th Int. Symp. «MOLECULAR PHOTONICS»-2016 dedic.to acad. N. Terenin. St. P-burg. RUSSIA: VVM publ. Ltd, 2016. P. 21.*
- 6 Кучеренко, М.Г. Генерация экситонов и поглощение света молекулами в оболочке слоистой композит. наноструктуры с замагнич. проводящей частью / Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. // *Универ. комп. как рег. центр образ., науки и культуры: Мат. Всерос. научно-мет. конф., Оренб. гос. ун-т. - Оренбург: ОГУ, 2017. С. 1812-1821.*
- 7 Давыдов, А.С. Теория твердого тела / А.С. Давыдов. // М.: Наука, 1976. –640 с.
- 8 Кучеренко, М.Г. Локализованные плазмоны в замагниченном нанополлиндре и сферическом слоистом композите с анизотропной сердцевинной или оболочкой / М.Г. Кучеренко // *Матер. Всерос. научно-метод. конфер. «Универ.*

комплекс как регион. центр образ., науки и культуры». - ОГУ. – Оренбург: 2016. – С. 1220-1227.

9 Кучеренко, М.Г. Особенности молекулярной люминесценции гибридных наноструктур, определяемые электродипольной поляризуемостью частиц и их кластеров в магнит. поле / М.Г. Кучеренко, В.М. Налбандян // Матер. межд. науч. конф. «Наука и обр.: фонд. осн., техн., инн.». К 60-лет. ОГУ. Ч.4. 2015. – С. 174-180.

10 Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Налбандян В.М. Люминесценция молекул вблизи слоистых сфер. нанокompозитов с экситон-плазмонной связью // Мат. межд. науч. конф. «Наука и обр.: фонд. осн., техн.» К 60-лет. ОГУ. Ч.4. 2015.- С.167-173.