

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физический институт имени П.Н. Лебедева  
Российской академии наук

На правах рукописи

Моритака Сергей Сэидзирович

Плазмон-экситонное взаимодействие и оптические свойства наночастиц  
с металлическим ядром и J-агрегатной оболочкой

Специальность 1.3.6 — Оптика

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
доктор физико-математических наук  
Лебедев Владимир Сергеевич

Москва – 2026

# Содержание

<b>Введение</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Современное состояние исследований в области молекулярных агрегатов и металлоорганических наночастиц</b>	<b>14</b>
1.1. Молекулярные агрегаты органических красителей . . . . .	14
1.1.1. Агрегаты со сложной геометрической структурой . . . . .	16
1.1.2. Делокализованные экситоны Френкеля . . . . .	16
1.1.3. Диэлектрические свойства молекулярных агрегатов . . . . .	19
1.2. Поверхностные плазмон-поляритоны . . . . .	19
1.2.1. Размерно-зависимые диэлектрические проницаемости металлических наночастиц . . . . .	21
1.2.2. Дипольные и мультипольные плазмонные резонансы . . . . .	23
1.2.3. Оптические спектры наночастиц различной формы . . . . .	24
1.3. Плазмон-экситонные наночастицы . . . . .	25
1.3.1. Двухслойные частицы . . . . .	26
1.3.2. Трехслойные частицы . . . . .	27
1.4. Теория поглощения и рассеяния света гибридными частицами . . . . .	28
1.4.1. Обобщенная теория Ми . . . . .	29
1.4.2. Интерференция Фано . . . . .	31
1.4.3. Квазистатическое приближение . . . . .	32
1.4.4. Модель двух связанных осцилляторов . . . . .	33
1.4.5. Модель эффективного двухуровневого гамильтониана . . . . .	35
1.4.6. Модель двух связанных диполей . . . . .	36
1.4.7. Режимы слабой и сильной плазмон-экситонной связи . . . . .	39
<b>Глава 2. Теоретическая модель J-агрегатов с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке</b>	<b>43</b>
2.1. Постановка задачи и исходные уравнения . . . . .	43

2.2. Коэффициенты поглощения света и линейного дихроизма агрегатов с двумя молекулами в элементарной ячейке . . . . .	49
2.2.1. Экситонная модель. Основные приближения . . . . .	49
2.2.2. Угловые зависимости сечения поглощения . . . . .	52
2.2.3. Угловые зависимости линейного дихроизма . . . . .	60
2.2.4. Контуры спектральных полос экситонных переходов . . . . .	60
2.3. Анализ предельных случаев . . . . .	62
2.3.1. Нулевой азимутальный угол . . . . .	63
2.3.2. Развернутый азимутальный угол . . . . .	64
2.3.3. Прямой полярный угол . . . . .	65
2.4. Результаты расчетов и обсуждение . . . . .	66
2.4.1. Различия в поляризационных свойствах агрегатов с планарными и непланарными элементарными ячейками . . . . .	66
2.4.2. Коэффициенты поглощения линейно-поляризованного и естественно-поляризованного света . . . . .	67
2.4.3. Сравнение теории с экспериментом . . . . .	72
2.5. Выводы . . . . .	77
<b>Глава 3. Определение эффективности плазмон-экситонной связи в металлоорганических наносферах</b>	<b>79</b>
3.1. Исходные формулы квазистатической модели . . . . .	80
3.2. Экситонные моды J-агрегатной оболочки . . . . .	82
3.2.1. Оптические свойства экситонной оболочки . . . . .	82
3.2.2. Пространственное распределение вектора поляризации и поверхностной плотности зарядов . . . . .	90
3.3. Эффективный гамильтониан для расчета гибридных мод и констант плазмон-экситонной связи . . . . .	94
3.3.1. Выделение резонансных вкладов в поляризуемость гибридной наносферы . . . . .	94
3.3.2. Вклад свободных электронов в константы электромагнитной связи	97
3.3.3. Аналитическая модель описания наносфер Ag/J-агрегат . . . . .	99
3.3.4. Приближение вращающейся волны . . . . .	105
3.3.5. Константы связи в наносферах Au/J-агрегат с учетом вклада межзонных переходов . . . . .	106
3.4. Результаты и обсуждение . . . . .	111

3.4.1. Поведение энергетических ветвей гибридных мод . . . . .	111
3.4.2. Собственные частоты и спектральные положения гибридных мод	116
3.4.3. Зависимости констант плазмон-экситонной связи от параметров наночастицы . . . . .	121
3.4.4. Анализ применимости различных способов определения эффек- тивности плазмон-экситонной связи . . . . .	124
3.5. Выводы и перспективы . . . . .	128
<b>Глава 4. Расчеты и анализ оптических свойств трехслойных ме- таллоорганических наночастиц</b>	<b>130</b>
4.1. Гибридные моды частиц диэлектрик/металл/J-агрегат . . . . .	131
4.2. Оптические спектры частиц полупроводник/металл/J-агрегат . . . . .	134
4.2.1. Спектры фотопоглощения . . . . .	135
4.2.2. Спектры рассеяния света . . . . .	139
4.2.3. Проявление плазмон-экситонной связи в спектрах поглощения и рассеяния света . . . . .	143
4.3. Поглощение света частицами Au/прослойка/J-агрегат . . . . .	144
4.4. Поглощение и рассеяние света частицами с биметаллическим ядром и внешней оболочкой красителя с двумя J-полосами . . . . .	151
4.5. Основные выводы . . . . .	156
<b>Заключение</b>	<b>158</b>
<b>Список публикаций автора по теме диссертации</b>	<b>160</b>
<b>Список использованной литературы</b>	<b>162</b>
<b>Приложение. Список обозначений для параметров плазмонной и экситонной подсистем</b>	<b>185</b>

# Введение

## Актуальность темы исследования

В связи с интенсивным развитием нанофотоники огромное количество работ, выполненных в течение последних двух десятилетий, было посвящено изучению оптических свойств разнообразных гибридных наночастиц и наноструктур, а также созданных на их основе композитных материалов. Прогресс в области разработки и создания фотонных и оптоэлектронных устройств будущего поколения в значительной мере определяется исследованиями в области создания новых материалов с уникальными физико-химическими, в том числе спектральными и нелинейно-оптическими, свойствами [1–6]. Работы по созданию новых материалов и структур проводятся в самых различных направлениях. Для создания таких наноструктур и материалов широко используются разнообразные металлические, диэлектрические и полупроводниковые компоненты, а также молекулярные комплексы и их массивы [7–10]. Особое место здесь занимают исследования разнообразных материалов и структур, созданных на основе неорганических компонент, а также композитных структур и материалов для гибридной органической/неорганической фотоники и оптоэлектроники [11, 12]. Важность исследований оптических свойств такого рода систем определяется необходимостью понимания фундаментальной природы эффектов взаимодействия света со сложными композитными наноматериалами, а также обусловлена их многочисленными приложениями в фотонике и оптоэлектронике [13–17].

Для ряда актуальных приложений особый интерес представляют исследования в области оптики и спектроскопии гибридных плазмон-экситонных наноструктур, состоящих из металлической подсистемы и упорядоченных молекулярных агрегатов красителей, обладающих уникальными оптическими свойствами. Подобного рода гибридные частицы 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 частицы по сравне-

нию с внешним электромагнитным излучением. Это открывает дополнительные возможности по управлению оптическими свойствами по сравнению с чисто металлическими или органическими системами. Наряду с гибридными неорганическими материалами, такие композитные наноматериалы формируют элементную базу нанофотонных, оптоэлектронных и светоизлучающих устройств будущего поколения, включая фотовольтаические элементы, оптические переключатели, датчики, фотонные и плазмонные нанолазеры и нанофотонные интегральные схемы. В последние годы был достигнут большой прогресс в производстве новых органо/неорганических материалов с весьма привлекательными свойствами [18—21]. Кроме того, для многих приложений использование органических материалов оказывается более дешевым по сравнению с их неорганическими аналогами.

Перспективным подходом к созданию гибридных материалов с уникальными оптическими свойствами является использование разнообразных плазмонных наноструктур в качестве неорганической компоненты и сложных супрамолекулярных экситонных структур в качестве органической компоненты композитных систем. Типичные системы такого рода обычно состоят из отдельных металлических наночастиц (или их димеров, тримеров, квадрумеров и их массивов) и упорядоченных молекулярных структур, например, J- или H-агрегатов органических красителей [22—25]. Оптические свойства металлических наночастиц простой геометрической формы (сфера, сфероид, цилиндр, диск, куб, призма) и эффекты их взаимодействия со световыми полями интенсивно изучались во многих работах (см. [26, 27] и приведенные там ссылки). Существует также ряд работ по оптическим свойствам металлических наночастиц более сложных геометрических форм, включая гантели, звезды, пирамиды, многогранники, мультиподы и некоторые другие анизотропные плазмонные наночастицы [28, 29]. Оптические свойства молекулярных J-агрегатов также активно исследуются [30, 31] и могут быть успешно описаны в рамках экситонной модели Френкеля и ее обобщений.

Использование гибридных органо/неорганических материалов расширяет возможности управления их спектральными свойствами по сравнению с чисто неорганическими или органическими системами. Примерами таких гибридных структур являются двухслойные наночастицы с ядром благородного металла (Ag, Au, Cu) различного размера и формы (сфера, диск, сфероид, стержень, гантель, призма, звезда и др.), покрытые J-агрегатной оболочкой цианинового красителя [23, 32—34], и трехслойные наночастицы металл/прослойка/J-агрегат [35—37], у которых между металлическим ядром и внешней J-агрегатной оболочкой имеется еще

один промежуточный пассивный органический слой (прослойка), не поглощающий свет в исследуемом спектральном диапазоне. Вид и основные физические особенности спектров поглощения, рассеяния и экстинкции света такими гибридными металлоорганическими наночастицами определяются, в первую очередь, эффектами ближнеполюсной электромагнитной связи локализованного в ядре частицы поверхностного плазмон-поляритона и экситона Френкеля, возбуждаемого во внешней J-агрегатной оболочке красителя. Таким образом, исследования новых физических явлений и механизмов плазмон-экситонной связи в гибридных металлоорганических наноструктурах различного состава и размеров актуальны для создания новых материалов фотоники и оптоэлектроники.

## Цель и задачи

Диссертация преследует следующие цели:

- (i) разработку самосогласованного теоретического подхода для объяснения и количественного описания эффектов электромагнитной плазмон-экситонной связи в гибридных системах “ядро-оболочка”;
- (ii) проведение детальных расчетов спектров поглощения и рассеяния света двухслойными и трехслойными металлоорганическими наночастицами с внешним слоем в виде упорядоченных молекулярных агрегатов красителей и анализ роли плазмон-экситонного взаимодействия в формировании этих спектров;
- (iii) исследование нитевидных J- и H-агрегатов красителей с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке и построение теоретической модели для надежного описания их оптических свойств.

В соответствии с поставленными целями сформулированы следующие конкретные задачи диссертации:

1. Обобщение теории делокализованных экситонов Френкеля и вывод аналитических выражений для угловых зависимостей коэффициентов фотопоглощения и линейного дихроизма, позволяющих объяснить оптические явления в нитевидных агрегатах с двумя произвольно ориентированными молекулами в элементарной ячейке.
2. Исследование поляризационных и ориентационных эффектов для широко используемых в органической фотонике молекулярных агрегатов красителей

и объяснение экспериментов по их спектрам поглощения поляризованного и естественно-поляризованного света.

3. Теоретический анализ эффекта расщепления J-полосы красителя в оболочке гибридной частицы на два экситонных резонанса. Разработка нового самосогласованного подхода к определению эффективности электромагнитной связи двух экситонов оболочки с дипольным плазмон-поляритоном, возбуждаемым в металлическом ядре гибридной наносферы.
4. Изучение механизмов плазмон-экситонной связи и их роли в формировании оптических спектров наночастиц биметалл/J-агрегат и металл/диэлектрик/J-агрегат. Анализ поведения спектральных пиков гибридных мод частиц с полупроводниковым или диэлектрическим ядром и двойной оболочкой металл/J-агрегат. Проведение точных и модельных расчетов для конкретных физических систем и анализ спектров поглощения и рассеяния света частицами различного состава и размеров.
5. Анализ применимости разработанных полуаналитических моделей и сравнение результатов с точными численными расчетами, проведенными на основе решений уравнений Максвелла и с помощью обобщенной теории Ми для концентрических сфер с учетом размерного эффекта рассеяния электронов на границе металл-диэлектрик и металл-полупроводник.

### **Научная новизна работы**

Новой и оригинальной является построенная в диссертации теория поглощения поляризованного и естественно-поляризованного света, применимая для широкого класса агрегатов красителей с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке. Имеющиеся ранее аналитические модели Давыдова-МакРея-Каша относились к линейным агрегатам с одной молекулой в ячейке.

На основе разработанной теории впервые дано количественное объяснение всех основных особенностей и закономерностей в спектрах линейного дихроизма и поглощения поляризованного света J-агрегатами псевдоизоцианина, одного из наиболее активно используемых упорядоченных молекулярных агрегатов в органической фотонике и фотохимии.

Предложен оригинальный аналитический подход к определению двух констант плазмон-экситонного взаимодействия в металлоорганических наносферах. На его основе разработан новый способ определения количественной меры эффектив-

ности ближнепольной электромагнитной связи ядра и оболочки в двухслойных наночастицах металл/J-агрегат. Показано существенное преимущество использования предложенного подхода по сравнению с простой моделью двух связанных точечных осцилляторов, плазмонного и экситонного, находящихся друг от друга на некотором расстоянии  $r$ , или эквивалентной ей модели двухуровневого эффективного гамильтониана.

Конкретные расчеты и теоретический анализ проведены для большого числа наночастиц разнообразного состава и размеров, не исследованных ранее. Получены новые результаты, позволившие установить новые закономерности в оптических спектрах такого рода наносистем и углубляющие существующие представления о характере и механизмах плазмон-экситонной связи.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Разработанная экситонная модель молекулярных агрегатов с непланарной элементарной ячейкой описывает широкий класс агрегатов красителей, активно используемых в нанопотонике и фотохимии. Модель расширяет существующие теоретические способы описания оптических свойств упорядоченных супрамолекулярных систем и эффектов их взаимодействия с поляризованным и естественно поляризованным светом. Уникальный характер спектров поглощения поляризованного света таких систем делает их перспективными материалами для создания поляризационно-чувствительных оптоэлектронных устройств.

Изученные в диссертации молекулярные агрегаты красителей привлекательны для использования в ряде приложений органической и гибридной фотоники и оптоэлектроники, в том числе при разработке поляризационно-чувствительных фотодетекторов. Они могут найти применение при разработке экситонных волноводов, наноразмерных оптических переключателей и светоизлучающих устройств с "перестраиваемым" спектром излучения. Понимание эффектов взаимодействия света со сложными упорядоченными супрамолекулярными системами необходимо также в связи с рядом биологических и медицинских применений и их важной ролью в фотохимии природных соединений, в том числе в процессах фотосинтеза, когда молекулярные агрегаты выполняют роль светособирающих комплексов, обеспечивая эффективное поглощение оптического излучения.

Молекулярные агрегаты являются перспективными материалами для использования в качестве органической компоненты гибридных металлоорганических систем, которые сочетают в себе достоинства плазмонных и экситонных структур с

возможностями эффективного управления оптическими свойствами в результате реализации различных режимов плазмон-экситонной связи. Благодаря наличию узких и интенсивных пиков поглощения такие агрегаты дают ряд преимуществ при создании гибридных плазмон-экситонных структур с заданными оптическими свойствами. Это позволяет на качественно новом уровне изучать эффекты плазмон-экситонного взаимодействия в самых разных режимах – от слабых и промежуточных до сильных и ультрасильных, а также эффекты ближнепольной электромагнитной связи в ряде гибридных систем, содержащих металлические и органические компоненты.

Полученные в диссертации результаты по эффективности плазмон-экситонной связи в трехслойных наночастицах различного состава и размеров представляют интерес для фундаментальных и прикладных исследований оптических явлений, обусловленных ближнепольной электромагнитной связью локализованных поверхностных плазмонов с молекулярными экситонами. Результаты численных расчетов спектров экстинкции света наночастицами с биметаллическим ядром и двумя J-полосами агрегатов в оболочке представляют интерес для ряда приложений оптики плазмон-экситонных структур к созданию новых материалов с заданными спектральными особенностями. Результаты проведенных исследований наночастиц полупроводник/металл/J-агрегат и металл/прослойка/J-агрегат могут быть использованы при разработке наноструктур и материалов с управляемыми оптическими свойствами.

Фундаментальная значимость работы в части, касающейся изучения эффектов плазмон-экситонного взаимодействия, состоит в том, что ее результаты способствуют более глубокому пониманию механизмов электромагнитной связи в композитных структурах ядро-оболочка и ядро-двойная оболочка. Это относится, в частности, к предложенному в работе способу введения в теорию двух констант связи для корректной и физически обоснованной характеристики эффективности взаимодействия плазмонного ядра и экситонной оболочки наночастицы.

Практическая ценность результатов работы состоит в возможности их использования для разработки композитных материалов с заданными оптическими свойствами с целью создания элементной базы нанопотонных и оптоэлектронных устройств нового поколения, функционирующих на основе эффектов ближнепольной плазмон-экситонной связи неорганической и органической компонент.

## Положения, выносимые на защиту

1. Для нитевидных агрегатов с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке характер спектров поглощения света ( $K^{\parallel}$  и  $K^{\perp}$ ), линейно-поляризованного параллельно ( $\parallel$ ) и перпендикулярно ( $\perp$ ) оси агрегата, сильно зависит от полярного,  $\theta$ , и азимутального,  $\varphi$ , углов ориентации векторов дипольных моментов перехода в мономерах. Семикратное превышение коэффициентов поглощения  $K^{\parallel}$  над величинами  $K^{\perp}$  в окрестности J-полосы агрегата псевдоизоцианина определяется геометрией его ячейки с углами  $\theta = 57^\circ$ ,  $\varphi = 154^\circ$ .
2. Коэффициент поглощения света, поляризованного перпендикулярно оси агрегата с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке, при положительной энергии экситонной связи содержит как узкую J-полосу ( $\hbar\gamma_J \sim 30-50$  мэВ), так и широкую H-полосу ( $\hbar\gamma_H \sim 100$  мэВ), в то время как для поглощения света, поляризованного параллельно оси, присутствует только H-полоса. Это принципиальное отличие от агрегатов с одной молекулой в ячейке.
3. Корректным способом определения эффективности плазмон-экситонной связи в наносферах "ядро-оболочка" Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат небольших размеров является использование двух констант связи  $g_+$  и  $g_-$ , характеризующих взаимодействие дипольного плазмона с двумя экситонными модами. Эти моды возникают из-за расщепления J-полосы на две компоненты с разностью энергий  $\sim 100 - 150$  мэВ, превышающей ее ширину  $\sim 30 - 50$  мэВ.
4. Константы плазмон-экситонной связи  $g_+$  и  $g_-$  сильно зависят от отношения объема оболочки к полному объему частицы и слабо зависят от самого этого объема. При отношении объемов 0.42 для частиц Ag/J-агрегат красителя ТСРР в воде константы связи равны 0.13 эВ и 0.11 эВ соответственно. Для частиц Au/J-агрегат красителей РИС и ТДВС они в 1.5 – 2 раза ниже.
5. В наносферах с полупроводниковым ядром и двойной оболочкой Au/J-агрегат дополнительно к режимам слабой и сильной связи реализуется режим, при котором вблизи пика J-полосы возникает существенная асимметрия спектрального контура рассеяния света, описываемая формулой Фано. При толщинах золотого и J-агрегатного слоев 12 нм и 4 нм и радиусе ядра 60 нм параметр асимметрии  $q$  изменяется в диапазоне от  $-0.5$  до  $-1.0$  для Si, GaP и ZnSe.
6. Результаты расчетов сечений поглощения и рассеяния света трехслойными наночастицами биметалл/J-агрегат, металл/диэлектрик/J-агрегат и полупро-

водник/металл/J-агрегат демонстрируют возможности сильного изменения их оптических свойств благодаря реализации различных режимов плазмон-экситонной связи при изменении их состава и геометрических параметров.

## Достоверность полученных результатов

Теоретические расчеты и анализ полученных в диссертации результатов выполнены с использованием самосогласованных и эффективных методов современной оптики и спектроскопии. При проведении расчетов использовались достоверные и современные данные по оптическим константам материалов, входящих в состав исследуемых наносистем. Надежность использованных аналитических и численных методов была неоднократно доказана ранее при решении широкого перечня задач нанофотоники, наноплазмоники и теории молекулярных экситонов. В ряде случаев достоверность полученных результатов расчетов подтверждена сравнением с имеющимися экспериментальными данными, а также хорошим совпадением результатов расчетов, выполненных различными способами. Корректность ряда аналитических результатов дополнительно подтверждается тем обстоятельством, что в качестве своих предельных случаев они содержат известные выражения для систем более простых типов, чем исследованные в диссертации. Основные выводы диссертационной работы неоднократно докладывались автором на научных конференциях и семинарах Отделения оптики ФИАН.

## Апробация работы

Результаты диссертации доложены лично автором на восьми российских и международных конференциях: на Международной конференции *VIII International Conference on Ultrafast Optical Science «UltrafastLight-2024»* (30 октября – 2 ноября 2024, Москва), 68-й Всероссийской научной конференции МФТИ (30 марта – 3 апреля 2026 г., Москва), Школе молодых ученых «*Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике*» БПИО-2025 (24 – 27 ноября 2025 г., Москва), 67-й Всероссийской научной конференции МФТИ (31 марта – 4 апреля 2025 г., Москва), Школе молодых ученых «*Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике*» БПИО-2024 (18 – 22 ноября 2024 г., Москва), 66-й Всероссийской научной конференции МФТИ (1 – 6 апреля 2024 г., Москва), Школе молодых ученых «*Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в*

*импульсной электронике и оптоэлектронике»* БПИО-2023 (21 – 23 ноября 2023 г., Москва), 65-й Всероссийской научной конференции МФТИ (3 – 8 апреля 2023 г., Москва).

## **Публикации**

Основные результаты диссертации опубликованы в виде семи статей в ведущих российских и зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, а также входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук. Результаты диссертации также опубликованы в семи материалах конференций. Список публикаций автора по теме диссертации приведен на с. 160–162 диссертации.

## **Личный вклад автора диссертации**

Личный вклад автора состоит в проведении численных расчетов, в отборе и анализе литературы по теме диссертации, в активном участии в обсуждении и постановке задач, в совместном с научным руководителем анализе полученных результатов, написании статей и формулировке выводов диссертации.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав основного текста, заключения и приложения. Общий объем диссертации – 188 страниц, включая 57 рисунков и 6 таблиц. Список литературы содержит 217 наименований.

# Глава 1. Современное состояние исследований в области молекулярных агрегатов и металлоорганических наночастиц

Развитие современной фотоники и оптоэлектроники тесно связано с исследованиями и разработками наноструктур и созданных на их основе материалов с управляемыми оптическими и фотоэлектрическими свойствами. В связи с этим в течение последних двух десятилетий выполнялись интенсивные исследования, направленные на создание высокоэффективных солнечных батарей и светодиодов, высокочувствительных фотодетекторов, оптических сенсоров и нанолазеров, а также устройств, определяющих функционирование нанофотонных интегральных схем (см., например, [38–41]). Для исследований в области органической фотоники большой интерес представляют экситонные материалы [13, 42], т. к. для многих приложений они являются менее дорогостоящими по сравнению с их неорганическими аналогами. Для многих фотонных и оптоэлектронных приложений [43, 44] и для использования в области биологии и медицины [45, 46] интерес представляют молекулярные агрегаты красителей, поскольку они обладают уникальными спектральными и нелинейно-оптическими свойствами. Эти свойства являются следствием того, что в силу упорядоченной структуры молекулярных агрегатов в них образуются делокализованные экситоны Френкеля [47–49].

## 1.1. Молекулярные агрегаты органических красителей

Огромное число работ было посвящено исследованию упорядоченных J-агрегатов красителей, для которых характерны рекордно малые для органических материалов спектральные ширины полос поглощения и люминесценции, аномально высокие силы осцилляторов перехода, а также гигантские нелинейно-оптические восприимчивости [50]. Наряду с J-агрегатами цианиновые красители способны образовывать H-агрегаты, обладающие более широкими спектральными полосами и подавленной флуоресценцией [51].

Структуры обычных J- и H-агрегатов с одной молекулой в элементарной ячей-

ке различаются углом между дипольным моментом молекулы мономера и осью агрегата, причем у H-агрегатов этот угол больше, чем у J-агрегатов [30]. Широко известными способами упаковки молекулярных агрегатов являются "кирпичная кладка", "лестницы" и "стремянки" [52]. J-агрегатам соответствует упаковка молекул типа "кирпичной кладки", а H-агрегатам – типа "стремянки". Типичным способом упаковки является также "распушенная колода карт" [51]. Образование J-агрегатов приводит к длинноволновому, а H-агрегатов – к коротковолновому сдвигам полос поглощения относительно полосы поглощения молекул мономеров. Изучению методов синтеза, структуры и физико-химических свойств агрегатов в растворах, матрицах и тонких пленках посвящено огромное число статей (см. [30, 53–55] и приведенные там ссылки).

В силу уникальных оптических и транспортных свойств J-агрегаты оказались чрезвычайно востребованы во многих практических приложениях, в том числе в фотодетекторах, фототранзисторах и светоизлучающих устройствах, а также в фотохимии природных соединений [55, 56]. Применение J-агрегатов в составе фотодиодов обусловлено узостью их полосы поглощения, что обеспечивает высокую спектральную селективность [57], а в солнечных батареях – высоким коэффициентом преобразования световой энергии в электрическую [58]. Для биологических и медицинских целей важную роль играет характерный для J-агрегатов сдвиг полос поглощения и люминесценции в красную область спектра, в результате которого для ряда красителей эти полосы достигают инфракрасного окна прозрачности биотканей [46]. Типичным примером здесь являются задачи визуализации физиологических процессов [59]. Весьма значимым представляется использование J-агрегатных структур в точечной фототермической терапии, например, для лечения онкологических заболеваний [60].

J-агрегаты активно используются для получения гибридных структур различного состава, формы и размеров. В ряде работ [22, 23, 32, 37, 61–65] исследовались оптические свойства двухслойных и трехслойных наносистем, содержащих металлическую компоненту в качестве ядра и агрегаты красителей в качестве внешней оболочки. На основе установленных закономерностей в спектрах поглощения, рассеяния и люминесценции металлоорганических структур были обнаружены и проанализированы режимы слабой, промежуточной и сильной плазмон-экситонной связи [66, 67].

### 1.1.1. Агрегаты со сложной геометрической структурой

В последнее десятилетие сильно возросло число работ по изучению агрегатов более сложных типов, чем традиционные агрегаты цианиновых красителей с одной молекулой в элементарной ячейке (ТДВС, ТС, ОС, ТДС и др.). К ним относятся мультихромные многослойные агрегаты, построенные из анионных и катионных красителей [68], обладающих несколькими пиками в спектрах поглощения и люминесценции. Большое внимание уделялось агрегатам с двумя молекулами в элементарной ячейке, дипольные моменты которых не лежат в одной плоскости с осью агрегата [69, 70]. К таким структурам относятся, например, нитевидные Х-агрегаты, у которых дипольные моменты перехода мономеров скрещены в плоскости, перпендикулярной оси агрегата [55]. Для агрегатов с непланарной структурой элементарной ячейки ранее проводилось [71, 72] численное моделирование экспериментальных оптических спектров из первых принципов в случае естественно-поляризованного света. Задача теоретического описания поляризационных спектров поглощения таких систем ранее не ставилась.

К сложным типам молекулярных агрегатов относятся и трубчатые агрегаты [73], представляющие собой свёрнутую в цилиндр двумерную решетку. Ряд трубчатых агрегатов имеет непланарную структуру элементарной ячейки [74] и содержат в ней две молекулы мономеров, дипольные моменты которых не лежат в одной плоскости с осью агрегата, как в случае агрегата амфифильного красителя С8О3 [75]. Трубчатые агрегаты используются в качестве оболочки функциональных соединений, предназначенных для доставки лекарств [76], и в задачах переноса энергии возбуждения в биологических системах [77].

Современные методы синтеза пленок молекулярных агрегатов позволяют заданным образом ориентировать их на подложке, так что они проявляют ярко выраженную анизотропию [78–80] в их оптических спектрах. В работе [81] продемонстрирована принципиально важная роль эффектов анизотропии J-агрегатной оболочки красителя в спектрах поглощения и рассеяния света металлоорганическими наночастицами. Ее результаты показывают, что анизотропные и поляризационные свойства молекулярных агрегатов существенным образом проявляются в оптических спектрах таких гибридных частиц.

### 1.1.2. Делокализованные экситоны Френкеля

Основные фотофизические свойства молекулярных агрегатов красителей определяются возбуждением в них под действием света коллективных электронных

возбуждений, не связанных с переносом заряда, называемых экситонными состояниями [48, 82]. Понятие экситонов впервые было введено Я. И. Френкелем [83, 84]. Принято различать два предельных типа экситонов: экситоны Френкеля и экситоны Ванье-Мотта. Первые также называются экситонами малого радиуса и характерны для молекулярных кристаллов, состоящих из слабо взаимодействующих друг с другом молекул, в значительной мере сохраняющих свою индивидуальность даже в твердой фазе [48]. Несмотря на то, что взаимодействие отдельных молекул является слабым, его наличие приводит к существенным отличиям оптических свойств такого рода кристалла от свойств молекул в газовой фазе. Важно, что при этом электронные возбуждения отдельных молекул не являются стационарными состояниями системы, поскольку ввиду наличия взаимодействия происходит обмен возбуждениями между соседними молекулами. Напротив, стационарные состояния экситонов Френкеля делокализованы на всю периодическую структуру, причем соответствующая волновая функция строится из суперпозиции электронных возбуждений всех молекул в ее составе [48, 82]. Возбуждение экситонов Ванье-Мотта характерно для полупроводниковых материалов и диэлектриков с большой диэлектрической проницаемостью и не играет роли в тех супрамолекулярных системах, которые исследуются в диссертации.

В представлении вторичного квантования гамильтониан упорядоченной молекулярной системы может быть записан в виде [82]

$$\hat{H} = \sum_{nf} E_{nf} \hat{b}_{nf}^\dagger \hat{b}_{nf} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \sum_{f f', g g'} \hat{b}_{nf}^\dagger \hat{b}_{mg'}^\dagger \hat{b}_{mf} \hat{b}_{ng} \langle f' g' | \hat{V}_{nm} | f g \rangle. \quad (1.1)$$

Здесь индексы  $n$  и  $m$  нумеруют молекулы в составе системы,  $f$ ,  $f'$ ,  $g$  и  $g'$  – полные наборы квантовых чисел, характеризующих стационарные состояния молекулы,  $E_{nf}$  – энергия молекулы  $n$  в стационарном состоянии  $f$ ,  $\hat{V}_{nm}$  – оператор парного взаимодействия молекул. Операторы рождения и уничтожения,  $\hat{b}_{nf}^\dagger$  и  $\hat{b}_{nf}$ , относятся к состояниям отдельных молекул и подчиняются перестановочным соотношениям для фермионов. Известно [82], что при сравнительно низких плотностях экситонных возбуждений в молекулярных системах экситоны приближенно ведут себя как бозоны. Это справедливо во всех случаях, когда не играют существенную роль нелинейно-оптические эффекты.

Специализированная теоретическая модель описания оптических свойств молекулярных агрегатов была впервые предложена в работе Э. Г. МакРея и М. Каша [47]. Специфика таких систем по сравнению с традиционными объемными молекулярными кристаллами обусловлена их пониженной размерностью: агрегаты часто

представляют собой линейные или планарные системы, а в тех случаях, когда молекулярная упаковка является трехмерной, они имеют сравнительно небольшие размеры (см., например, обзоры [53, 55]). Линейный агрегат, содержащий одну молекулу в элементарной ячейке, описывается гамильтонианом

$$\hat{H}_A = E_S + \Delta E + \sum_{nm} E_c(n, m) |e_m\rangle \langle e_n|, \quad (1.2)$$

где  $E_S$  – энергия синглетного перехода в молекуле мономера,  $\Delta E$  – сдвиг, вызванный электростатическим взаимодействием молекул друг с другом и с веществом окружающей среды, а энергия  $E_c(n, m)$  характеризует резонансную кулоновскую связь [53, 56] между молекулами  $n$  и  $m$ . Волновая функция  $|e_n\rangle$  описывает состояние агрегата, когда  $n$ -ая молекула находится в возбужденном состоянии, а все остальные – в основном.

Большинство моделей, основанных на базовой модели Каша-МакРея, использует приближение точечных диполей для описания кулоновской связи [53]. В рамках этого приближения энергия экситонной связи между произвольной парой молекул 1 и 2 имеет вид

$$E_c(1, 2) = \frac{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \mathbf{n}_{12})(\mathbf{d}_2 \mathbf{n}_{12})}{l^3}. \quad (1.3)$$

Здесь  $l$  – расстояние между центрами масс молекул,  $\mathbf{n}_{12}$  – единичный вектор, направленный от одного из них к другому,  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$  – матричные элементы дипольного момента перехода. Отметим, что для рассматриваемых в диссертации агрегатов красителей обменная связь между молекулами является слабой. В агрегатах с одной молекулой в ячейке знак энергии экситонной связи определяет то, является ли разрешенным оптический переход на дно ( $E_c < 0$ , J-тип) или на потолок ( $E_c > 0$ , H-тип) экситонной зоны [30, 53, 55].

Теоретическое описание спектральных контуров отдельных экситонных переходов в молекулярных агрегатах требует корректного учета влияния различных механизмов уширения. Наиболее существенными из них для молекулярных агрегатов при комнатных температурах являются (i) неоднородное квазистатическое уширение [85, 86]; (ii) однородное уширение, обусловленное неупругим рассеянием экситонов на фононах [87, 88]. Результат их совместного действия для контура индивидуального перехода из основного состояния  $|i\rangle$  в возбужденное  $|f\rangle$  может быть описан контуром Фойгта:

$$a_{fi}(\omega) = \frac{\gamma_{fi}}{\sigma_{fi} (2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-(\omega - \omega_{fi})^2 / (2\sigma_{fi}^2)}}{(\omega - \omega_{fi})^2 + \gamma_{fi}^2 / 4} d\omega. \quad (1.4)$$

В формулу (1.4) входят  $\omega_{fi}$  – частота перехода,  $\omega$  – частота света,  $\gamma_{fi}$  и  $\sigma_{fi}$  – однородные и неоднородные ширины линии экситонного перехода  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ .

### 1.1.3. Диэлектрические свойства молекулярных агрегатов

Расчеты структур, содержащих молекулярные агрегаты красителей, проводятся в диссертации на основе локальной электродинамики сплошных сред. При этом, как правило, частотно-зависимые диэлектрические функции однородной J-агрегатной оболочки красителей описывают с помощью модели Лоренца:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_J^\infty + \frac{f_J \omega_J^2}{\omega_J^2 - \omega^2 - i\gamma_J \omega}. \quad (1.5)$$

Здесь  $\varepsilon_J^\infty$  – диэлектрическая проницаемость вдали от J-полосы;  $\gamma_J$  и  $\omega_J$  – ширина и положение максимума J-полосы, соответственно;  $f_J$  – эффективная сила осциллятора экситонного перехода. Выражение (1.5) соответствует стандартной изотропной модели, обычно используемой в расчетах оптических спектров гибридных плазмон-экситонных наночастиц с молекулярной J-агрегатной оболочкой (см., например, [21, 22, 32, 64]). Параметры выражения (1.5) определяются на основе сравнения теории с экспериментом. В таблице 1.1 приведены данные по ряду широко используемых в фотохимии и нанофотонике J-агрегатов красителей.

В случаях, когда поведение оптических спектров молекулярных агрегатов является более сложным, в частности, при наличии нескольких интенсивных полос поглощения, диэлектрическая функция описывается суммой контуров Лоренца:

$$\varepsilon_J(\omega) = \varepsilon_J^\infty + \sum_{n=1}^N \frac{f_J^{(n)} (\omega_J^{(n)})^2}{(\omega_J^{(n)})^2 - \omega^2 - i\gamma_J^{(n)} \omega}. \quad (1.6)$$

В выражении (1.6) эффективные силы осцилляторов  $f_J^{(n)}$ , центральные частоты  $\omega_J^{(n)}$  и ширины  $\gamma_J^{(n)}$  характеризуют отдельные экситонные или вибронные переходы. Для более точного описания оптических свойств J-агрегатов в широком спектральном диапазоне диэлектрическую функцию  $\varepsilon_J$  следует восстанавливать из экспериментальных спектров фотопоглощения с использованием соотношения Крамерса-Кронига.

## 1.2. Поверхностные плазмон-поляритоны

На границе металла и диэлектрика под действием падающего света видимого и ближнего ИК диапазонов возможно возбуждение коллективных колебаний поля и свободных электронов, которые классифицируют как поверхностные плазмон-поляритоны. Существует два типа поверхностных плазмон-поляритонов, которые

Таблица 1.1: Данные по J-агрегатам красителей согласно [36, 37, 89–99].  $\lambda_J$  – положение максимума экситонной полосы поглощения,  $\gamma_J$  – её ширина.

Название красителя	Аббревиатура	$\lambda_J$ , нм	$\gamma_J$ , мЭВ
1,1'-дисульфопропил-2,2'-цианин триэтиламмониевая соль, псевдоизоцианин	PIС	582	33
5,5',6,6'-тетрахлор-1-1'-диэтил-3,3'-ди(4-сульфобутил)-бензимидазоло-карбоцианин	TDBC	585	48
3,3'-дисульфопропил-5,5'-дихлортиацианин натриевая соль	TC	475	66
3,3'-дисульфопропил-5,5'-дихлороксаанин триэтиламмониевая соль	OC	407	39
5,5',6,6'-тетрахлор-1,1',3,3'-тетраэтилимидакарбоцианин йодид	JC1	592	28
3,3'-бис-[3-сульфопропил]-5,5'-дихлор-9-этилтиакарбоцианин	THIATS	613	85
3,3'-дисульфопропил-5,5'-дихлор-9-фенилтиакарбоцианин триэтиламмониевая соль	Thia(Ph)	671	85
3,3'-дисульфопропил-5,5'-дихлор-9-этилтиакарбоцианин калиевая соль	Thia(Et)	621	67
тетракис(4-карбокисфенил)порфирин	TCPP	420	100
2,2'-диметил-8-фенил-5,5',6,6'-добензотиакарбоцианин хлорид	NK2567	693	52
3,3'-ди( $\gamma$ -сульфопропил)-5,5'-дихлор-тиамонометинцианина триэтиламмониевая соль	SP-THIAM	465	105
3,3'-ди( $\gamma$ -сульфопропил)-4,5,4',5'-добензотиамонометинцианина натриевая соль	SP-DBTHIAM	492	148
3,3'-ди(2-гидроксиэтил)-5,5'-дифенил-9-этил-оксатриметинцианина этилсульфат	DP-OXTC	545	91

называются распространяющимися [100] и локализованными [101]. В настоящей диссертации основной интерес представляют локализованные плазмон-поляритоны, которые возбуждаются в металлических наночастицах и в гибридных наноструктурах, содержащих металлическую компоненту. Характерные размеры системы при этом могут быть меньше длины световой волны и даже уступать толщине скин-слоя,  $l_{\text{skin}} \sim \lambda / \sqrt{|\epsilon_m|}$ .

В отличие от распространяющихся плазмонов, возбуждение локализованных плазмон-поляритонов не требует обеспечения выполнения условия синхронизма волновых векторов и использования специализированных схем, таких как схемы Отто и Кречмана [100]. Эффективное возбуждение колебаний электронной плотности здесь возникает при совпадении частоты падающего света с одной из собственных частот плазменных колебаний, определяемых конкретной геометрией частицы. При этом имеет место эффект локализованного поверхностного плаз-

монного резонанса, при котором резко возрастают эффективные сечения поглощения и рассеяния света, а также происходит большое усиление напряженности эванесцентного поля вблизи поверхности наночастицы [102, 103].

Оптические свойства металлических наноструктур и эффекты их взаимодействия со световыми полями изучались в большом количестве работ (см., например, [103–106]). Такие структуры и устройства на их основе создают возможность манипулировать световыми полями на субволновых масштабах [107–109], позволяют существенно поднять интенсивность фотолюминесценции и вынужденного рассеяния [110–112], осуществлять спектральную маршрутизацию света [113], увеличивать эффективность фотодетектирования и повышать чувствительность оптических сенсоров [114–116]. Главное ограничение области практических применений плазмонных систем обусловлено достаточно высокими темпами диссипации энергии в металле.

### 1.2.1. Размерно-зависимые диэлектрические проницаемости металлических наночастиц

Для частиц благородных металлов (Ag, Au, Cu) можно выделить два диапазона их характерных размеров, которые отвечают качественно различным энергетическим спектрам. Граница этих двух диапазонов задается масштабом фермиевской длины волны электронов,  $\lambda_F \sim 1$  нм. Частицы с характерными размерами меньше величины  $\lambda_F$  представляют собой металлические кластеры. В их энергетических спектрах ярко проявляются эффекты размерного квантования, роль которых возрастает с уменьшением объема частицы. Оптические свойства металлических кластеров могут быть корректно описаны лишь с помощью методов квантовой физики, например, метода функционала плотности [117]. Если размер металлической частицы превышает фермиевскую длину волны,  $\lambda_F$ , то ее энергетический спектр становится квазинепрерывным. Тогда начинает быть оправданным введение диэлектрической проницаемости материала,  $\epsilon_m$ , и взаимодействие частицы со светом может быть описано с использованием электродинамики сплошных сред и классических уравнений Максвелла.

Локальная диэлектрическая проницаемость металлического ядра частицы в общем случае может быть представлена в виде суммы

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_{\text{intra}}(\omega) + \epsilon_{\text{inter}}(\omega) \quad (1.7)$$

вкладов внутризонных и межзонных переходов,  $\epsilon_{\text{intra}}$  и  $\epsilon_{\text{inter}}$ . Два этих вклада обусловлены, соответственно, взаимодействием с падающей электромагнитной вол-

ной свободных и связанных электронов. Вклад свободных электронов,  $\varepsilon_{\text{intra}}$ , описывается известной формулой Друде

$$\varepsilon_{\text{intra}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_e}, \quad \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N_e}{m}}, \quad (1.8)$$

где  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона;  $\omega_p$  – плазменная частота свободных электронов,  $N_e$  – их концентрация, а  $\gamma_e$  – скорость затухания. Величина  $\varepsilon_{\text{inter}}$  в формуле (1.7), описывающая вклад связанных электронов, имеет осцилляторный вид и может быть рассчитана в приближении случайных фаз [118].

В спектральном диапазоне, в котором энергия фотона меньше порога межзонного поглощения, диэлектрическая проницаемость металла определяется преимущественно вкладом внутризонных переходов,  $\varepsilon_{\text{intra}}$ . Вклад межзонных переходов,  $\varepsilon_{\text{inter}}$ , в этом диапазоне слабо зависит от частоты света и его с хорошей точностью можно считать константой,  $\varepsilon_{\text{inter}} = \varepsilon_m^\infty - 1$ . Тогда полная диэлектрическая проницаемость металла,  $\varepsilon_m$ , описывается модифицированной формулой Друде

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_m^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_e}, \quad (1.9)$$

которая имеет вид, аналогичный (1.8), но с заменой единицы на  $\varepsilon_m^\infty$ . Такой подход успешно применяется во многих работах, посвящённых плазмонным системам (см. подробнее [119]). Он позволяет количественно описывать оптические свойства серебряных наночастиц в видимом и ИК-диапазонах спектра. Для других благородных металлов, в частности для золота, надежное описание их диэлектрических свойств требует учёта частотной зависимости обоих вкладов в диэлектрическую проницаемость,  $\varepsilon_{\text{intra}}(\omega)$  и  $\varepsilon_{\text{inter}}(\omega)$ .

Следует отметить, что даже в области применимости электродинамики сплошных сред для достаточно малых металлических частиц диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_m(\omega)$  отличается от соответствующей величины для объемного металла,  $\varepsilon_{\text{bulk}}(\omega)$ . Это вызвано эффектом рассеяния свободных электронов на границе металла с окружающей его средой, описанным У. Крейбигом (см. [120]). Значение коэффициента затухания  $\gamma_e$  при этом увеличивается по сравнению с объемным металлом,  $\gamma_{\text{bulk}}$ . Для надежного описания оптических свойств металлической частицы с характерным радиусом  $r$  часто используется выражение [120]

$$\varepsilon_m(\omega, r) = \varepsilon_{\text{bulk}}(\omega) + \omega_p^2 \left( \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{bulk}}} - \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{intra}}^{(r)}} \right). \quad (1.10)$$

Здесь  $\varepsilon_{\text{bulk}}$  и  $\gamma_{\text{bulk}}$  – диэлектрическая проницаемость и коэффициент затухания свободных электронов в объемном металле,  $\omega_p$  – плазменная частота,  $\gamma_{\text{intra}}^{(r)}$  – моди-

фицированная частота рассеяния электронов в наночастице. В диссертации комплексные значения  $\varepsilon_{\text{bulk}}(\omega)$  в видимом и ближнем ИК-диапазонах восстанавливались из коэффициентов преломления и поглощения металлов, полученных экспериментально (см., например, [121] для Ag и Au).

Для частиц сферической формы радиусом  $R_c$  размерная зависимость эффективного коэффициента затухания дается известным выражением [120]

$$\gamma_{\text{intra}}^{(r)} = \gamma_{\text{bulk}} + \xi \frac{v_F}{R_c}. \quad (1.11)$$

Здесь  $v_F$  – скорость Ферми;  $\xi$  – безразмерная полуэмпирическая константа ( $\xi \sim 1$ ), которая может быть найдена из сравнения расчетных спектров поглощения света металлическими частицами с экспериментальными данными. Размерный эффект играет существенную роль для частиц, размеры которых меньше длины свободного пробега электронов,  $l_\infty$ .

В обзоре [21] приведены результаты расчетов по формуле (1.10) диэлектрических проницаемостей серебряных и золотых наносфер с различными радиусами, варьируемыми в диапазоне от  $r = 5$  до 100 нм. Показано, что размерный эффект слабо влияет на поведение действительной части диэлектрических функций  $\text{Re}\{\varepsilon_m\}$  этих металлов. В противоположность этому, мнимые части  $\text{Im}\{\varepsilon_m\}$  существенно образом зависят от размера частицы, особенно для энергий фотона ниже порога межзонного поглощения,  $\hbar\omega \lesssim 3.87$  эВ для серебра и при  $\hbar\omega \lesssim 2.25$  эВ для золота. Для серебряных частиц роль размерного эффекта оказывается больше, чем для золота.

Для описания размерного эффекта в тонкой металлической оболочке, покрывающей диэлектрическое или полупроводниковое ядро, можно воспользоваться результатом, приведенным в [122]

$$\gamma_{\text{intra}}^{(r)} = \gamma_{\text{bulk}} + \xi \frac{v_F}{L}, \quad L = \frac{R_2^2}{R_2^2 + R_1^2} - \frac{R_1}{2R_2} - \frac{(R_2 - R_1)(R_2^2 - R_1^2)}{4R_2(R_2^2 + R_1^2)} \ln \left( \frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1} \right). \quad (1.12)$$

Здесь  $R_1$  и  $R_2$  – внутренний и внешний радиусы металлической оболочки, соответственно. Формула (1.12) используется в диссертации при расчетах спектров трехслойных наночастиц с промежуточным серебряным или золотым слоем.

### 1.2.2. Дипольные и мультипольные плазмонные резонансы

В случае однородного металлического шара частота дипольного плазмонного резонанса может быть определена в квазистатическом приближении ( $kr \ll 1$ ) из

соотношения  $\text{Re} \{ \varepsilon_m(\omega) \} = -2\varepsilon_h$ . Подстановка в это уравнение модифицированной формулы Друде (1.9) дает известное выражение для частоты Фрёлиха [101]:

$$\omega_{\text{Fr}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_m^\infty + 2\varepsilon_h}}. \quad (1.13)$$

В (1.13) входит плазменная частота,  $\omega_p$ , диэлектрическая проницаемость окружающей частицу среды,  $\varepsilon_h$ , а также константа  $\varepsilon_m^\infty$ , описывающая вклад межзонных переходов (1.8). Плазмонные резонансы наночастиц из серебра и золота в водных растворах расположены в видимой области спектра, тогда как для большинства других металлов они расположены в ультрафиолетовом диапазоне [61, 123].

Для металлических частиц, размер которых мал по сравнению с длиной световой волны, доминирующий вклад в оптические спектры вносит дипольный плазмонный резонанс. По мере увеличения размера частицы все более существенную роль начинают играть плазмонные резонансы более высокого порядка мультипольности ( $n > 1$ ): квадрупольный ( $n = 2$ ), октупольный ( $n = 3$ ) и др. (см., например, [61, 124]). Частоты плазмонных резонансов электрического типа  $n$ -ого порядка мультипольности задаются выражением:  $\text{Re} \{ \varepsilon_m(\omega) / \varepsilon_h \} = -(n + 1) / n$  (см., например, [103]). Влияние мультипольных плазмонных резонансов на оптические свойства серебряных и золотых наносфер в водном растворе наглядно демонстрируют расчеты, приведенные в [105]. Расчеты выполнены в рамках обобщенной теории Ми в видимой и ближней ИК областях спектра при значениях диаметра частиц, равных  $D = 10, 40, 80$  и  $160$  нм в случае серебра и  $D = 10, 60, 140$  и  $220$  нм в случае золота. Результаты расчетов показывают, что для серебра пик квадрупольного резонанса возникает уже при размере частицы  $D = 60$  нм, тогда как для золота это происходит при больших размерах,  $D = 140$  нм. Это связано с большей шириной плазмонных пиков в золотых частицах по сравнению с серебряными.

### 1.2.3. Оптические спектры наночастиц различной формы

Современные методы синтеза позволяют получать наночастицы различной, в том числе, и достаточно сложной формы (см., например, [21]). Если наночастица обладает вытянутой (сфероид, стержень и др.) или сплюснутой (диск, нанопластина и др.) формой, то в оптических спектрах коллоидных растворов таких частиц возникают два пика дипольных плазмонных резонансов вместо одного. Для вытянутой частицы пик, смещенный в область длинных волн, соответствует колебаниям электронной плотности параллельно длинной оси, а второй пик,

смещенный в сторону коротких волн – колебаниям в перпендикулярном направлении. Расчеты спектров экстинкции наночастиц различной формы проводились в ряде работ [27, 102, 105]. Показательное сравнение сечений экстинкции серебряных частиц различной формы приведено в [21], объем сравниваемых частиц при этом выбран одинаковым,  $V = 8500 \text{ нм}^3$ . Расчеты были выполнены в рамках метода FDTD (Finite-Difference Time-Domain) для шара, стержня, диска, треугольной призмы и гантели. Результаты демонстрируют значительное влияние геометрической формы частиц на положения и амплитуды плазмонных пиков в спектрах экстинкции света. В частности, показано, что с увеличением аспектного отношения частицы возрастает спектральное расстояние между положениями максимумов пиков продольного и поперечного плазмонных резонансов.

Для вытянутых частиц с большим продольным размером, превышающим длину волны де Бройля фотонов видимого диапазона,  $\lambda = \lambda/2\pi$ , поведение спектров поглощения и рассеяния становится более сложным. Спектры таких систем включают в себя вклады мультиполей высокого порядка, в дополнение к вкладу дипольного плазмонного резонанса. В зависимости от конкретных параметров наностержней мультипольные резонансы могут доминировать над дипольными (см., например, [122] и приведенные там ссылки).

Таким образом, изменение формы частицы позволяет управлять положением пиков плазмонных резонансов и настраивать их на определенный интервал частот. Это свойство плазмонных наночастиц привлекательно для создания наноматериалов с заданными оптическими свойствами.

### 1.3. Плазмон-экситонные наночастицы

В течение последних двух десятилетий проводятся интенсивные исследования взаимодействия света с разнообразными композитными наночастицами и наноструктурами, составленными из материалов с различными оптическими свойствами. Интерес к гибридным системам связан с фундаментальными работами в области нанофотоники, а также с многочисленными возможными приложениями разработанных на их основе материалов [125–127]. Следует отметить большое количество публикаций по созданию элементной базы нанофотонных интегральных схем, оптических переключателей и элементов памяти, нанолазеров и нановолноводов [1, 3, 5, 128, 129]. Активно ведутся работы в области гибридных фотодетектирующих и светоизлучающих устройств, оптических сенсоров и зондов ближнего поля [44, 130–132].

На настоящее время самостоятельным направлением гибридной нанофотоники является изучение оптических свойств металлоорганических систем, состоящих из плазмонной компоненты и упорядоченных молекулярных агрегатов красителей. Проведенные исследования показали, что наночастицы такого рода, содержащие J-агрегаты в качестве экситонной внешней оболочки, обладают уникальными оптическими свойствами [22, 23, 32, 64, 94, 95, 133]. Они сочетают в себе достоинства экситонной подсистемы, связанные с большой силой осциллятора перехода и малой шириной J-полосы красителя, и плазмонной подсистемы, способной индуцировать сильные локальные поля вблизи своей поверхности и повышать тем самым эффективность взаимодействия излучения с веществом.

Оптические свойства такого рода частиц определяются эффектами ближне-полюсной электромагнитной связи экситонов Френкеля в J-агрегатной оболочке с поверхностными плазмонами, локализованными в металлическом ядре. К смежному направлению относятся работы по изучению эффектов электромагнитной связи молекулярных экситонов в J-агрегатах красителей с поверхностными плазмон-поляритонами, распространяющимися вдоль поверхности плоских или периодических структур [134, 135], а также работы по изучению эффектов плазмон-экситонной связи в неорганических композитных системах, содержащих квантоворазмерные квантовые точки, квантовые ямы и планарные полупроводниковые структуры [16, 136, 137]. Здесь также имеется аналогия с оптическими явлениями, обусловленными электромагнитной связью экситонов с поляритонами в микрорезонаторах [8, 138, 139]. Интерес к различным фундаментальным и прикладным аспектам плазмон-экситонного взаимодействия отражает ряд специализированных обзорных статей, опубликованных по этой тематике в ведущих научных изданиях [9, 20, 21, 66, 67, 140–142].

### **1.3.1. Двухслойные частицы**

В течение многих лет значительные усилия исследователей были направлены на экспериментальное и теоретическое изучение структуры и оптических свойств разнообразных двухслойных наночастиц различных размеров, формы и состава, состоящих из металлического ядра (Ag, Au, Cu, Al и др.) и внешней оболочки молекулярных J-агрегатов красителей. В большинстве этих работ изучались гибридные частицы сферической [61, 64, 124, 143, 144] и вытянутой (сфероиды [145, 146], стержни [35, 96]) формы. Имеется также ряд работ по двухслойным металлоорганическим нанопластинкам (диски [93, 147], призмы [33, 34] и звезды [65]).

Методам синтеза, оптическим свойствам и приложениям разнообразных наночастиц типа "ядро-оболочка" посвящена обзорная статья [148].

Вследствие ближнепольной электромагнитной связи образуются новые гибридные состояния системы "ядро-оболочка", оптические свойства которой отличаются от свойств каждой из ее компонент. В общем случае результирующий спектр экстинкции не является простой суперпозицией спектров отдельных плазмонных и экситонных подсистем [62, 149, 150]. Для различных типов металлоорганических наноструктур было обнаружено, что благодаря плазмон-экситонной связи можно эффективно управлять спектрами люминесценции, поглощения и светорассеяния композитных наноструктур, варьируя геометрические параметры и форму их отдельных компонент [35, 63, 124, 151]. Характер этих спектров зависит от конкретных значений оптических констант металлов и молекулярных агрегатов, входящих в состав гибридных наночастиц, в частности, от величины эффективной силы осциллятора в J-полосе цианинового красителя [61, 152] и от взаимного расположения пиков плазмонного резонанса и центра полосы поглощения [146]. Все эти факторы позволяют радикально влиять на спектральные и нелинейно-оптические свойства плазмон-экситонных наноструктур [22, 64, 95, 153]. Наиболее яркие физические явления при этом проявляются в режиме сильной и ультра-сильной плазмон-экситонной связи (см. [21, 23, 33, 154] и приведенные там ссылки). Упоминания заслуживают, в частности, режим индуцированной прозрачности [25], гигантское расщепление Раби [93] и репликация спектральных полос [24].

### 1.3.2. Трехслойные частицы

Комплекс проводимых в мире исследований плазмон-экситонных наночастиц был дополнен серией работ по оптическим свойствам трехслойных частиц с металлическим ядром, покрытым двойной органической оболочкой, состоящей из промежуточного пассивного диэлектрического слоя (например, TMA [N,N,N-триметил(11-меркаптоундецил)аммоний хлорид] или MUA [11-меркаптоундекановая кислота]) и внешнего слоя молекулярных J- или H-агрегатов цианинового красителя. Здесь стоит упомянуть экспериментальные и теоретические работы по трехслойным наносферам [62, 63], наностержням [36, 95], наногантелям [155] и нанодискам [23]. Добавление промежуточного слоя приводит к качественному изменению свойств композитной системы, обусловленному пространственным разделением плазмонной и экситонной компонент друг от друга. Так, в работе [36] показано, что использование промежуточного слоя TMA приводит к возникновению

люминесценции трехслойных гибридных наносфер металл/прослойка/J-агрегат, тогда как в двухслойных системах металл/J-агрегат люминесценция была полностью подавлена из-за эффекта металлического тушения. Было продемонстрировано, что варьирование толщины промежуточного слоя приводит к изменению спектров поглощения света такими системами [63]. В некоторых случаях молекулярные агрегаты, формирующиеся на поверхностях промежуточного слоя, имеют выделенное направление дипольных моментов перехода. Роль анизотропии экситонной оболочки и ее влияние на характер спектров экстинкции двухслойных и трехслойных наночастиц металл/J-агрегат и металл/прослойка/J-агрегат исследовалась в работах [81, 97, 156].

Отдельным важным классом трехслойных гибридных наносистем являются структуры, состоящие из диэлектрического или полупроводникового ядра, покрытого металлической нанооболочкой, с дополнительным внешним органическим слоем (см., например, [157]). В таких системах варьирование толщины металла позволяет изменять положение плазмонного резонанса, открывая дополнительные возможности по управлению оптическими и спектральными свойствами частицы. На основе нанооболочек с кварцевым ядром и внешним слоем благородного металла (золотом и серебром) были разработаны эффективные сенсоры для колориметрического и спектроскопического анализа [158]. Нанооболочки также использовались для задач масс-спектрометрии, в том числе для визуализации пространственного распределения метаболитов в различных образцах биологических тканей [159]. В дополнение к этому, проводились исследования спектров поглощения света двухслойными неорганическими наночастицами с полупроводниковым ядром и металлической оболочкой при варьировании геометрических параметров системы (например, частицы  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$  в [160]). Были также синтезированы трехслойные частицы, состоящие из металлической нанооболочки, покрытой внешним слоем J-агрегата красителя [94]. Такие гибридные частицы представляют интерес с точки зрения изучения механизмов плазмон-экситонной связи благодаря практической возможности изменения отстройки частоты поверхностного плазмон-поляритона и экситонного перехода в J-полосе красителя [63].

#### 1.4. Теория поглощения и рассеяния света гибридными частицами

Для исследуемых в работе гибридных наночастиц, включающих металлическую компоненту и внешний органический слой молекулярного агрегата красителя (см. Рис. 1.1) надежное количественное описание оптических спектров мо-

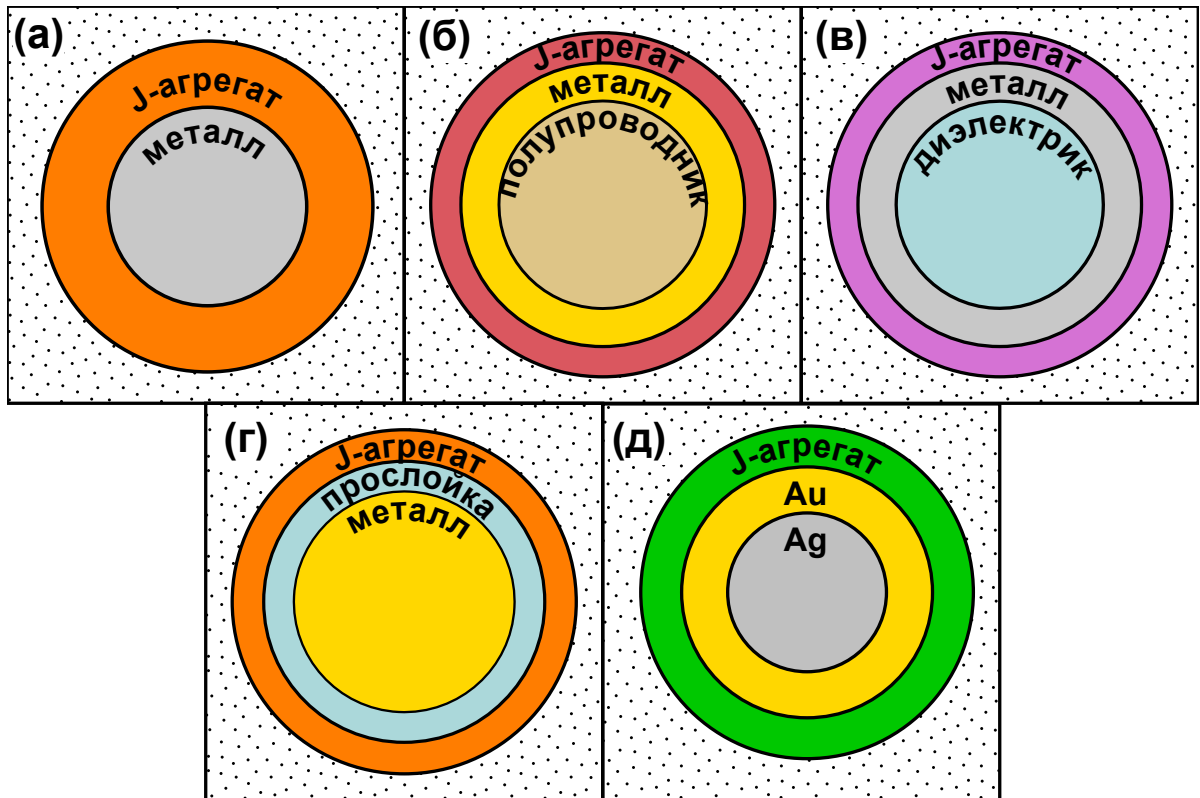


Рис. 1.1: Схематические изображения исследуемых в диссертации гибридных наночастиц различных типов: (а) – металл/J-агрегат, (б) – полупроводник/металл/J-агрегат, (в) – диэлектрик/металл/J-агрегат, (г) – металл/прослойка/J-агрегат, (д) – биметалл/J-агрегат.

жет быть дано в рамках классической электродинамики сплошных сред. Спектры поглощения и рассеяния света гибридными наноструктурами произвольной формы могут быть рассчитаны на основе разнообразных методов решения уравнений Максвелла. Одними из наиболее распространенных являются метод конечных разностей во временной области (Finite-Difference Time-Domain, FDTD) [161] и метод конечных элементов (Finite Element Method, FEM) [162] (подробнее см. обзор [21]). Отдельно следует отметить важный случай систем, состоящих из концентрических сферических слоев, для которого существует точное аналитическое решение. Обсуждению этого случая посвящен нижеследующий раздел.

#### 1.4.1. Обобщенная теория Ми

Для простейшей сферической геометрии при использовании локальных диэлектрических функций составляющих частицу материалов точное решение задачи о поглощении и рассеянии света представляет собой обобщение теории Ми для однородной сферы на случай трехслойных (в общем случае многослойных) концентрических сфер. Такой подход был разработан в ряде работ [163–166]. Сначала стандартная теория Ми (см., например, [101]) была распространена на случай ча-

стиц с одним дополнительным внешним слоем. Дальнейшее обобщение для произвольного числа слоев было выполнено в [164] с использованием матричного формализма и в [165, 166] на основе рекуррентных соотношений для коэффициентов разложения рассеянного частицей поля по векторным сферическим гармоникам.

Материалы, из которых состоят концентрические сферические слои, предполагаются однородными и изотропными с комплексными частотно-зависящими 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,  $\sigma_{\text{abs}}$ , рассеяния,  $\sigma_{\text{scat}}$  и экстинкции,  $\sigma_{\text{ext}}$ , света многослойной сферической частицей, применимые при произвольном соотношении между длиной волны и ее полным радиусом, могут быть представлены, как и в случае однородной сферы [101], в виде сумм

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\pi}{2k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left( 2 - |2a_n - 1|^2 - |2b_n - 1|^2 \right), \quad (1.14)$$

$$\sigma_{\text{scat}} = \frac{2\pi}{k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left( |a_n|^2 + |b_n|^2 \right), \quad (1.15)$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}} = \frac{2\pi}{k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re} \{ a_n + b_n \}. \quad (1.16)$$

Здесь  $a_n$  и  $b_n$  – коэффициенты разложения поперечно-электрических (ТЕ) и поперечно-магнитных (ТМ) мод, 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 (1.14)–(1.16) определяются спецификой задачи и зависят от геометрических параметров гибридной частицы и от значений диэлектрических проницаемостей составляющих ее материалов. Для двухслойных сферических наночастиц ”ядро-оболочка” вывод общих выражений для комплексных коэффициентов разложения  $a_n$  и  $b_n$  рассеянного электромагнитного поля был воспроизведен в ряде работ в рамках теоретического подхода, разработанного в [163, 164, 166] с использованием граничных условий для полей при  $r = r_1$  и  $r = r_2$ . Окончательные выражения для  $a_n$  и  $b_n$  можно представить в виде  $a_n = \frac{X_n^{(a)}}{Y_n^{(a)}}$  и  $b_n = \frac{X_n^{(b)}}{Y_n^{(b)}}$ , где функции  $X_n^{(a)}$ ,  $Y_n^{(a)}$  и  $X_n^{(b)}$ ,  $Y_n^{(b)}$  в компактном виде могут быть выражены через детерминанты. Выражения для функций  $X_n^{(a)}$ ,  $Y_n^{(a)}$  и  $X_n^{(b)}$ ,  $Y_n^{(b)}$ , определяющих соответственно вклады ТЕ- и ТМ-мод  $n$ -порядка,

приведены в [61]. Для трехслойных и многослойных частиц выражения для коэффициентов разложения  $a_n$  и  $b_n$  оказываются громоздкими, так что для их расчета удобнее использовать рекуррентные соотношения [63, 165, 166].

#### 1.4.2. Интерференция Фано

Отдельно обсудим специфическую спектральную особенность, которая наблюдается в нанофотонике для целого ряда систем и представляет собой асимметричный спектральный контур, описываемый в терминах интерференции Фано (см. обзор [167]). Изначально соответствующая теория была разработана Уго Фано [168] для объяснения необычных асимметричных контуров рассеяния электронов на атомах гелия. При этом в результате анализа взаимодействия дискретного автоионизационного состояния с состояниями непрерывного спектра была получена простая формула, характеризующая эффективность процесса рассеяния

$$\sigma(\epsilon) = \sigma_0 \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1}, \quad \epsilon = 2(E - E_0)/\Gamma, \quad (1.17)$$

где  $\epsilon$  – приведенная энергия рассеиваемой частицы,  $E_0$  – энергия резонанса и  $\Gamma$  – его ширина. Формула (1.17) содержит также величину  $\sigma_0$ , характеризующую рассеяние в отсутствие дискретного состояния, а также параметр асимметрии  $q$ . Формула Фано нашла широкое применение не только для процессов рассеяния электронов на атомах, но также позволяет весьма успешно воспроизводить спектральные контуры, возникающие в различных других областях атомно-молекулярной и оптической физики, включая нанофотонику (см., например, [167, 169, 170]). В зависимости от конкретной постановки задачи  $\sigma(\epsilon)$  и  $\sigma_0$  могут описывать разные физические величины, например, сечение рассеяния или коэффициент пропускания, и иметь различную размерность [167, 169].

В зависимости от значения параметра асимметрии  $q$  формула Фано (1.17) описывает спектральные профили различной формы. Это демонстрирует Рис. 1.2а, на котором изображены зависимости величины  $(\sigma/\sigma_0)$  от приведенной энергии  $\epsilon = 2(E - E_0)/\Gamma$ . Для большей наглядности результатов при больших значениях  $q$  приведены также результаты для нормированной величины,  $(\sigma/\sigma_0)(1 + q^2)$  (см. Рис. 1.2б). Как видно из рисунка, в случае больших  $q$  результат соответствует симметричному контуру Брейта-Вигнера, а в случае  $q = 0$  реализуется симметричный спектральный провал [169]. При  $q = 1$  энергия резонанса,  $E_0$ , расположена ровно посередине между минимумом и максимумом асимметричного профиля.

Когда в процессе рассеяния участвуют несколько состояний непрерывного спектра, то в результирующем эффективном сечении возникает фоновая составляю-

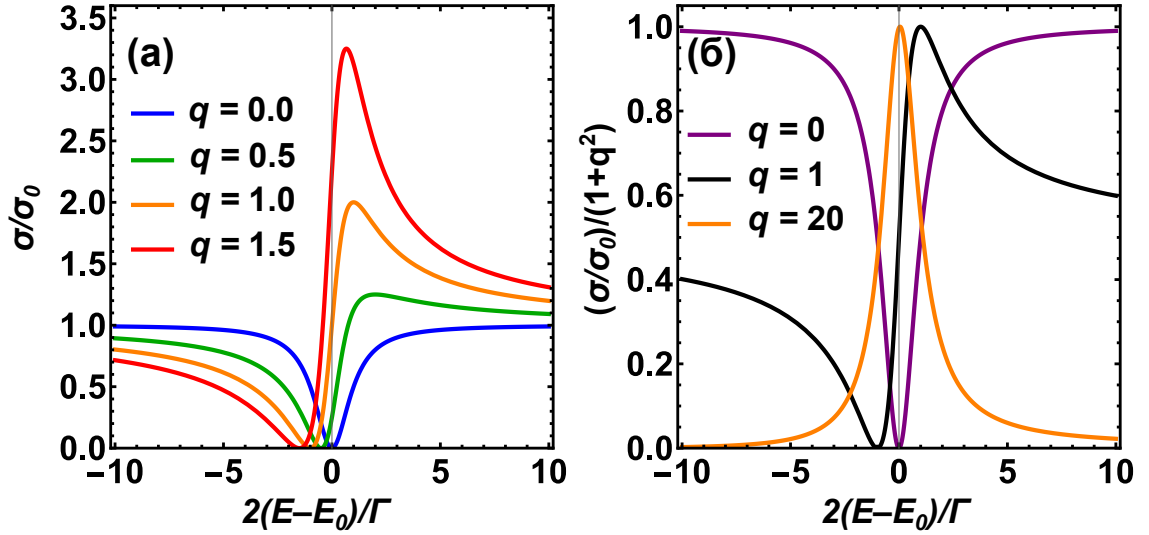


Рис. 1.2: (а) Профиль Фано,  $\sigma/\sigma_0$ , в зависимости от приведенной энергии,  $2(E - E_0)/\Gamma$  и (б) нормированный профиль Фано,  $(\sigma/\sigma_0)/(1 + q^2)$ . Результаты получены для различных значений параметра асимметрии  $q$ .

щая. С учетом этого обстоятельства формула Фано приобретает вид [167]

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \left[ \frac{(\omega - \omega_0 + q\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2/4} \eta + (1 - \eta) \right]. \quad (1.18)$$

В выражение (1.18) входит безразмерный коэффициент взаимодействия,  $\eta \in [0, 1]$ , а приведенная энергия  $\epsilon$  (см. формулу (1.17)) выражена с использованием частоты и ширины резонанса,  $\omega_0 = E_0/\hbar$  и  $\gamma = \Gamma/\hbar$ . В диссертации спектральные контуры, описываемые формулой Фано, возникают благодаря взаимодействию экситонных мод, обладающих малыми ширинами резонансов, с плазмонными модами, которые являются многократно более широкими.

### 1.4.3. Квазистатическое приближение

Для частиц малого размера по сравнению с длиной волны де Бройля фотонов применимо квазистатическое приближение. В этом приближении сечения поглощения и рассеяния света определяются известными формулами [101]

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = 4\pi k_h \text{Im} \{ \alpha(\omega) \}, \quad (1.19)$$

$$\sigma_{\text{scat}}(\omega) = \frac{8\pi}{3} k_h^4 |\alpha(\omega)|^2, \quad (1.20)$$

где  $k_h$  – волновое число фотона в окружающей частицу среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_h$ ,  $\alpha(\omega)$  – динамическая дипольная поляризуемость частицы на частоте  $\omega$ . Задача расчета сечений гибридной частицы сводится, таким образом, к нахождению ее поляризуемости,  $\alpha(\omega)$ . Отметим, что в области применимости

квазистатического приближения процесс поглощения, а не рассеяния света вносит определяющий вклад в полное сечение экстинкции, поэтому  $\sigma_{\text{abs}} \approx \sigma_{\text{ext}}$ .

В квазистатическом приближении поляризуемость,  $\alpha_m(\omega)$ , металлической частицы сферической формы определяется известной формулой [101]

$$\alpha_m(\omega) = \frac{3V_c}{4\pi} \frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_h}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_h}, \quad \varepsilon_m(\omega) = \frac{3 + 8\pi\tilde{\alpha}_m(\omega)}{3 - 4\pi\tilde{\alpha}_m(\omega)} \varepsilon_h. \quad (1.21)$$

Здесь  $\varepsilon_m$  и  $\varepsilon_h$  – диэлектрическая проницаемость металла и окружающей частицу среды,  $V_c$  – объем ядра. При описании оптических свойств материала частицы часто используется и величина поляризуемости единицы объема,  $\tilde{\alpha}_m = \alpha_m/V_c$  (см., например, параграф 93 в [171]).

Дипольная поляризуемость  $\alpha(\omega)$  гибридной двухслойной наносферы может быть вычислена в квазистатическом приближении с помощью выражения [101]

$$\alpha = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_h)R_c^3 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_h)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)R^3}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_h)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1) + 2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_h)(R_c/R)^3}. \quad (1.22)$$

Формула (1.22) включает в себя диэлектрическую проницаемость ядра,  $\varepsilon_1$ , промежуточного слоя,  $\varepsilon_2$ , и окружающей среды,  $\varepsilon_h$ , а также радиус ядра,  $R_c$ , и полный радиус частицы,  $R$ . Магнитные проницаемости исследуемых в диссертации материалов на оптических частотах равны единице,  $\mu_m = \mu_J = \mu_h = 1$ . Отметим также, что в последующих главах конкретные расчеты сечений поглощения и рассеяния света гибридными наночастицами проводятся с использованием в качестве окружающей среды воды, диэлектрическая проницаемость которой слабо изменяется в видимом диапазоне по сравнению с диэлектрическими проницаемостями J-агрегатов и металлов,  $1.77 < \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} < 1.82$  при  $\lambda$  от 350 нм до 700 нм.

#### 1.4.4. Модель двух связанных осцилляторов

Описанные в предыдущих разделах численные и аналитические методы позволяют корректно воспроизводить спектры поглощения и рассеяния света при его взаимодействии с гибридными наночастицами. Однако важно отметить, что эффекты плазмон-экситонной связи, исследуемые в диссертации, в значительной мере определяются конкретным видом диэлектрических функций металла и J-агрегата красителя. Напротив, в исходные материальные уравнения электродинамики эти функции входят в самом общем виде. Это приводит к тому, что использование общих подходов к решению уравнений Максвелла зачастую оказывается недостаточным для количественного анализа физических закономерностей в оптических спектрах гибридных наночастиц, обусловленных ближнепольной элек-

тромагнитной связью плазмон-поляритона в металлической компоненте и экситона Френкеля в органической J-агрегатной подсистеме, и требуется разработка и применение более специализированных теоретических моделей.

Ниже приведены основные выражения модели двух связанных осцилляторов, традиционно используемой для определения эффективности плазмон-экситонной связи. Поскольку большое количество результатов в диссертации будет сравниваться с моделью двух связанных осцилляторов, далее представлено ее достаточно подробное обсуждение. Существует несколько различных вариантов этой модели (см., например, [25, 152, 172]), которые различаются конкретным набором допущений, используемых в задаче о падении электромагнитной волны на систему двух связанных осцилляторов. В диссертации использовался вариант этой модели, изложенный в [25, 172]. Авторы этих работ описывали временной отклик системы на внешнее воздействие с помощью системы дифференциальных уравнений, которые имеют вид

$$\begin{cases} \ddot{x}_{\text{pl}} + \gamma_{\text{pl}}\dot{x}_{\text{pl}} + \omega_{\text{pl}}^2 x_{\text{pl}} + vx_{\text{ex}} = \frac{F}{m}e^{-i\omega t}, \\ \ddot{x}_{\text{ex}} + \gamma_{\text{ex}}\dot{x}_{\text{ex}} + \omega_{\text{ex}}^2 x_{\text{ex}} + vx_{\text{pl}} = 0. \end{cases} \quad (1.23)$$

Здесь  $x_{\text{pl}}$  и  $x_{\text{ex}}$  – смещения плазмонного и экситонного осцилляторов из положения равновесия,  $\omega_{\text{pl}}$  и  $\omega_{\text{ex}}$  – их собственные частоты,  $\gamma_{\text{pl}}$  и  $\gamma_{\text{ex}}$  – константы затухания. По причине большой поляризуемости металлического ядра по сравнению с достаточно тонкой экситонной оболочкой гибридной частицы можно считать, что внешняя сила  $F$  действует только на плазмонный осциллятор с массой  $m$ . Взаимодействие между плазмонной и экситонной подсистемами определяется параметром  $v$  с размерностью квадрата частоты. Этот параметр связан с другой часто используемой величиной, характеризующей электромагнитное взаимодействие двух подсистем – константой связи  $g$  с размерностью частоты,  $v = g\sqrt{2\omega_{\text{pl}}\omega_{\text{ex}}}$  (см., например, [173]). Решение системы (1.23) ищется в виде

$$x_{\text{pl}} = x_{\text{pl}}^{(0)}(\omega)e^{-i\omega t}, \quad x_{\text{ex}} = x_{\text{ex}}^{(0)}(\omega)e^{-i\omega t}. \quad (1.24)$$

Для частотно-зависящих амплитуд,  $x_{\text{pl}}^{(0)}(\omega)$  и  $x_{\text{ex}}^{(0)}(\omega)$ , результат расчета выглядит следующим образом [172]

$$x_{\text{pl}}^{(0)}(\omega) = \frac{F}{m} \frac{\omega_{\text{ex}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{ex}}\omega}{(\omega_{\text{pl}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{pl}}\omega)(\omega_{\text{ex}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{ex}}\omega) - v^2}, \quad (1.25)$$

$$x_{\text{ex}}^{(0)}(\omega) = -\frac{F}{m} \frac{v}{(\omega_{\text{pl}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{pl}}\omega)(\omega_{\text{ex}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{ex}}\omega) - v^2}. \quad (1.26)$$

Усредненная по времени мощность излучения, поглощаемая такой системой за один период колебаний поля, равна

$$\bar{P}(\omega) = \frac{\omega}{2} \operatorname{Im} \left\{ x_{\text{pl}}^{(0)}(\omega) F^* \right\}. \quad (1.27)$$

Эффективное сечение поглощения получается затем путем деления этой усредненной мощности,  $\bar{P}(\omega)$ , на среднюю плотность падающего на систему потока энергии,  $\bar{S} = c\sqrt{\varepsilon_{\text{h}}}E^2/(8\pi)$ , световой волны (см., например, [171]):

$$\sigma_{\text{abs}} = \bar{P}(\omega)/\bar{S}. \quad (1.28)$$

В указанной постановке задачи результат для сечения поглощения света гибридной системой в пределе  $v \rightarrow 0$  должен соответствовать эффективному сечению поглощения света плазмонным ядром. В области применимости квазистатического приближения процесс фотопоглощения дает доминирующий вклад в сечение экстинкции света,  $\sigma_{\text{ext}} \approx \sigma_{\text{abs}}$ , так что вкладом процесса рассеяния света при этом можно пренебречь. Окончательное выражение для расчета сечения экстинкции света системой двух связанных осцилляторов имеет вид:

$$\sigma_{\text{ext}}^{(\text{c.o.})}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} V_c \tilde{f}_{\text{pl}} \omega_{\text{pl}}^2 \sqrt{\varepsilon_{\text{h}}} \operatorname{Im} \left\{ \frac{\omega_{\text{ex}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{ex}}\omega}{(\omega_{\text{pl}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{pl}}\omega)(\omega_{\text{ex}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{ex}}\omega) - 2\omega_{\text{pl}}\omega_{\text{ex}}g^2} \right\}. \quad (1.29)$$

Для сравнения результатов разработанного в диссертации подхода с традиционной моделью двух связанных осцилляторов оказывается принципиально важно, что это выражение содержит лишь одну константу плазмон-экситонной связи,  $g$  (связанной с исходной константой  $v$  в (1.23) соотношением  $g = v/\sqrt{2\omega_{\text{pl}}\omega_{\text{ex}}}$ ).

#### 1.4.5. Модель эффективного двухуровневого гамильтониана

Традиционная модель плазмон-экситонной связи базируется на двухуровневом эффективном гамильтониане вида [9, 21, 152, 174]

$$\hat{H} = \hbar \begin{pmatrix} \omega_{\text{pl}} - \frac{i\gamma_{\text{pl}}}{2} & g \\ g & \omega_{\text{ex}} - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2} \end{pmatrix}. \quad (1.30)$$

Важной особенностью выражения (1.30) является наличие лишь одной константы  $g$  [с<sup>-1</sup>], описывающей эффективность плазмон-экситонной связи. В большом количестве работ, посвященных оптике плазмон-экситонных наноструктур, константа связи  $g$  выступает в роли ключевого параметра, характеризующего ближнепольное электромагнитное взаимодействие компонент системы (см., например, [66, 67, 138] и приведенные там ссылки).

Решение секулярного уравнения для гамильтониана (1.30) приводит к следующим выражениям для его комплексных собственных частот

$$\Omega_{\pm} = \frac{\omega_{\text{pl}} + \omega_{\text{ex}}}{2} - i\frac{\gamma_{\text{pl}} + \gamma_{\text{ex}}}{4} \pm \frac{1}{2}\sqrt{4g^2 + \left(\delta - i\frac{(\gamma_{\text{pl}} - \gamma_{\text{ex}})}{2}\right)^2}, \quad (1.31)$$

где  $\delta = \omega_{\text{pl}} - \omega_{\text{ex}}$  – величина отстройки резонансных частот плазменной и экситонной подсистем друг от друга. Из (1.31) следует простое выражение для действительных собственных частот двух гибридных мод

$$\omega_{\text{UB}} = \text{Re } \Omega_{+} = \frac{\omega_{\text{pl}} + \omega_{\text{ex}}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{|\xi| + \text{Re } \xi}{2}}, \quad (1.32)$$

$$\omega_{\text{LB}} = \text{Re } \Omega_{-} = \frac{\omega_{\text{pl}} + \omega_{\text{ex}}}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{|\xi| + \text{Re } \xi}{2}}. \quad (1.33)$$

Здесь индексы UB и LB соответствуют верхней и нижней энергетическим ветвям гибридных мод. Соотношение между параметром  $\xi$  в формулах (1.32) и (1.33) и традиционной константой плазмон-экситонной связи,  $g$ , дается равенством

$$\xi = 4g^2 + \left[\omega_{\text{pl}} - \omega_{\text{ex}} - \frac{i(\gamma_{\text{pl}} - \gamma_{\text{ex}})}{2}\right]^2. \quad (1.34)$$

Формулы (1.32)–(1.34) находятся в согласии с хорошо известными выражениями для частот верхней и нижней гибридных мод, приведенными в обзорных статьях [9, 21] в несколько иных обозначениях.

Из формул (1.32)–(1.34) может быть получено выражение

$$\Delta E = \hbar\omega_{\text{UB}} - \hbar\omega_{\text{LB}} = \hbar \left[ (\gamma_{\text{pl}} - \gamma_{\text{ex}})^2 \delta^2 + \left( 4g^2 + \delta^2 - \frac{1}{4}(\gamma_{\text{pl}} - \gamma_{\text{ex}})^2 \right)^2 \right]^{1/4} \times \cos \left[ \frac{1}{2} \arctg \left\{ \frac{(\gamma_{\text{pl}} - \gamma_{\text{ex}}) \delta}{4g^2 + \delta^2 - \frac{1}{4}(\gamma_{\text{pl}} - \gamma_{\text{ex}})^2} \right\} \right], \quad (1.35)$$

которое связывает расщепление гибридных мод,  $\Delta E$ , с величиной константы связи,  $g$ , при наличии в системе расстройки  $\delta$  (см. [21] и приведенные там ссылки). Формула (1.35) позволяет оценить значение  $g$  на основе экспериментальных данных по расщеплению спектральных пиков гибридных мод композитной наночастицы, когда известны расстройка,  $\delta$ , и константы затухания,  $\gamma_{\text{pl}}$  и  $\gamma_{\text{ex}}$ .

#### 1.4.6. Модель двух связанных диполей

Еще одна модель описания плазмон-экситонного взаимодействия была разработана в квазистатическом приближении, исходя из известной [101] формулы для сечения экстинкции света  $\sigma_{\text{ext}}(\omega)$ , выраженного через дипольную динамическую

поляризуемость,  $\alpha(\omega)$ , исследуемой гибридной системы (1.19). В рамках простого модельного подхода, в котором реакция составной системы на падающий свет рассматривалась как самосогласованный отклик пары точечных частиц, обладающих дипольными динамическими поляризуемостями  $\alpha_{\text{pl}}(\omega)$  и  $\alpha_{\text{ex}}(\omega)$ , было получено [175] решение для  $\alpha(\omega)$  следующего вида:

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_{\text{pl}}(\omega) + \alpha_{\text{ex}}(\omega) + 2\alpha_{\text{pl}}(\omega)\alpha_{\text{ex}}(\omega)\kappa}{1 - \alpha_{\text{pl}}(\omega)\alpha_{\text{ex}}(\omega)\kappa^2}, \quad \kappa = \frac{1}{\varepsilon_{\text{h}}r^3}, \quad (1.36)$$

где  $\kappa$  [ $\text{см}^{-3}$ ] – константа диполь-дипольной связи, определяющая масштаб электромагнитного взаимодействия подсистем. Величина  $\kappa$  зависит от расстояния,  $r$ , между диполями, моделирующими плазмонную и экситонную подсистемы, а также от диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{\text{h}}$  окружающей среды.

Ранее выражение (1.36) для динамической поляризуемости  $\alpha(\omega)$  использовалось для решения задачи о рассеянии света наночастицами в квазистатическом приближении [175, 176], в частности, было рассмотрено спектральное поведение сечения рассеяния,  $\sigma_{\text{scat}}(\omega)$  (1.20), в ряде предельных случаев. В отличие от указанных работ, в [177] выражение (1.36) применялось для анализа сечения поглощения света композитных наночастиц малых размеров,  $a$ , по сравнению с длиной световой волны, т.е. при  $ka \lesssim 1$ . При использовании модели для описания оптического отклика наночастиц типа "ядро-оболочка", в которых экситонная подсистема является не точечной, а распределенной непосредственно по поверхности наночастицы, величину  $r$  следует трактовать как некий эффективный параметр.

Резонансные частоты в модели двух связанных точечных диполей определяются нулями знаменателя в уравнении (1.36):

$$1 - \alpha_{\text{pl}}(\omega)\alpha_{\text{ex}}(\omega)\kappa^2 = 0. \quad (1.37)$$

Это эквивалентно решению секулярного уравнения для двухуровневого гамильтониана (см. формулу (1.30)). Оптические спектры изолированных металлической и J-агрегатной подсистем содержат ярко выраженные резонансные пики, соответствующие возбуждению локализованных поверхностных плазмон-поляритонов в случае металлических частиц и экситонов Френкеля в случае J-агрегатов красителей. Соответственно, резонансные поляризуемости плазмонных и экситонных компонент гибридных наночастиц описываются с помощью контуров Лоренца

$$\alpha_{\text{pl}}(\omega) = \frac{V_{\text{pl}}\tilde{f}_{\text{pl}}\omega_{\text{pl}}^2}{\omega_{\text{pl}}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\text{pl}}}, \quad \alpha_{\text{ex}}(\omega) = \frac{V_{\text{ex}}\tilde{f}_{\text{ex}}\omega_{\text{ex}}^2}{\omega_{\text{ex}}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\text{ex}}}. \quad (1.38)$$

Здесь  $V_{\text{pl}}$  и  $V_{\text{ex}}$  – объемы подсистем,  $\omega_{\text{pl}}$  и  $\omega_{\text{ex}}$  – их резонансные частоты,  $\gamma_{\text{pl}}$  и  $\gamma_{\text{ex}}$  – полные ширины,  $\tilde{f}_{\text{pl}}$  и  $\tilde{f}_{\text{ex}}$  – безразмерные эффективные силы осцилляторов. При использовании выражений (1.38) модель точечных диполей (1.36) эквивалентна модели связанных осцилляторов.

В работе [177] на основе модели связанных осцилляторов получено аналитическое выражение для сечения экстинкции света наночастицами металл/J-агрегат малого размера. Для этого в квазистатическую формулу (1.36) для поляризуемости  $\alpha(\omega)$  композитной системы подставлялись выражения (1.38) для поляризуемостей ее подсистем,  $\alpha_{\text{pl}}(\omega)$  и  $\alpha_{\text{ex}}(\omega)$ . Результат имеет вид

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = \frac{4\pi\omega^2 \frac{n_{\text{h}}}{c} \left\{ V_{\text{ex}} \tilde{f}_{\text{ex}} \gamma_{\text{ex}} \omega_{\text{ex}}^2 \left[ (\omega^2 - \omega_{\text{pl}}^2 - \varkappa_{\text{pl}}^2)^2 + \omega^2 \gamma_{\text{pl}}^2 \right] + V_{\text{pl}} \tilde{f}_{\text{pl}} \gamma_{\text{pl}} \omega_{\text{pl}}^2 \left[ (\omega^2 - \omega_{\text{ex}}^2 - \varkappa_{\text{ex}}^2)^2 + \omega^2 \gamma_{\text{ex}}^2 \right] \right\}}{\left[ (\omega^2 - \omega_{\text{ex}}^2) (\omega^2 - \omega_{\text{pl}}^2) - \varkappa_{\text{pl}}^2 \varkappa_{\text{ex}}^2 \right]^2 + \omega^2 \left[ 2\varkappa_{\text{pl}}^2 \varkappa_{\text{ex}}^2 \gamma_{\text{ex}} \gamma_{\text{pl}} + \gamma_{\text{pl}}^2 (\omega^2 - \omega_{\text{ex}}^2)^2 + \gamma_{\text{ex}}^2 (\omega^2 - \omega_{\text{pl}}^2)^2 \right] + \omega^4 \gamma_{\text{ex}}^2 \gamma_{\text{pl}}^2}. \quad (1.39)$$

Входящие в (1.39) обозначения  $\omega_{\text{pl}}$ ,  $\omega_{\text{ex}}$ ,  $\gamma_{\text{pl}}$ ,  $\gamma_{\text{ex}}$ ,  $\tilde{f}_{\text{pl}}$  и  $\tilde{f}_{\text{ex}}$  определены так же, как и в формулах (1.38). Для сокращения записи используются параметры

$$\varkappa_{\text{pl}}^2 = \kappa V_{\text{pl}} \tilde{f}_{\text{pl}} \omega_{\text{pl}}^2, \quad \varkappa_{\text{ex}}^2 = \kappa V_{\text{ex}} \tilde{f}_{\text{ex}} \omega_{\text{ex}}^2. \quad (1.40)$$

Определенные таким образом величины  $\varkappa_{\text{pl}}$  и  $\varkappa_{\text{ex}}$  имеют размерность частоты [с<sup>-1</sup>]. В [177] показано соответствие между константой плазмон-экситонной связи  $g$  модели эффективного гамильтониана (1.30) и константой  $\kappa$  диполь-дипольного взаимодействия в модели связанных диполей (1.36). Для этого в резонансном приближении получено упрощенное выражение для сечения экстинкции

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = \frac{\pi\omega n_{\text{h}}}{c} \frac{V_{\text{ex}} \tilde{f}_{\text{ex}} \omega_{\text{ex}} \gamma_{\text{ex}} \left[ \left( \omega - \sqrt{\omega_{\text{pl}}^2 + \frac{\varkappa_{\text{pl}}^2}{2}} \right)^2 + \frac{\gamma_{\text{pl}}^2}{4} \right] + V_{\text{pl}} \tilde{f}_{\text{pl}} \omega_{\text{pl}} \gamma_{\text{pl}} \left[ \left( \omega - \sqrt{\omega_{\text{ex}}^2 + \frac{\varkappa_{\text{ex}}^2}{2}} \right)^2 + \frac{\gamma_{\text{ex}}^2}{4} \right]}{\left[ (\omega - \omega_{\text{pl}})^2 + \frac{\gamma_{\text{pl}}^2}{4} \right] \left[ (\omega - \omega_{\text{ex}})^2 + \frac{\gamma_{\text{ex}}^2}{4} \right] - 2g^2 \left[ (\omega - \omega_{\text{pl}})(\omega - \omega_{\text{ex}}) - \frac{\gamma_{\text{pl}} \gamma_{\text{ex}}}{4} \right] + g^4}, \quad (1.41)$$

В выражении (1.41) в явном виде присутствует константа связи  $g$  [с<sup>-1</sup>]:

$$g^2 = \frac{1}{4} \frac{\varkappa_{\text{pl}}^2 \varkappa_{\text{ex}}^2}{\omega_{\text{pl}} \omega_{\text{ex}}} = \frac{V_{\text{pl}} V_{\text{ex}}}{4\varepsilon_{\text{h}}^2 r^6} \tilde{f}_{\text{pl}} \tilde{f}_{\text{ex}} \omega_{\text{pl}} \omega_{\text{ex}}. \quad (1.42)$$

Таким образом, имеется определенное соответствие между моделями эффективного двухуровневого гамильтониана (1.30) и двух связанных точечных диполей. Так, подстановка комплексных частот гибридных мод,  $\omega = \Omega_{\pm}$  (1.31), полученных с использованием эффективного гамильтониана (1.30), в поляризуемость системы двух точечных диполей, обращает знаменатель поляризуемости в нуль (1.41). Из этого следует, что величина плазмон-экситонной связи  $g$  имеет одина-

ковые значения как в модели двух связанных точечных диполей, так и в модели двухуровневого эффективного гамильтониана.

#### 1.4.7. Режимы слабой и сильной плазмон-экситонной связи

В этом разделе на примере сечений экстинкции,  $\sigma_{\text{ext}}$ , света композитными наночастицами в модели связанных осцилляторов будут продемонстрированы главные характерные особенности двух наиболее известных режимов плазмон-экситонной связи: слабой и сильной. На рисунке 1.3 приведены результаты расчетов по формуле (1.39), выполненных при различных значениях отстройки,  $\delta = \omega_{\text{pl}} - \omega_{\text{ex}}$ , частот плазмонного и экситонного резонансов друг от друга [177]. Константа  $g$  плазмон-экситонной связи варьировалась от 0 до 200 мэВ. При небольших значениях константы связи ( $\hbar g = 25 - 50$  мэВ) и больших значениях отстройки ( $\delta = 600$  мэВ, фиолетовые кривые) результирующий спектр экстинкции имеет вид суперпозиции спектров плазмонной и экситонной частиц (см. Рис. 1.3а и 1.3б). Такое поведение обычно интерпретируется в терминах слабой плазмон-экситонной связи (см., например, [9]).

Сравнение цветных кривых, соответствующих различным значениям отстройки  $\delta$  при фиксированной величине константы связи  $g$ , показывает, что спектральный провал в окрестности резонансной частоты экситона,  $\omega_{\text{ex}}$ , становится более глубоким с уменьшением отстройки  $\delta$ . С другой стороны, при заданных значениях отстройки  $\delta$  спектральный провал между пиками гибридных мод становится более глубоким с увеличением константы связи,  $g$  (см. Рис. 1.3а – 1.3г). Наиболее ярким образом это проявляется тогда, когда плазмонный пик находится в резонансе с экситонным переходом,  $\delta = 0$  (красные кривые). Возникновение существенного провала экстинкции, или, эквивалентно, пика пропускания света в результате плазмон-экситонного взаимодействия относят к режиму сильной связи [21, 25].

В работе [177] показано, что оптимальный подбор параметров формулы (1.39) позволяет в отдельных случаях качественно описывать закономерности в поведении спектров поглощения света гибридных наночастиц. На Рис. 1.4 приведены результаты расчетов коэффициента поглощения водного раствора серебряных наносфер диаметром  $D = 10$  нм с внешней оболочкой J-агрегата красителя ТС (см. таблицу 1.1). Для рассмотренной системы резонансные частоты плазмона и экситона сильно отстроены друг от друга,  $\hbar\delta = \hbar\omega_{\text{ex}} - \hbar\omega_{\text{pl}} = 553$  мэВ. Величина константы связи  $g$  была подобрана из сравнения результатов расчетов по формуле (1.39) с экспериментальными данными [91] и составила  $\hbar g = 72$  мэВ. Полученное

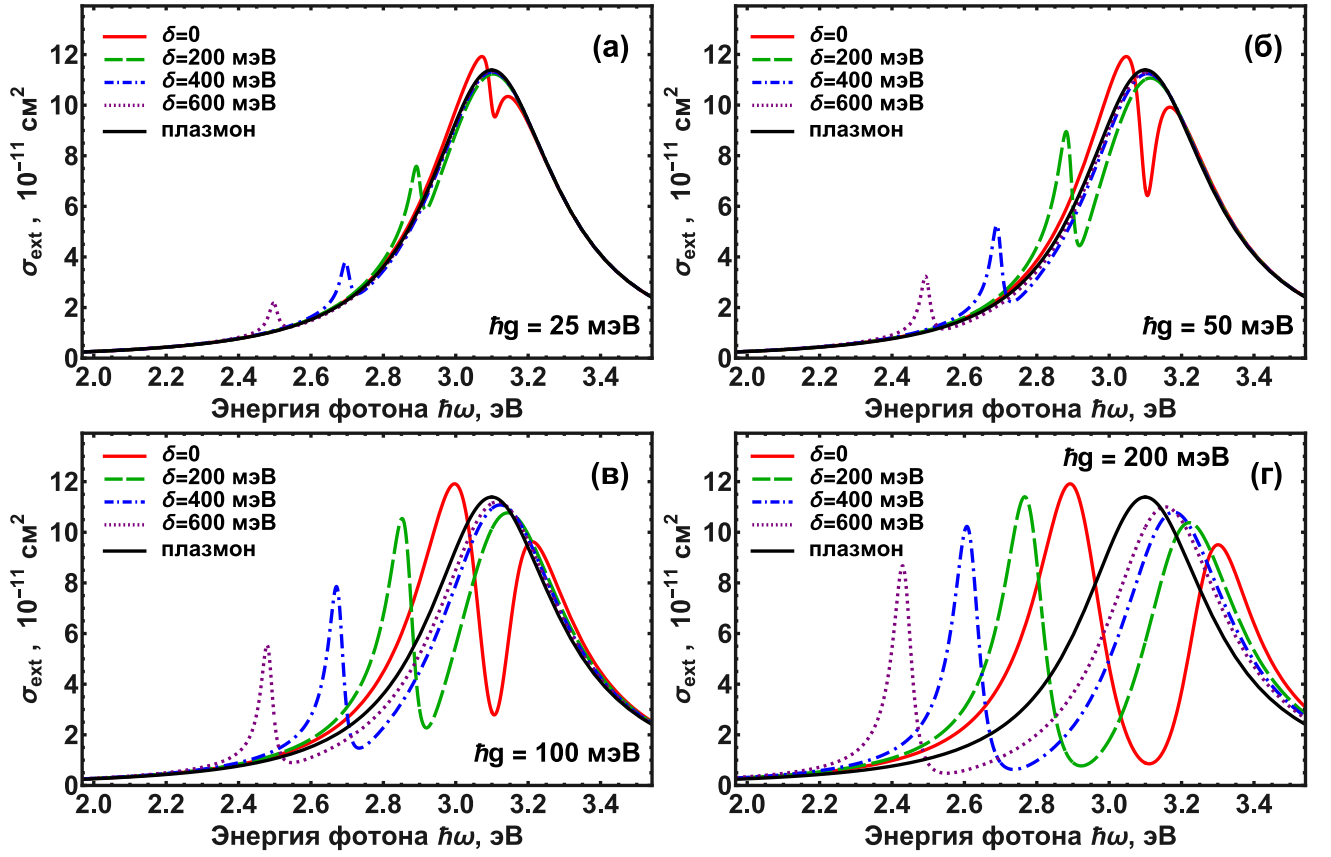


Рис. 1.3: Сечения экстинкции,  $\sigma_{\text{ext}}$ , системы двух точечных связанных диполей в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega$ , при различных отстройках  $\delta = |\omega_{\text{pl}} - \omega_{\text{ex}}|$  между частотами плазмонного и экситонного осцилляторов [177]. Расчеты проводились по формуле (1.39) для различных значений энергии плазмон-экситонной связи: (а)  $\hbar g = 25$  мэВ; (б)  $\hbar g = 50$  мэВ; (в)  $\hbar g = 100$  мэВ; (г)  $\hbar g = 200$  мэВ. Цветные кривые соответствуют отстройкам  $\delta = 0$  (красная сплошная);  $\delta = 200$  мэВ (зеленая штриховая);  $\delta = 400$  мэВ (синяя штрихпунктирная);  $\delta = 600$  мэВ (фиолетовая пунктирная). Черные кривые – поглощение света плазмонной частицей с резонансной частотой  $\hbar\omega_{\text{pl}} = 3.1$  эВ. Другие параметры, использованные в расчетах:  $\hbar\gamma_{\text{pl}} = 430$  мэВ,  $\hbar\gamma_{\text{ex}} = 30$  мэВ,  $V_{\text{pl}}\tilde{f}_{\text{pl}} = 6000$  нм<sup>3</sup>,  $V_{\text{ex}}\tilde{f}_{\text{ex}} = 20$  нм<sup>3</sup>.

значение  $g$  находится в разумном согласии с величиной  $\hbar g_{\text{exp}} = 62$  мэВ, рассчитанной на основе уравнения (1.35) модели эффективного гамильтониана по расстоянию  $\Delta E_{\text{exp}} = 544$  мэВ между максимумами пиков гибридных двухслойных наночастиц в экспериментальном спектре [91]. Спектральное поведение при таких значениях параметров, как видно из рисунка, соответствует режиму слабой плазмон-экситонной связи. Отметим, что для частиц Ag/ТС диаметра  $D = 10$  нм процесс рассеяния света вносит пренебрежимо малый вклад в экстинкцию по сравнению с процессом поглощения (см. оранжевую кривую на Рис. 1.4).

Продemonстрируем теперь специфические особенности, возникающие в спектрах поглощения света гибридными частицами в режиме сильной плазмон-экситонной связи, на примере трехслойного наностержня [36], состоящего из золотого

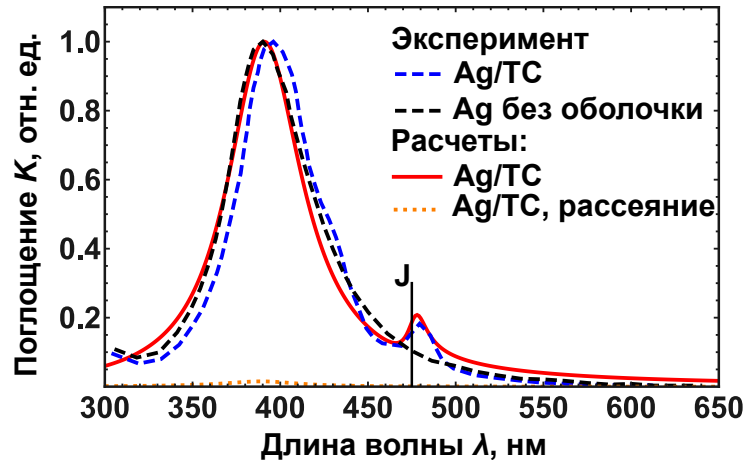


Рис. 1.4: Спектр поглощения света наносферой Ag/J-агрегат красителя ТС в водном растворе [177]. Сплошная красная кривая – расчеты по формуле (1.39) в модели связанных диполей. Штриховые кривые – экспериментальные данные [91] для частиц Ag/ТС (синяя кривая) и непокрытых серебряных ядер (черная кривая). Оранжевый пунктир – расчеты сечения рассеяния света,  $\sigma_{\text{scat}}$ , нормированного на максимум экстинкции,  $\sigma_{\text{ext}}$ . Длина волны максимума J-полосы красителя ТС,  $\lambda_J = 475$  нм, отмечена символом "J". Диаметр серебряного ядра составлял  $D = 10$  нм. Параметры расчетов:  $\lambda_{\text{pl}} = 392$  нм,  $\hbar\gamma_{\text{pl}} = 430$  мэВ,  $\hbar\gamma_{\text{ex}} = 66$  мэВ,  $V_{\text{pl}}\tilde{f}_{\text{pl}} = 207$  нм<sup>3</sup>,  $V_{\text{ex}}\tilde{f}_{\text{ex}} = 0.16$  нм<sup>3</sup> и  $\hbar g = 72$  мэВ.

ядра с длиной  $L = 35$  нм и диаметром  $D = 13$  нм, промежуточного пассивного слоя ТМА и внешней оболочки J-агрегата красителя Thia(Ph) (см. таблицу 1.1). Выбор определенного аспектного отношения позволил обеспечить в эксперименте близкое совпадение длины волны продольного плазмонного резонанса,  $\lambda_{\text{pl}} = 665$  нм, с положением J-полосы агрегата Thia(Ph),  $\lambda_J = 671$  нм. Из рисунка 1.5 видно, что в спектре гибридной частицы возникает глубокий провал, а энергия расщепления гибридных мод составляет  $\Delta E = 265$  мэВ. В рамках модели двух связанных диполей наилучшее описание экспериментальных данных [36] в окрестности резонанса,  $\lambda_{\text{pl}} = \lambda_J$ , было дано при значении константы плазмон-экситонной связи  $\hbar g = 120$  мэВ [177]. Согласно стандартному критерию [66]

$$\hbar g > \frac{|\hbar\gamma_{\text{pl}} - \hbar\gamma_{\text{ex}}|}{4}, \quad (1.43)$$

в гибридном наностержне реализуется режим сильной плазмон-экситонной связи. Отметим, что в случае вытянутого стержня использование модели двух связанных точечных диполей позволяет дать лишь приближенную оценку силы осциллятора продольного плазмонного резонанса и, соответственно, константы связи. Кроме того, в рамках этой модели не удастся корректно описать вклад межзонных переходов в диэлектрическую проницаемость золота в видимом диапазоне (см. область  $\lambda < 600$  на Рис. 1.5).

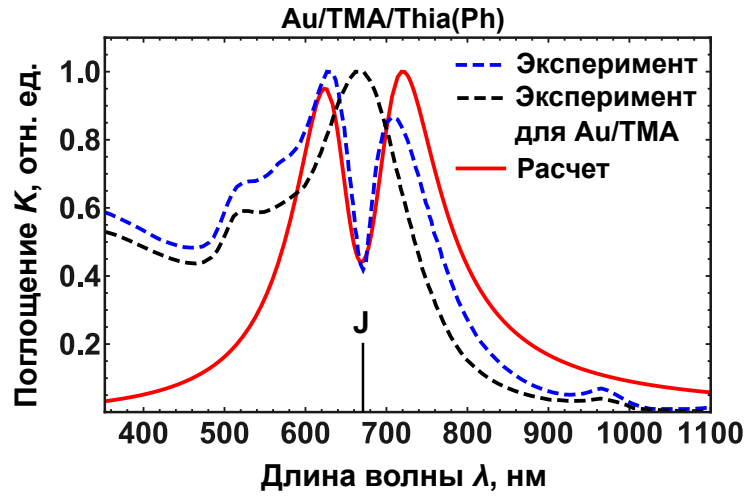


Рис. 1.5: Спектр поглощения света наностержнем Au/TMA/J-агрегат красителя Thia(Ph) в водном растворе [177]. Сплошная красная кривая – расчеты по формуле (1.39) в модели связанных диполей. Штриховые кривые – экспериментальные данные [36] для частиц Au/TMA/Thia(Ph) (синяя кривая) и Au/TMA без J-агрегатной оболочки (черная кривая). Длина волны максимума J-полосы красителя Thia(Ph),  $\lambda_J = 671$  нм, отмечена символом "J". Диаметр стержней  $D = 13$  нм, длина  $L = 35$  нм. Параметры расчетов:  $\lambda_{pl} = 665$  нм,  $\hbar\gamma_{pl} = 430$  мэВ,  $\hbar\gamma_{ex} = 85$  мэВ,  $V_{pl}\tilde{f}_{pl} = 1630$  нм<sup>3</sup>,  $V_{ex}\tilde{f}_{ex} = 1.2$  нм<sup>3</sup> и  $\hbar g = 120$  мэВ.

Таким образом, представленные в настоящем разделе результаты демонстрируют, что в некоторых случаях простая модель связанных диполей позволяет дать разумное описание двух наиболее характерных режимов плазмон-экситонной связи: суперпозиции спектров двух подсистем гибридной частицы (слабая связь) и расщепления пиков гибридных мод, сопровождаемого формированием спектрального провала между ними (сильная связь).

## Глава 2. Теоретическая модель J-агрегатов с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке

В этой главе представлены результаты исследования процессов поглощения света упорядоченными нитевидными агрегатами, обладающими двумя молекулами в элементарной ячейке. На основе базовых выражений теории молекулярных экситонов [48, 49] в диссертации разработана теоретическая модель поглощения линейно- и естественно-поляризованного света такими агрегатами в случае, когда дипольные моменты перехода молекул мономеров в элементарной ячейке не компланарны оси агрегата. Выполнен анализ зависимостей оптических свойств от ориентации молекул в элементарной ячейке. С использованием созданной модели дано количественное описание характера и специфических особенностей спектров поглощения и линейного дихроизма, присущих агрегатам ряда цианиновых красителей. С учетом специфической геометрической структуры исследуемых систем расчеты оказываются существенно более сложными, чем в случае обычных линейных агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке, описываемых в рамках модели Давыдова-МакРея-Каша [47, 178]. На основе выведенных формул устанавливается взаимосвязь между характером поляризационных спектров и ориентацией дипольных моментов молекул в элементарной ячейке агрегата. В качестве предельных случаев полученные выражения применимы и для описания спектров традиционных J- и H-агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке. Разработанная теория использована для объяснения и количественного описания экспериментальных данных по поглощению света и линейному дихроизму молекулярного агрегата красителя псевдоизоцианина.

### 2.1. Постановка задачи и исходные уравнения

Проведенное в диссертации теоретическое рассмотрение базируется на исходных квантовомеханических выражениях для эффективного сечения и коэффициента поглощения света [179], а также на основных представлениях теории молекулярных экситонов [48, 49]. За основу взяты исходные общие выражения для

гамильтониана системы "молекулярный агрегат + поле":

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}, \quad (2.1)$$

где  $\hat{H}_1$  – гамильтониан электромагнитного поля,  $\hat{H}_2$  – гамильтониан молекулярного агрегата, а  $\hat{V}$  – оператор взаимодействия агрегата с полем. Гамильтониан  $\hat{H}_1$  выражается через операторы рождения  $\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger$  и уничтожения  $\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}$  фотонов:

$$\hat{H}_1 = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \hbar\omega_k \left( \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.2)$$

Здесь  $\omega_k$  – частота фотона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и поляризацией  $\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$ ).

Аналогично, гамильтониан упорядоченного агрегата выражается через операторы рождения  $\hat{b}_{\mu\mathbf{q}}^\dagger$  и уничтожения  $\hat{b}_{\mu\mathbf{q}}$  молекулярных экситонов:

$$\hat{H}_2 = \sum_{\mathbf{q}\mu} E_\mu(\mathbf{q}) \hat{b}_{\mu\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mu\mathbf{q}}, \quad E_\mu(\mathbf{q}) = \hbar\Omega_{\mu\mathbf{q}}. \quad (2.3)$$

Здесь  $E_{\mu\mathbf{q}}$  и  $\Omega_{\mu\mathbf{q}}$  – энергия и частота возбуждения экситона с волновым вектором  $\mathbf{q}$ . Индекс  $\mu$  нумерует подзоны и пробегает значения от 1 до  $\mathfrak{M}$ , где  $\mathfrak{M}$  – число участвующих в фотопереходах возбужденных состояний молекулы красителя. Коллективное электронное возбужденное состояние  $|e_{\mu\mathbf{q}}\rangle$  агрегата представляет собой делокализованный экситон Френкеля, а в основном состоянии  $|g\rangle$  агрегата в целом все молекулы мономеров находятся в основном состоянии. Гамильтониан взаимодействия  $\hat{V}$  в кулоновской калибровке имеет вид:

$$\hat{V} = -\frac{1}{c} \sum_{nm} \sum_{\nu} \frac{\mathbf{e}_\nu}{m_\nu} \hat{\mathbf{p}}_\nu \hat{\mathbf{A}} + \frac{1}{2c^2} \sum_{nm} \sum_{\nu} \frac{\mathbf{e}_\nu^2}{m_\nu} \hat{\mathbf{A}}^2. \quad (2.4)$$

Здесь  $c$  – скорость света;  $\hat{\mathbf{p}}_\nu$  – оператор импульса частицы (ядра или электрона) с зарядом  $\mathbf{e}_\nu$  и массой  $m_\nu$ . Индекс  $\nu$  нумерует отдельные ядра и электроны, индекс  $t$  обозначает номер молекулы мономера в элементарной ячейке, так что  $t$  принимает значения от 1 до  $\mathcal{M}$ , где  $\mathcal{M}$  – полное число молекул в ячейке (для рассматриваемых систем  $\mathcal{M} = 2$  и  $t = 1, 2$ ). Индекс  $n$  нумерует элементарную ячейку в агрегате и пробегает значения от 1 до  $\mathcal{N}$ , где  $\mathcal{N}$  – полное число ячеек в агрегате. Пара индексов  $\{nm\}$  задает определенную молекулу мономера в агрегате, а полное число молекул –  $M = \mathcal{M}\mathcal{N}$ .

Векторный потенциал,  $\hat{\mathbf{A}} \equiv \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{R}_\nu)$ , поля световой волны в формуле (2.4) записывается с помощью стандартного разложения по плоским волнам [179]

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{R}_\nu) = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k}} \left( \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} + \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha}^* \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} \right), \quad (2.5)$$

где  $\mathcal{V}$  – нормировочный объём поля,  $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha}$  – единичный вектор поляризации фотона,  $\mathbf{R}_\nu$  – радиус-вектор заряженной частицы с индексом  $\nu$ .

Поглощение фотона агрегатом сопровождается переходом между начальным,  $|i\rangle = |g, N_{\mathbf{k}\alpha}\rangle$ , и конечным,  $|f\rangle = |e_{\mu\mathbf{q}}, N_{\mathbf{k}\alpha} - 1\rangle$ , состояниями системы агрегат-поле, где  $N_{\mathbf{k}\alpha}$  обозначает количество фотонов в моде  $\{\mathbf{k}\alpha\}$ ,  $|g\rangle$  и  $|e_{\mu\mathbf{q}}\rangle$  – основное и возбужденное состояния агрегата. Из (2.4) и (2.5) получаем выражение

$$\langle f|\hat{V}|i\rangle = - \sum_{nm} \sum_{\nu} \frac{e_{\nu}}{m_{\nu}} \sum_{\mathbf{k}\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\mathcal{V}\omega_k}} \langle N_{\mathbf{k}\alpha} - 1|\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}|N_{\mathbf{k}\alpha}\rangle \langle e_{\mu\mathbf{q}}|\hat{\mathbf{p}}_{\nu}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha}e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\nu}}|g\rangle. \quad (2.6)$$

для матричного элемента перехода между указанными состояниями. В формуле (2.6) учтено, что второй член в операторе взаимодействия (2.4) не даёт вклада для однофотонных переходов. Матричный элемент от второго члена в (2.5), ответственного за испускание, обращается в нуль на переходе с поглощением фотона. С использованием соотношения  $\langle N_{\mathbf{k}\alpha} - 1|\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}|N_{\mathbf{k}\alpha}\rangle = \sqrt{N_{\mathbf{k}\alpha}}$  матричный элемент перехода приобретает вид:

$$\langle f|\hat{V}|i\rangle = - \sum_{nm} \sum_{\nu} \frac{e_{\nu}}{m_{\nu}} \sum_{\mathbf{k}\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar N_{\mathbf{k}\alpha}}{\mathcal{V}\omega_k}} \langle e_{\mu\mathbf{q}}|\hat{\mathbf{p}}_{\nu}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha}e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\nu}}|g\rangle. \quad (2.7)$$

Для расчёта результирующего спектра поглощения молекулярным агрегатом фотонов с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и поляризацией  $\alpha$  необходимо учитывать суммарный вклад переходов из основного состояния агрегата  $|g\rangle$  во всевозможные возбужденные состояния  $|e_{\mu\mathbf{q}}\rangle$  экситонной зоны. Хотя в общем случае индекс  $\mu$  пробегает значения от 1 до  $\mathfrak{M}$ , для большинства цианиновых красителей, наиболее широко используемых в нанофотонике, только один синглет-синглетный переход вносит доминирующий вклад в эффективные сечения фотопоглощения в видимом и ближнем ИК-диапазонах,  $\mathfrak{M} = 1$ . Для линейных агрегатов, на описание которых сориентирована разрабатываемая теория, закон дисперсии  $E_{\mu}(\mathbf{q}) = \hbar\Omega_{\mu}(\mathbf{q})$  в формуле (2.3) определяется лишь значением волнового числа  $q = |\mathbf{q}|$ . Исходя из вышесказанного, в последующих формулах будут опущены зависимости от направления волнового вектора и индекса  $\mu = 1$ , в том числе в обозначении волновой функции возбужденного состояния  $|e_{\mu\mathbf{q}}\rangle \rightarrow |e_{\mathbf{q}}\rangle$  и его энергии  $E_{\mu}(\mathbf{q}) \rightarrow E(q)$ .

Полный коэффициент поглощения,  $K_{\text{tot}}^{\alpha}(\omega_k)$  [ $\text{см}^{-1}$ ], фотона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и поляризацией  $\alpha$ , учитывающий переходы из основного состояния агрегата в его всевозможные возбужденные состояния,  $|g\rangle \rightarrow |e_{\mathbf{q}}\rangle$ , описывается формулой

$$K_{\text{tot}}^{\alpha}(\omega_k) = \sum_q K_q^{\alpha}(\omega_k) = \sigma_{\text{tot}}^{\alpha}(\omega_k)N, \quad \sigma_{\text{tot}}^{\alpha} = \sum_q \sigma_q^{\alpha}. \quad (2.8)$$

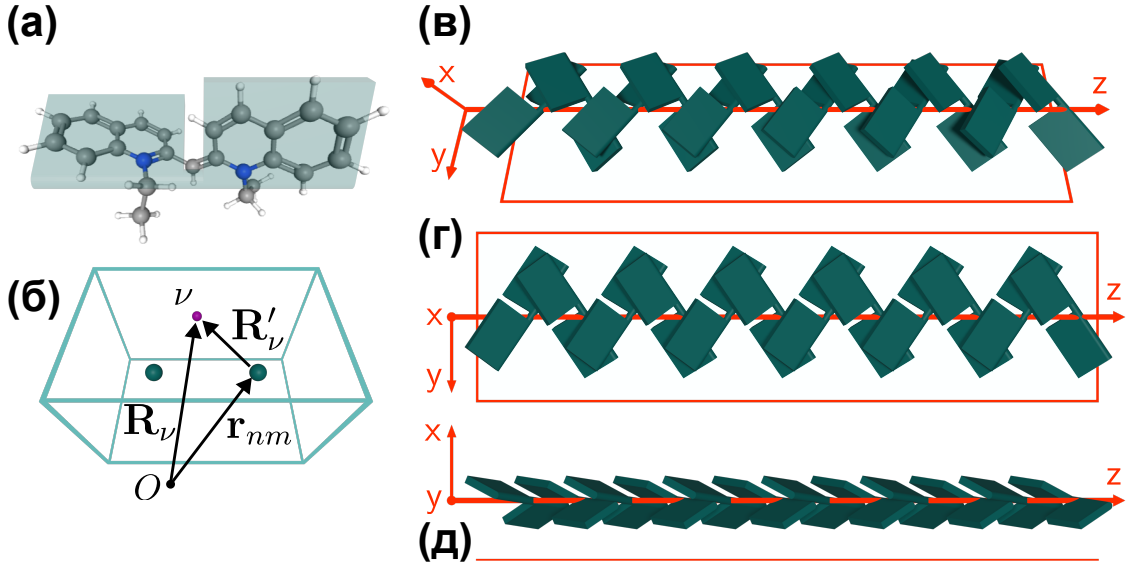


Рис. 2.1: (а) Схематическое изображение молекулы красителя псевдоизоцианина (PIC). (б) Схема элементарной ячейки линейного агрегата с двумя молекулами  $m = 1, 2$ , где зелеными точками изображены их центры масс, а фиолетовая точка отмечает положение  $\nu$ -ого заряда молекулы (ядра или электрона). (в), (г), (д) – схема нити линейного агрегата красителя PIC в различных проекциях.

Здесь  $N$  [ $\text{см}^{-3}$ ] – концентрация агрегатов в основном состоянии  $|g\rangle$ ,  $\sigma_q^\alpha(\omega_k)$  [ $\text{см}^2$ ] – эффективное сечение поглощения поляризованного света на частоте  $\omega_k$ , соответствующее индивидуальному переходу  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$ . В случае естественно-поляризованного света, коэффициент поглощения  $K_{\text{tot}}(\omega_k)$  и эффективное сечение  $\sigma_{\text{tot}}$  следует усреднить по двум возможным значениям поляризации фотона:

$$K_{\text{av}}(\omega_k) = \frac{1}{s} \sum_{\alpha=1,2} K_{\text{tot}}^\alpha(\omega_k), \quad \sigma_{\text{av}} = \frac{1}{s} \sum_{\alpha=1,2} \sigma_{\text{tot}}^\alpha. \quad (2.9)$$

Здесь  $s = 2$  в случае агрегатов, ориентированных случайным образом на подложке или в тонкой плёнке, и  $s = 3$  в растворах или аморфных матрицах. Напомним, что в выражении (2.8) величина  $K_q^\alpha(\omega_k)$  для каждого индивидуального перехода, строго говоря, должна учитывать как само поглощение фотона, так и обратный процесс вынужденного испускания. Это приводит к возникновению дополнительного множителя  $[1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)]$  по сравнению с обычным выражением для  $K_q^\alpha(\omega_k)$ , записанным без учёта вынужденного испускания. Тем не менее, при температурах  $T \lesssim 300$  К в видимом и ближнем ИК-диапазонах этот множитель практически равен нулю.

Эффективное сечение  $\sigma_q^\alpha(\omega_k)$  задается отношением

$$\sigma_q^\alpha(\omega_k) = W_{\mathbf{k}\alpha}^q / j_{\mathbf{k}\alpha}, \quad j_{\mathbf{k}\alpha} = cN_{\mathbf{k}\alpha} / \mathcal{V} \quad (2.10)$$

вероятности фотопоглощения в единицу времени,  $W_{\mathbf{k}\alpha}^q$  [с<sup>-1</sup>], к плотности потока фотонов,  $j_{\mathbf{k}\alpha}$  [см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>], в моде  $\{\mathbf{k}\alpha\}$  с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и поляризацией  $\alpha$ . В первом порядке теории возмущений вероятность фотоперехода в единицу времени,  $W_{\mathbf{k}\alpha}^q$ , выражается через матричный элемент (2.4):

$$W_{\mathbf{k}\alpha}^q = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 a_q(\omega_k), \quad \int a_q(\omega_k) d\omega_k = 1, \quad (2.11)$$

где  $a_q(\omega_k)$  [с] – нормированный контур спектральной полосы на переходе  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$ . Подставляя (2.7) и (2.11) в исходную формулу для сечения (2.10), имеем:

$$\sigma_q^\alpha(\omega_k) = \frac{4\pi^2}{\hbar c \omega_k} \left| \sum_{nm\nu} \frac{\mathbf{e}_\nu}{m_\nu} \langle e_q | \hat{\mathbf{p}}_\nu \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} | g \rangle \right|^2 a_q(\omega_k). \quad (2.12)$$

Для дальнейшего рассмотрения требуется представить экситонное состояние агрегата,  $|e_q\rangle$ , через состояния отдельных молекул мономеров. В аппарате вторичного квантования состояние делокализованного экситона записывается в виде суперпозиции состояний агрегата  $|e_{nm}\rangle$  в базисе локальных возбуждений молекул

$$|e_q\rangle = \sum_{nm} c_{nm}^q |e_{nm}\rangle, \quad |e_{nm}\rangle \equiv |g_{11}, \dots, e_{nm}, \dots, g_{NM}\rangle, \quad (2.13)$$

$$|g\rangle \equiv |g_{11}, \dots, g_{nm}, \dots, g_{NM}\rangle, \quad (2.14)$$

где  $c_{nm}^q$  – коэффициенты разложения. Согласно (2.13), в состоянии  $|e_{nm}\rangle$  в агрегате возбуждена одна молекула с номером  $m$  в элементарной ячейке  $n$ , а все остальные молекулы находятся в основном состоянии,  $|g_{n'm'}\rangle$  ( $\{n'm'\} \neq \{nm\}$ ).

Поясним далее физический смысл одного из ключевых приближений, используемых в данной работе. В диссертации рассматривается класс молекулярных агрегатов, у которых размеры  $a$  молекул мономеров значительно меньше длины волны де Бройля фотона,  $a \ll \lambda/(2\pi)$ . Поэтому при расчёте матричного элемента перехода в отдельной молекуле мономера заведомо оправдано использование дипольного приближения. В то же время, для надежного теоретического описания оптических спектров протяженных систем (агрегата в целом) необходимо корректно учитывать эффекты запаздывания. С этой целью разделим экспоненциальный множитель в выражении (2.12) на две части, связанные с вкладом, обусловленными эффектами межмолекулярного и внутримолекулярного запаздывания. Для этого представим радиус-вектор  $\nu$ -ой заряженной частицы агрегата в виде  $\mathbf{R}_\nu = \mathbf{R}'_\nu + \mathbf{r}_{nm}$ , где  $\mathbf{r}_{nm}$  – радиус-вектор центра масс молекулы  $\{nm\}$ ,  $\mathbf{R}'_\nu$  – положение частицы относительно этого центра (см. Рис. 2.1). В результате общее

выражение (2.12) для индивидуального сечения поглощения записывается в виде

$$\sigma_q^\alpha(\omega_k) = \frac{4\pi^2}{\hbar c \omega_k} \left| \sum_{nm} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{nm}} \sum_{\nu} \frac{\mathbf{e}_{\nu}}{m_{\nu}} \langle e_q | \hat{\mathbf{p}}_{\nu} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}'_{\nu}} | g \rangle \right|^2 a_q(\omega_k). \quad (2.15)$$

Следует отметить, что самосогласованное описание эффектов запаздывания в упорядоченном молекулярном агрегате достигается наличием экспоненциального фактора вида  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{nm})$  в уравнении (2.15).

На следующем шаге для вычисления матричных элементов перехода в молекулах мономеров,  $\langle e_q | \hat{\mathbf{p}}_{\nu} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}'_{\nu}) | g \rangle$ , используется дипольное приближение. Для этого полагаем  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}'_{\nu}) = 1$  на масштабах отдельной молекулы,  $\mathbf{R}'_{\nu} \sim a$ , после чего используем известное соотношение

$$\sum_{\nu} \frac{\mathbf{e}_{\nu}}{m_{\nu}} \langle e_q | \hat{\mathbf{p}}_{\nu} | g \rangle = -i\Omega_q \langle e_q | \hat{\mathbf{d}}_{nm} | g \rangle, \quad \hat{\mathbf{d}}_{nm} = \sum_{\nu} \mathbf{e}_{\nu} \mathbf{R}'_{\nu}. \quad (2.16)$$

между матричными элементами операторов импульса,  $\hat{\mathbf{p}}_{\nu}$ , электронов и ядер и дипольного момента перехода,  $\hat{\mathbf{d}}_{nm}$ , молекулы  $m$  в элементарной ячейке  $n$ . После этого осуществляется подстановка формулы (2.16) в (2.15) с использованием разложения (2.13) состояния делокализованного экситона по базису локальных возбуждений молекул. Это приводит к выражению

$$\sigma_q^\alpha(\omega_k) = \frac{4\pi^2 \Omega_q^2}{\hbar c \omega_k} a_q(\omega_k) \left| \sum_{nm} c_{nm}^q e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{nm}} \mathbf{d}_{nm} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha} \right|^2, \quad (2.17)$$

$$\mathbf{d}_{nm} \equiv \langle e_{nm} | \hat{\mathbf{d}}_{nm} | g \rangle. \quad (2.18)$$

Здесь для краткости введено обозначение  $\mathbf{d}_{nm}$  для матричного элемента перехода между основным  $|g\rangle$  и возбужденным  $|e_{nm}\rangle$  состояниями отдельной молекулы  $m$  в ячейке  $n$  (см. формулу (2.13)). Для заданной моды фотона  $\{\mathbf{k}\alpha\}$  с частотой  $\omega_k$  и поляризацией  $\alpha$  формула (2.17) связывает сечение поглощения  $\sigma_q^\alpha(\omega_k)$  света молекулярным агрегатом на индивидуальном переходе с дипольными матричными элементами переходов  $\mathbf{d}_{nm}$  в молекулах мономеров. Формула (2.17) применима для произвольно-ориентированных молекул в элементарной ячейке и для любого направления волнового вектора фотона  $\mathbf{k}$  относительно оси агрегата.

Для расчёта результирующего коэффициента поглощения  $K_{\text{tot}}^\alpha(\omega_k)$  поляризованного света для каждой конкретной геометрической структуры молекулярного агрегата необходимо вычислить индивидуальные сечения поглощения  $\sigma_q^\alpha(\omega_k)$  и выполнить суммирование выражения (2.17) по всевозможным значениям волнового числа  $q$  с помощью исходного соотношения (2.8). Расчёт спектров поглощения естественно поляризованного света требует дополнительного суммирования

по двум значениям поляризации  $\alpha$  и усреднения по ориентациям агрегата (2.9). Изложенный подход применим не только для агрегатов с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке, но и для широко исследуемых J- и H-агрегатов с одной молекулой в ячейке в качестве частного случая.

## 2.2. Коэффициенты поглощения света и линейного дихроизма агрегатов с двумя молекулами в элементарной ячейке

### 2.2.1. Экситонная модель. Основные приближения

Ниже представлен вывод полуаналитических выражений для сечения поглощения света нитевидным агрегатом с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке. В этом случае теоретический анализ оказывается существенно более сложным, чем для традиционных агрегатов с одной молекулой в ячейке. Анализ угловых зависимостей удастся провести с использованием ряда упрощений. Прежде всего заметим, что благодаря трансляционному порядку дипольные матричные элементы перехода фактически не зависят от номера  $n$  элементарной ячейки,  $\mathbf{d}_{nm} \rightarrow \mathbf{d}_m$ . В результате общая формула (2.17) для сечения фотопоглощения принимает вид

$$\sigma_q^\alpha(\omega_k) = \frac{4\pi^2\Omega_q^2}{\hbar c\omega_k} a_q(\omega_k) \left| \sum_m (\mathbf{d}_m \boldsymbol{\epsilon}_{k\alpha}) \sum_n c_{nm}^q e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{nm}} \right|^2. \quad (2.19)$$

В выражении (2.19) естественным образом выделяется безразмерный фактор:

$$S_q = \frac{1}{\mathfrak{D}^2} \sum_{mm'} (\mathbf{d}_m \boldsymbol{\epsilon}_{k\alpha}) (\mathbf{d}_{m'} \boldsymbol{\epsilon}_{k\alpha})^* \sum_{nn'} c_{nm}^q (c_{n'm'}^q)^* e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{nm} - \mathbf{r}_{n'm'})}, \quad \mathfrak{D}^2 = \frac{1}{\mathcal{M}} \sum_m |\mathbf{d}_m|^2, \quad (2.20)$$

который, по существу, представляет собой эффективную силу полосы радиационного перехода, содержащую вклад ориентационных эффектов. В формуле (2.20)  $\mathbf{d}_m$  – матричный элемент дипольного момента перехода между основным и возбужденным состояниями  $m$ -й молекулы в элементарной ячейке, а величина  $\mathfrak{D}^2$  описывает усредненную эффективность дипольных переходов молекул в ячейке ( $\mathcal{M} = 2$ ). Используя фактор  $S_q$ , можно переписать исходное выражение (2.17) для сечения,  $\sigma_q^\alpha(\omega_k)$ , поглощения поляризованного света в следующем виде:

$$\sigma_q^\alpha(\omega_k) = \frac{4\pi^2\Omega_q^2}{\hbar c\omega_k} \mathfrak{D}^2 S_q a_q(\omega_k). \quad (2.21)$$

Таким образом, зависимость сечения фотопоглощения от ориентации молекул номеров в элементарной ячейке входит в формулу (2.21) в трех местах: в частоту экситонов  $\Omega_q$ , в фактор  $S_q$  и в контур полосы,  $a_q$ .

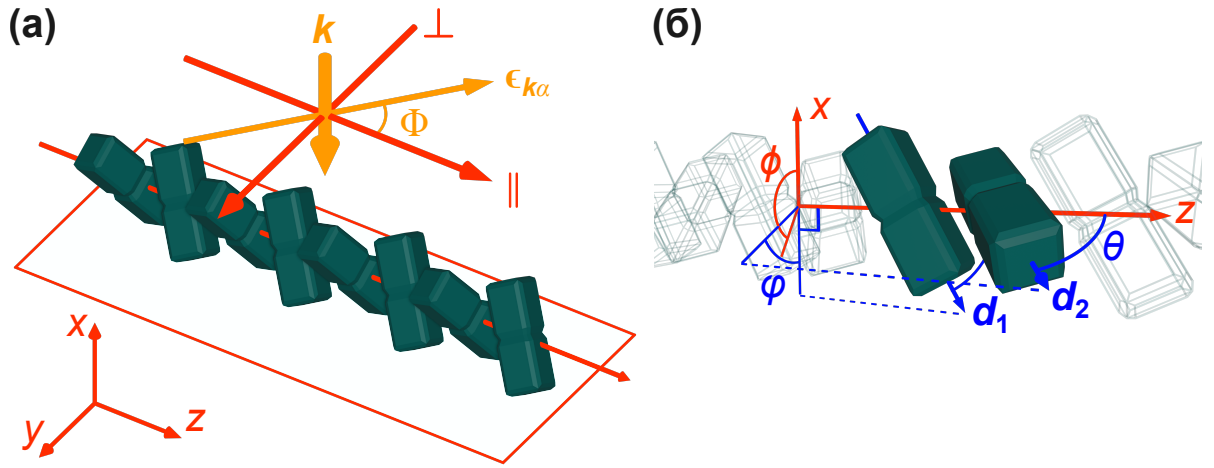


Рис. 2.2: Схематическое изображение (а) геометрической структуры линейной нити агрегата с непланарной ячейкой, содержащего в сумме  $M = 8$  молекул, и (б) самой элементарной ячейки с двумя молекулами. Ось  $z$  системы координат направлена вдоль оси агрегата. Ось  $x$  параллельна волновому вектору фотона  $\mathbf{k}$ . Угол  $\Phi$  обозначает поворот вектора поляризации  $\epsilon_{k\alpha}$ , отсчитанного от оси агрегата  $z$  в плоскости  $yz$ .  $\theta$  – полярный угол отклонения дипольных моментов перехода  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$  молекул мономеров от оси  $z$ . Угол  $\varphi$  обозначает разницу азимутальных углов поворота двух диполей в элементарной ячейке.  $\phi$  – азимутальный угол поворота агрегата вокруг собственной оси.

Для конкретного анализа был выбран случай нормального падения поляризованного света на молекулярный агрегат, расположенный на плоской пассивной диэлектрической подложке (см. Рис. 2.2а). Задание определенного направления оси агрегата может быть достигнуто экспериментально, например, с помощью метода вертикального центрифугирования (подробнее см. [78, 79]). Именно в такой конфигурации обычно проводят измерения поляризационных спектров нитевидных агрегатов [75, 78]. В рамках решения задачи о нахождении коэффициента поглощения самим агрегатом отражение света от пассивной подложки считается здесь слабым. Для определенности выбрана система координат с осью  $z$ , ориентированной параллельно оси агрегата, осью  $x$ , направленной по нормали к подложке, и осью  $y$ , дополняющей правую тройку (Рис. 2.2а).

Разрабатываемая модель предназначена для описания "квазиодномерных" агрегатов с поперечным размером  $\ell$ , соизмеримым с характерным размером  $a$  отдельной молекулы мономера, который значительно меньше длины волны де Бройля фотона,  $a \ll \lambda/(2\pi)$ . Поэтому в исследуемом случае уместно пренебречь эффектами запаздывания, поскольку волновой вектор  $\mathbf{k}$  падающего света перпендикулярен оси агрегата ( $\mathbf{k} \perp \hat{z}$ ). Соответственно, в представленной выше формуле (2.20) для фактора  $S_q$ , входящего в выражение (2.21) для сечения поглощения

$\sigma_q^\alpha(\omega_k)$ , в случае нормального падения разумно положить экспоненциальные факторы равными единице,  $\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{nm} - \mathbf{r}_{n'm'})] = 1$ . Для безразмерного фактора  $S_q$  это дает:

$$S_q = \frac{1}{\mathfrak{D}^2} \sum_{mm'} (\mathbf{d}_m \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha}) (\mathbf{d}_{m'} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha})^* \sum_{nn'} c_{nm}^q (c_{n'm'}^q)^*. \quad (2.22)$$

Как уже отмечалось в разделе 2.1, элементарная ячейка рассматриваемого агрегата содержит две молекулы с индексами  $m = 1, 2$ , различающиеся лишь ориентацией их дипольных моментов. Модуль дипольного момента перехода молекул мономеров одинаковый и равен  $d \equiv |\mathbf{d}_m|$ . В этой ситуации среднеквадратичный дипольный момент элементарной ячейки,  $\mathfrak{D}$ , введенный в формуле (2.20), равен по величине дипольному моменту перехода отдельной молекулы:  $\mathfrak{D} = d$ .

Во введенной выше системе координат (см. Рис. 2.2) покомпонентная запись дипольных моментов мономеров принимает вид

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_1 &= d \left\{ \sin \theta \cos\left(\phi + \frac{\varphi}{2}\right), \sin \theta \sin\left(\phi + \frac{\varphi}{2}\right), \cos \theta \right\}, \\ \mathbf{d}_2 &= d \left\{ \sin \theta \cos\left(\phi - \frac{\varphi}{2}\right), \sin \theta \sin\left(\phi - \frac{\varphi}{2}\right), \cos \theta \right\}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Здесь  $\theta$  – полярный угол отклонения дипольного момента от оси  $z$ , а  $\varphi$  – азимутальный угол между проекциями дипольных моментов соседних молекул на плоскость  $xu$  (см. Рис. 2.2б). Подчеркнем, что угол  $\varphi$  характеризует взаимную ориентацию дипольных моментов  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$  молекул внутри элементарной ячейки. Ориентация агрегата как целого описывается углом поворота  $\phi$  вокруг собственной оси  $z$  (см. Рис. 2.2а). Отметим, что наиболее наглядным и содержательным является случай, когда дипольные моменты переходов всех молекул в составе агрегата с непланарной ячейкой образуют одинаковый угол  $\theta$  с осью агрегации  $z$ .

Введем обозначение  $\Phi$  для угла между осью агрегата  $z$  и вектором  $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha}$  поляризации фотона (см. Рис. 2.2). Тогда волновой вектор и векторы поляризации записываются в виде

$$\mathbf{k} = (-k, 0, 0), \quad \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha} = (0, -\sin\Phi, \cos\Phi). \quad (2.24)$$

Следует иметь в виду, что в составе реальных образцов с заданной ориентацией оси отдельные нитевидные агрегаты обладают случайным углом поворота вокруг своей оси,  $\phi$ . Поэтому естественно выполнить усреднение эффективного сечения поглощения (2.21) по азимутальному углу  $\phi$ . Введенное таким образом усредненное эффективное сечение,  $\langle \sigma_q^\alpha(\omega_k) \rangle_\phi$ , поглощения света агрегатами с непланарной элементарной ячейкой будет зависеть лишь от трёх углов, а именно от полярного

и азимутального углов  $\theta$  и  $\varphi$ , определяющих геометрическую структуру агрегата, и угла  $\Phi$  между вектором поляризации фотона  $\epsilon_{k\alpha}$  и осью агрегата (см. Рис. 2.2а и 2.2б). Для краткости, однако, выполнение такого усреднения будет подразумеваться, но не выписываться явным образом. Иными словами, вместо записи с явным усреднением,  $\langle \sigma_q^\alpha(\omega_k) \rangle_\phi$ , ниже используется прежняя запись  $\sigma_q^\alpha(\omega_k)$ , но под ней теперь понимается следующее:

$$\sigma_q^\alpha(\omega_k) \equiv \langle \sigma_q^\alpha(\omega_k, \theta, \varphi, \Phi, \phi) \rangle_\phi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sigma_q^\alpha(\omega_k, \theta, \varphi, \Phi, \phi) d\phi. \quad (2.25)$$

Это касается и усредненного безразмерного фактора

$$S_q(\theta, \varphi, \Phi) \equiv \langle S_q(\theta, \varphi, \Phi, \phi) \rangle_\phi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} S_q(\theta, \varphi, \Phi, \phi) d\phi. \quad (2.26)$$

Напомним, что фактор  $S_q$  характеризует силу полосы радиационного перехода и выражается через квадрат дипольного матричного элемента перехода.

### 2.2.2. Угловые зависимости сечения поглощения

Проанализируем теперь проявления ориентационных эффектов в спектрах поглощения поляризованного света молекулярными агрегатами с непланарной ячейкой. Такие спектры поглощения определяются угловой зависимостью как введенного выше фактора  $S_q$  (см. формулы (2.21), (2.22) и (2.25)), так и закона дисперсии экситонов  $E(q) = \hbar\Omega_q(\theta, \varphi)$ . Поэтому при исследовании указанных ориентационных эффектов с помощью исходной формулы для сечения поглощения (2.21), соответствующего индивидуальному переходу  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$  необходимо проводить совместный анализ этих угловых зависимостей. С этой целью перепишем формулу (2.21)

$$\sigma_q^\alpha(\omega_k) = \frac{4\pi^2}{\hbar c} \frac{\omega_m^2}{\omega_k} d^2 a_q(\omega_k) \Theta_q(\theta, \varphi, \Phi), \quad (2.27)$$

выделяя в явном виде зависящий от углов множитель:

$$\Theta_q(\theta, \varphi, \Phi) = \left( \frac{\Omega_q(\theta, \varphi)}{\omega_m} \right)^2 S_q(\theta, \varphi, \Phi). \quad (2.28)$$

Далее в тексте диссертации безразмерная величина  $\Theta_q$  называется ориентационным фактором. Он пропорционален силе осциллятора соответствующего экситонного перехода,  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$ .

Используем теперь результаты теории молекулярных экситонов [48, 49] для вычисления коэффициентов разложения  $c_{nm}^q$  экситонного состояния по базису ло-

кальных возбуждений (2.13), а также установим вид закона дисперсии экситонов  $E(q) = \hbar\Omega(q)$  для данной задачи. Вклад обменного взаимодействия в рамках разрабатываемой модели считаем слабым. Взаимодействие электронных возбуждений молекул мономеров осуществляется главным образом за счет диполь-дипольной связи, которая достаточно быстро ослабевает с расстоянием,  $E_c \propto |\mathbf{r}_{nm} - \mathbf{r}_{n'm'}|^{-3}$ . Поэтому, следуя работам [47, 49], используем приближение ближайших соседей. Еще одним эффективным и часто используемым упрощением является приближение точечных диполей, в рамках которого энергия экситонной связи соседних молекул имеет вид

$$E_c = \frac{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \mathbf{n}_z)(\mathbf{d}_2 \mathbf{n}_z)}{l^3}. \quad (2.29)$$

Здесь  $\mathbf{n}_z$  – единичный вектор в направлении оси агрегата  $z$ , соединяющий эти молекулы,  $l$  – расстояние между центрами масс соседних молекул. Отметим, что в формулу (2.29) входит дипольный момент синглет-синглетного перехода, а не статический дипольный момент молекулы мономера. Также обратим внимание, что геометрическая структура широкого класса агрегатов с двумя молекулами в элементарной ячейке приводит к близким значениям энергий связи молекул внутри одной и той же ячейки и энергии связи соседних молекул из разных ячеек (см., например, обзор [55]). Поэтому будем полагать эффективное расстояние  $l$  между молекулами одинаковым для всех пар ближайших соседей, независимо от того, находятся ли они в одной и той же элементарной ячейке или в соседних.

Дисперсионное соотношение  $E(q) = \hbar\Omega(q)$  (2.31), определяющее в аппарате вторичного квантования гамильтониан  $\hat{H}_2$  молекулярного агрегата (см. (2.3)), находится в результате диагонализации этого гамильтониана, записанного в базисе локальных возбуждений в приближении ближайших соседей

$$\hat{H}_2 = E_0 + \sum_{mn} E_c (|e_{nm}\rangle\langle e_{n,m+1}| + |e_{n,m+1}\rangle\langle e_{n+1,m}| + \text{h.c.}). \quad (2.30)$$

Здесь энергия  $E_0$  характеризует положение центра экситонной зоны (см. Рис. 2.3), основной вклад в величину  $E_0 = \hbar\omega_m + \Delta E$  вносит энергия перехода в мономере  $\hbar\omega_m$ , а дополнительный сдвиг  $\Delta E$  определяется изменением электростатического взаимодействия молекулы мономера с окружающей средой и другими молекулами агрегата при её переходе из основного в возбужденное состояние [49].

Результирующее выражение для закона дисперсии следует из покомпонентной записи дипольных моментов перехода (2.23) и выражения (2.29) для энергии вза-

имодействия точечных диполей. Это выражение имеет следующий вид

$$E_q \equiv \hbar\Omega_q(\theta, \varphi) = E_0 + 2E_c(\theta, \varphi) \cos(ql), \quad (2.31)$$

$$E_c(\theta, \varphi) = (\sin^2\theta \cos\varphi - 2\cos^2\theta) \mathcal{E}, \quad \mathcal{E} = d^2/l^3. \quad (2.32)$$

Параметр  $\mathcal{E}$  определяет энергетический масштаб диполь-дипольной связи. Как следует из формулы (2.32), для исследуемых в диссертации агрегатов с двумя молекулами в непланарной ячейке, закон дисперсии оказывается более сложным, чем в случае традиционных агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке. В частности, дисперсия экситонов самым существенным образом зависит не только от полярного угла  $\theta$ , но и от азимутального угла  $\varphi$  (см. Рис. 2.2).

Коэффициенты разложения  $c_{nm}^q$  состояний делокализованных экситонов по базису локальных возбуждений (2.13), которые определяют сечения фотопоглощения и безразмерный фактор  $S_q(\theta, \varphi, \Phi)$  на заданном переходе  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$ , рассчитаны для цепочки молекул конечной длины, т.е. с использованием открытых граничных условий [53]. Открытые граничные условия позволяют более точно описывать спектры агрегатов, состоящих из небольшого числа молекул, по сравнению с часто используемыми периодическими граничными условиями. В результате имеем

$$c_{nm}^q = \sqrt{\frac{2}{M+1}} \sin[ql(2n+m-2)], \quad (2.33)$$

где нормировочный коэффициент включает полное число  $M$  молекул в агрегате. Следует обратить внимание на тот факт, что формула (2.33) оказывается применимой для агрегатов как с планарной, так и непланарной элементарными ячейками. Это следует из приближения ближайших соседей, в рамках которого взаимодействие между удалёнными молекулами оказывает пренебрежимо малое влияние на зонную структуру. Поскольку агрегат не предполагается бесконечным по длине, то волновое число экситона  $q$ , входящее в представленные выше формулы (2.31) и (2.33), принимает дискретный набор возможных значений:

$$q \equiv q_j = \frac{\pi j}{(M+1)l}, \quad j \in \{1, \dots, M\}, \quad (2.34)$$

где  $j$  – номер экситонного состояния. Состояние с номером  $j = 1$  при положительной энергии экситонной связи,  $E_c > 0$ , соответствует потолку экситонной зоны, а при отрицательной энергии связи,  $E_c < 0$ , находится на ее дне.

Из формул (2.31) и (2.34) следует, что ширина экситонной зоны,  $W_{\text{ex}}$ , связана

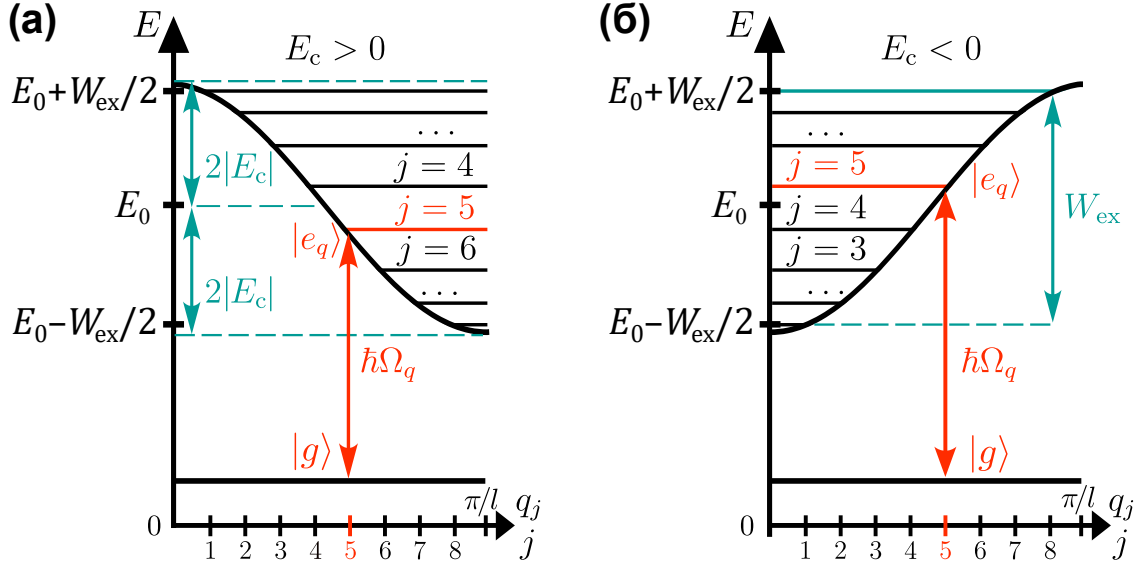


Рис. 2.3: Дисперсионные кривые  $E_q = \hbar\Omega_q$ , рассчитанные по формуле (2.31) на примере агрегата, состоящего из  $M = 8$  молекул. Рисунки (а) и (б) соответствуют положительным ( $E_c > 0$ ) и отрицательным ( $E_c < 0$ ) значениям экситонной энергии связи  $E_c$  (2.32). Номера состояний  $j$  (отложены снизу оси абсцисс) связаны с волновым числом  $q_j$  экситона соотношением (2.34). Красные стрелки показывают пример перехода  $|g\rangle \rightarrow |e_{q_j}\rangle$  в конечное состояние с  $j = 4$ . Зеленые стрелки отмечают ширину экситонной зоны,  $W_{\text{ex}}$  (см. (2.35)), середина зоны обозначена  $E_0$  (см. (2.31)).

с энергией экситонной связи,  $E_c$ , соотношением

$$W_{\text{ex}} = |E(q_{j=M}) - E(q_{j=1})| = 4|E_c(\theta, \varphi)| \cos\left(\frac{\pi}{M+1}\right). \quad (2.35)$$

Видно, что для агрегатов, состоящих из большого числа молекул ( $M \gtrsim 10$ ), с высокой точностью выполняется приближенное соотношение  $W_{\text{ex}} \approx 4|E_c|$ .

Представленная в этой главе теория в качестве своего частного случая даёт известные результаты, полученные ранее для традиционных агрегатов с планарной элементарной ячейкой. В частности, при  $\varphi = 0^\circ$  из (2.31) прямо следует закон дисперсии для агрегатов с одной молекулой в ячейке (см., например, [47, 49, 53]). Отсюда вытекает известное значение магического угла  $\theta_M = 54.7^\circ$ , при котором энергия экситонной связи, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием, обращается в нуль,  $E_c = 0$ . При значениях  $\theta$  меньше магического угла,  $\theta < \theta_M$ , агрегаты с одной молекулой в ячейке относятся к J-типу, а при  $\theta > \theta_M$  к H-типу, обладая при этом качественно различными оптическими свойствами [30, 180].

Обсудим более подробно угловую зависимость энергии экситонной связи, определяющую дисперсионное соотношение (2.31). Зависимость  $E_c$  от полярного и азимутального ( $\theta$  и  $\varphi$ ) углов ориентации дипольных моментов перехода молекул в ячейке изображена в виде двумерного графика на Рис. 2.4. При одном и том же

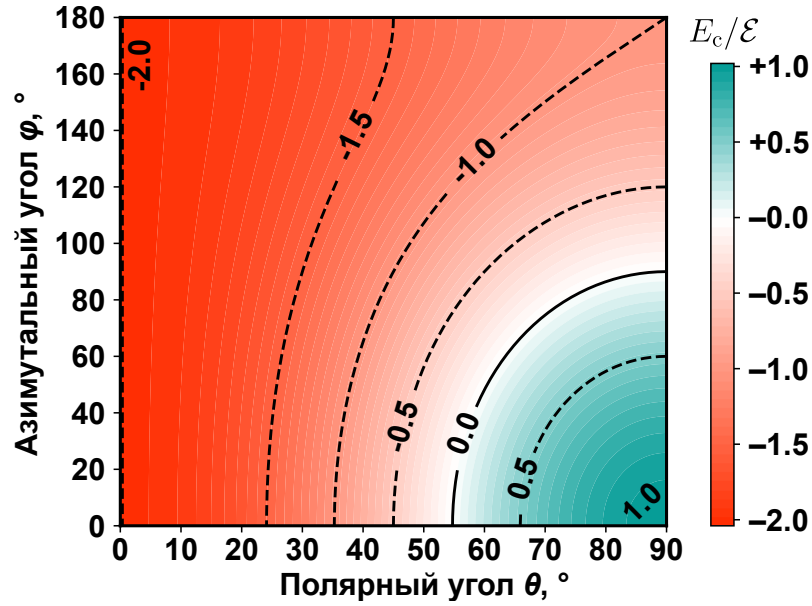


Рис. 2.4: Зависимость нормированной энергии экситонной связи  $E_c/\mathcal{E}$  от углов  $\theta$  и  $\varphi$ . Черным цветом изображены изоэнергетические кривые. Сплошная кривая соответствуют случаю  $E_c/\mathcal{E} = 0$ . Минимальное значение  $E_c/\mathcal{E} = -2$  достигается при  $\theta = 0$ . Желтой точкой отмечено значение магического угла  $\theta_M = 54.7^\circ$ .

значении полярного угла  $\theta = 90^\circ$ , увеличение азимутального угла  $\varphi$  от  $0^\circ$  до  $180^\circ$  приводит к монотонному росту энергии экситонной связи,  $E_c$ , в широком интервале от  $-\mathcal{E}$  до  $\mathcal{E}$ . При каждом заданном значении  $\varphi$  энергия связи  $E_c$  уменьшается с уменьшением угла  $\theta$ , и при  $\theta = 0$  она достигает предельной величины  $-2\mathcal{E}$ . В этом пределе зависимость от  $\varphi$  исчезает, поскольку все диполи оказываются направленными вдоль оси агрегата. Энергия экситонной связи  $E_c$  обращается в нуль при определенных значениях углов  $\varphi$  и  $\theta$ , отмеченных на Рис.2.4 сплошной черной кривой. В частности, эта энергия обращается в нуль при  $\theta = 90^\circ$  и  $\varphi = 90^\circ$ , а характер оптических спектров в этом случае становится аналогичным спектру раствора молекул мономеров [70] (см. раздел 2.3.3). При  $\varphi > 90^\circ$  энергия связи  $E_c$  отрицательна при всех значениях  $\theta$ .

Проведем теперь анализ угловых зависимостей фактора  $S_q$ , введенного в формулах (2.22) и (2.26). Как уже отмечалось выше, этот фактор представляет собой квадрат модуля дипольного матричного элемента перехода в молекулярном агрегате, нормированный на квадрат модуля дипольного момента перехода молекулы мономера. Величина  $S_q$  зависит от значений трёх углов: (i) полярного угла  $\theta$  отклонения дипольных моментов от оси агрегата, (ii) азимутального  $\varphi$  угла между проекциями матричных элементов  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$  соседних молекул на плоскость  $xy$ , перпендикулярную оси агрегата, а также от (iii) угла  $\Phi$  между осью и вектором

поляризации фотона,  $\epsilon_{\mathbf{k}\alpha}$  (см. Рис. 2.2). Подстановка выражения (2.33) для коэффициентов разложения  $c_{nm}^q$  в (2.22) даёт

$$S_q(\theta, \varphi, \Phi) = \frac{1}{\pi d^2 (M+1)} \sum_{mm'} \int_0^{2\pi} (\epsilon_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{d}_m) (\epsilon_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{d}_{m'})^* d\phi \\ \times \sum_{nn'} \sin [ql(2n+m-2)] \sin [ql(2n'+m'-2)]. \quad (2.36)$$

Ниже представлен вывод результирующей аналитической формулы для фактора  $S_q$  на основе выражения (2.36), с помощью которой будет детально изучено поведение коэффициента поглощения (2.8) поляризованного света агрегатами с непланарной ячейкой. В факторе  $S_q$  следует в явном виде выделить множители  $\mathfrak{J}_{mm'}$  и  $\mathfrak{B}_m(q)$ , имеющие различный физический смысл:

$$S_q(\theta, \varphi, \Phi) = \sum_{mm'} \mathfrak{J}_{mm'}(\theta, \varphi, \Phi) \mathfrak{B}_m(q) \mathfrak{B}_{m'}(q), \quad (2.37)$$

$$\mathfrak{J}_{mm'}(\theta, \varphi, \Phi) = \frac{1}{2\pi d^2} \int_0^{2\pi} (\epsilon_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{d}_m) (\epsilon_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{d}_{m'})^* d\phi, \quad (2.38)$$

$$\mathfrak{B}_m(q) = \sqrt{\frac{2}{M+1}} \sum_n \sin [ql(2n+m-2)]. \quad (2.39)$$

Здесь множитель  $\mathfrak{J}_{mm'}(\theta, \varphi, \Phi)$  выражает зависимость фактора  $S_q$  от полярного  $\theta$  и азимутального  $\varphi$  углов ориентации дипольных моментов перехода в элементарной ячейке, а также от угла  $\Phi$ , определяющего поляризацию падающего на агрегат света. Второй множитель,  $\mathfrak{B}_m(q)$ , отражает суммирование вкладов отдельных молекул в агрегате в полный матричный элемент перехода (2.7) и определяется коэффициентами (2.33) разложения состояния  $|e_q\rangle$  делокализованного экситона Френкеля по базису локальных возбуждений.

Расчёт углового интеграла в формуле (2.38) с помощью (2.23) и (2.24) приводит к следующим выражениям:

$$\mathfrak{J}_{11} = \mathfrak{J}_{22} = \cos^2\theta \cos^2\Phi + \frac{1}{2} \sin^2\theta \sin^2\Phi, \quad (2.40)$$

$$\mathfrak{J}_{12} = \mathfrak{J}_{21} = \cos^2\theta \cos^2\Phi + \frac{1}{2} \cos\varphi \sin^2\theta \sin^2\Phi. \quad (2.41)$$

Поскольку в рамках развиваемой модели две молекулы в элементарной ячейке различаются только азимутальным поворотом, то угловые факторы  $\mathfrak{J}_{11}$  и  $\mathfrak{J}_{22}$ , относящиеся к трансляционно эквивалентным молекулам, оказываются одинаковыми. Поэтому формула (2.40) не содержит зависимости от азимутального угла  $\varphi$ .

Угловые факторы  $\mathfrak{J}_{12}$  и  $\mathfrak{J}_{21}$  (2.41) также оказываются одинаковыми, но содержат зависимость от угла  $\varphi$ , поскольку относятся к разным молекулам в ячейке.

Сумма в формуле (2.39) может быть вычислена в аналитическом виде:

$$\mathfrak{B}_m(q) = \sqrt{\frac{2}{M+1}} \frac{\sin(ql\mathcal{N})}{\sin(ql)} \sin(ql\tilde{\mathcal{N}}_m), \quad (2.42)$$

где число  $\tilde{\mathcal{N}}_m$  ( $m = 1, 2$ ) принимает значения

$$\tilde{\mathcal{N}}_1 = \mathcal{N}, \quad \tilde{\mathcal{N}}_2 = \begin{cases} \mathcal{N} + 1, & M \text{ четное,} \\ \mathcal{N} - 1, & M \text{ нечетное.} \end{cases} \quad (2.43)$$

Здесь  $\mathcal{N}$  – полное число элементарных ячеек,  $M$  – полное число молекул в агрегате. Для идеального агрегата число  $M = 2\mathcal{N}$  четное, а случай нечетного  $M$  реализуется, например, когда на конце цепочки молекул присутствует дефект.

Подстановка полученных выражений (2.40) и (2.41) для  $\mathfrak{J}_{mm'}$ , а также (2.42) для  $\mathfrak{B}_m$  в формулу (2.37) для фактора  $S_q$  дает

$$\begin{aligned} S_q(\theta, \varphi, \Phi) &= \cos^2\Phi \cos^2\theta [\mathfrak{B}_1(q) + \mathfrak{B}_2(q)]^2 \\ &+ \frac{\sin^2\Phi \sin^2\theta}{2} [\mathfrak{B}_1^2(q) + \mathfrak{B}_2^2(q) + 2\mathfrak{B}_1(q)\mathfrak{B}_2(q) \cos\varphi]. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Далее преобразуем это выражение к окончательному виду:

$$\begin{aligned} S_q(\theta, \varphi, \Phi) &= \frac{1}{2} \sin^2\theta \sin^2\Phi \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) f_M(\pi - ql) \\ &+ \left[ \cos^2\theta \cos^2\Phi + \frac{1}{2} \sin^2\theta \sin^2\Phi \cos^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \right] f_M(ql). \end{aligned} \quad (2.45)$$

Аналитическое выражение (2.45) выражает влияние ориентационных эффектов в элементарной ячейке на распределение силы линии между переходами в состоянии экситонной зоны с различными значениями волнового числа  $q$ . Это выражение непосредственно входит в финальную формулу для коэффициента  $K_q^\alpha(\omega_k)$  поглощения света с частотой  $\omega_k$  и поляризацией  $\alpha$  на индивидуальном экситонном переходе  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$  при концентрации агрегатов  $N$ :

$$K_q^\alpha(\omega_k) = N\sigma_q^\alpha(\omega_k) = N \frac{4\pi^2 d^2}{\hbar^3 \omega_k c} [E_0 + 2E_c(\theta, \varphi) \cos(ql)]^2 S_q(\theta, \varphi, \Phi) a_q(\omega_k). \quad (2.46)$$

Коэффициент поглощения,  $K_q^\alpha(\omega_k) = K_q^\alpha(\omega_k, \theta, \varphi, \Phi)$ , содержит две функции,  $f_M(ql)$  и  $f_M(\pi - ql)$ , которые определяют распределение силы осциллятора между экситонными переходами. Значения этих функций зависят от волнового числа  $q$  экситона, расстояния  $l$  между соседними молекулами и полного числа  $M$  агре-

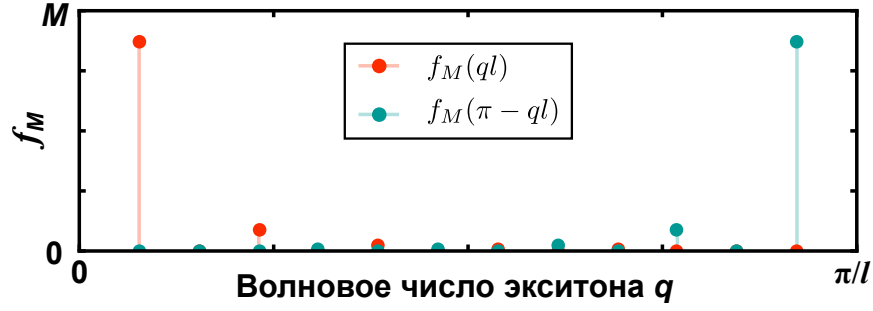


Рис. 2.5: Значения функций  $f_M(ql)$  (красный) и  $f_M(\pi - ql)$  (зеленый) в зависимости от возможного дискретного значения волнового числа  $q = q_j$  (2.34). В качестве примера выбран агрегат с полным числом молекул  $M = 12$ .

гированных молекул. Первая функция определяется выражением

$$f_M(ql) = [\mathfrak{B}_1(q) + \mathfrak{B}_2(q)]^2 = \begin{cases} \frac{2}{M+1} \operatorname{ctg}^2\left(\frac{ql}{2}\right), & j = 1, 3, 5, \dots, \\ 0, & j = 2, 4, 6, \dots, \end{cases} \quad (2.47)$$

тогда как вторая функция совпадает с первой с точностью до замены аргумента  $ql \rightarrow \pi - ql$ :

$$f_M(\pi - ql) = [\mathfrak{B}_1(q) - \mathfrak{B}_2(q)]^2 = \begin{cases} 0, & M - j = 1, 3, 5, \dots, \\ \frac{2}{M+1} \operatorname{tg}^2\left(\frac{ql}{2}\right), & M - j = 0, 2, 4, \dots \end{cases} \quad (2.48)$$

Значения функций  $f_M(ql)$  и  $f_M(\pi - ql)$  для набора дискретных значений волнового числа  $q$  изображены на Рис. 2.5. Видно, что каждая из них обладает резким максимумом для волнового числа  $q$ , соответствующего краю экситонной зоны.

Анализ выражений (2.45)–(2.48) показывает, что поведение безразмерного фактора  $S_q(\theta, \varphi, \Phi)$  и, соответственно, сечения фотопоглощения  $\sigma_q(\theta, \varphi, \Phi)$  (см. формулы (2.28) и (2.27)) на переходе  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$  в агрегате с двумя молекулами в непланарной ячейке определяется обеими функциями  $f_M(ql)$  и  $f_M(\pi - ql)$ . Это кардинально отличается от частного случая обычного агрегата с одной молекулой в плоской ячейке (т. е.  $\varphi = 0$ ). В этом частном случае формула (2.45) принимает особенно простой вид, поскольку фактор  $S_q$  содержит только одну из этих функций,  $f_M(ql)$ . Напротив, наличие функции  $f_M(\pi - ql)$  в выражении (2.45) приводит к новым физическим эффектам по сравнению с агрегатами, содержащими одну молекулу в элементарной ячейке. В частности, для агрегатов с двумя молекулами мономеров в элементарной ячейке в спектре поглощения света, поляризованного перпендикулярно оси агрегата, появляется дополнительный пик.

Согласно выражениям (2.46) и (2.45) для коэффициента поглощения света,  $K_q^\alpha$ , по мере увеличения азимутального угла  $\varphi$  между дипольными моментами пере-

хода в молекулах мономеров от 0 до  $\pi$  сила осциллятора перехода в состояние с номером  $j = 1$  уменьшается, а в состояние с номером  $j = M$  — возрастает (см. также Рис. 2.3). Это можно интерпретировать как постепенное перераспределение силы осциллятора на противоположный край экситонной зоны. В соответствии с уравнением (2.32), энергии  $\hbar\Omega_q$  этих переходов определяются энергией экситонной связи  $E_c$ , которая, в свою очередь, также зависит от значений углов  $\theta$  и  $\varphi$  (см. Рис. 2.2). В результате оказывается, что с увеличением угла  $\varphi$  сила осциллятора перехода перераспределяется с нижнего на верхний край экситонной зоны при  $E_c < 0$  и, наоборот, с верхнего края на нижний при  $E_c > 0$ .

### 2.2.3. Угловые зависимости линейного дихроизма

Аналитическая формула (2.45) позволяет выписать результирующее выражение для линейного дихроизма ( $LD$ ), активно исследуемого во многих работах по молекулярным агрегатам. Линейный дихроизм определяется следующим образом:

$$LD(\omega_k) = K_{\text{tot}}^{\parallel}(\omega_k) - K_{\text{tot}}^{\perp}(\omega_k), \quad (2.49)$$

где символ ( $\parallel$ ) относится к поляризации света, параллельной оси агрегата, а символ ( $\perp$ ) — к поляризации, перпендикулярной оси агрегата. В обозначениях настоящей главы это соответствует углам  $\Phi = 0$  и  $\Phi = \pi/2$  (см. Рис. 2.2). Использование выражения (2.8) для полного коэффициента фотопоглощения совместно с формулой (2.21) для эффективного сечения на экситонном переходе  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$  приводит к формуле

$$LD(\omega_k) = \frac{4\pi^2 N d^2}{\hbar^3 c \omega_k} \sum_q E_q^2(\theta, \varphi) [S_q(\theta, \varphi, 0) - S_q(\theta, \varphi, \pi/2)] a_q(\omega_k). \quad (2.50)$$

Еще одним важным параметром является дихроическое отношение

$$r_{\text{LD}}(\omega_k) = \frac{K_{\text{tot}}^{\parallel}(\omega_k) - K_{\text{tot}}^{\perp}(\omega_k)}{K_{\text{tot}}^{\parallel}(\omega_k) + K_{\text{tot}}^{\perp}(\omega_k)} = \frac{\sum_q [S_q(\theta, \varphi, 0) - S_q(\theta, \varphi, \pi/2)] E_q^2(\theta, \varphi) a_q(\omega_k)}{\sum_q [S_q(\theta, \varphi, 0) + S_q(\theta, \varphi, \pi/2)] E_q^2(\theta, \varphi) a_q(\omega_k)}, \quad (2.51)$$

которое позволяет характеризовать исследуемый образец независимо от концентрации в нем агрегатов. Конечные формулы для  $LD(\omega_k)$  и  $r_{\text{LD}}(\omega_k)$  непосредственно следуют из (2.50) при подстановке туда конкретных выражений для безразмерного фактора  $S_q$  (2.45) и закона дисперсии  $E_q$  (2.31).

### 2.2.4. Контуры спектральных полос экситонных переходов

Для расчета спектров поглощения и линейного дихроизма конкретными молекулярными агрегатами необходимо корректно описывать контуры полос индиви-

дуальных экситонных переходов  $a_q(\omega_k)$ , определяемые различными механизмами уширения. Результирующий контур индивидуального перехода определяется сверткой спектральных контуров, обусловленных этими независимыми механизмами однородного и неоднородного уширения:

$$a_q(\omega_k) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega', \Delta\omega^{\text{inh}}) L(\omega - \omega', \Delta\omega_q^{\text{hom}}) d\omega'. \quad (2.52)$$

Здесь  $G$  – гауссовский контур с полной шириной  $\Delta\omega^{\text{inh}}$  по полувысоте (FWHM),  $L$  – лоренцевский контур с полной шириной  $\Delta\omega_q^{\text{hom}}$  по полувысоте (FWHM).

Неоднородное уширение обусловлено стохастическим статическим разупорядочением (static disorder) энергий переходов отдельных молекул мономеров относительно некоторого среднего значения. Величина соответствующего уширения,  $\Delta\omega^{\text{inh}}$ , определяется разбросом частот переходов,  $\omega_m$ , в отдельных молекулах мономеров. Согласно теории неоднородного уширения в квазиодномерных молекулярных агрегатах [85], для таких систем имеет место эффект обменного сужения, который приводит к уменьшению неоднородной ширины экситонных полос

$$\Delta\omega^{\text{inh}} = \Delta\omega_{\text{mon}}^{\text{inh}} / \sqrt{M^*}, \quad (2.53)$$

по сравнению с неоднородной шириной спектра мономера  $\Delta\omega_{\text{mon}}^{\text{inh}}$  в зависимости от количества,  $M^*$ , когерентно возбужденных молекул мономеров в агрегате. Конкретный способ нахождения числа  $M^*$  подробно описан в работе [86]. Эффект обменного сужения ослабевает при уменьшении энергии экситонной связи при заданном масштабе разупорядоченности. В частности, когда энергия экситонной связи обращается в нуль, то эффект обменного сужения пропадает, и ширина  $\Delta\omega^{\text{inh}}$  совпадает с шириной спектральной полосы раствора неагрегированных мономеров,  $\Delta\omega_{\text{mon}}^{\text{inh}}$  (т.е.  $M^* = 1$ ).

Однородное уширение обусловлено радиационными и безызлучательными переходами между различными состояниями экситонов, которые часто интерпретируются в терминах рассеяния экситонов на акустических фононах [88]:

$$\hbar\Delta\omega_q^{\text{hom}} = \Gamma_q^{\text{rad}} + \Gamma_q^{\text{ex-ph}}. \quad (2.54)$$

Здесь  $\Gamma_q^{\text{rad}}$  – радиационная ширина линии индивидуального перехода  $|e_q\rangle \rightarrow |g\rangle$  в единицах энергии,  $\Gamma_q^{\text{ex-ph}}$  – ширина полосы, соответствующая экситон-фононному рассеянию. Радиационное уширение вносит пренебрежимо малый вклад по сравнению со вторым механизмом. Отметим, что уширение спектральных линий на

переходах  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$  оказывается существенно различным для разных возбужденных состояний экситона. В соответствии с результатами работ [87, 88], расчёты однородных ширин  $\Gamma_q^{\text{ex-ph}}$  для рассматриваемых в этой главе агрегатов проведены с использованием следующих формул

$$\Gamma_q^{\text{ex-ph}} = \frac{w_{\text{ex-ph}}}{M+1} \sum_{q' \neq q} \left( 1 + \frac{\delta_{q+q', \pi/l}}{2} \right) \left| \frac{\hbar\omega_{qq'}}{\mathcal{E}} \right|^3 \times \begin{cases} n(\omega_{qq'}, T), & \omega_{qq'} > 0, \\ 1 + n(-\omega_{qq'}, T), & \omega_{qq'} < 0, \end{cases} \quad (2.55)$$

$$n(\omega_{qq'}, T) = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega_{qq'}}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (2.56)$$

которые выражают рассчитанную в первом порядке теории возмущений вероятность в единицу времени изменения экситонного состояния агрегата из-за связи электронных возбуждений с колебаниями ядерного остова. В формулы (2.55) и (2.56) входят  $\hbar\omega_{qq'} = \hbar(\Omega_q - \Omega_{q'})$  – энергия перехода между экситонными состояниями  $|e_q\rangle$  и  $|e_{q'}\rangle$ ;  $\mathcal{E} = d^2/l^3$  – характерная энергия диполь-дипольной связи (см. формулу (2.32));  $n(\omega_{qq'}, T)$  – функция распределения фононов на частоте  $\omega_{qq'}$  при температуре  $T$ ; константа  $w_{\text{ex-ph}}$  задает масштаб энергии связи экситонных возбуждений с фононами окружающей среды [87]. Все конкретные расчёты были выполнены при комнатной температуре  $T = 293$  К.

Теория экситон-фононного уширения предсказывает достаточно быстрый рост величины  $\Gamma_q^{\text{ex-ph}}$  с увеличением энергии экситона,  $\hbar\Omega_q$ . Соответственно, в результирующем спектре поглощения полосы индивидуальных переходов в состоянии вблизи потолка экситонной зоны оказываются более широкими, чем для переходов в окрестности ее дна. Еще одно важное следствие состоит в том, что для агрегатов с малой энергией экситонной связи,  $E_c$ , экситон-фононное уширение,  $\Gamma_q^{\text{ex-ph}}$ , является более слабым.

### 2.3. Анализ предельных случаев

Полученные в этой главе диссертации результаты расширяют существующие теоретические методы описания молекулярных агрегатов со сложной геометрической структурой. Разработанная модель обобщает простые формулы [47] для обычных линейных агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке на случай агрегатов с более сложной геометрической структурой. Ниже показано, что разработанная теория содержит в качестве своих частных случаев известные результаты для J- и H-агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке, а также для HV- и X-агрегатов. Соответствие предельным случаям дополнительно под-

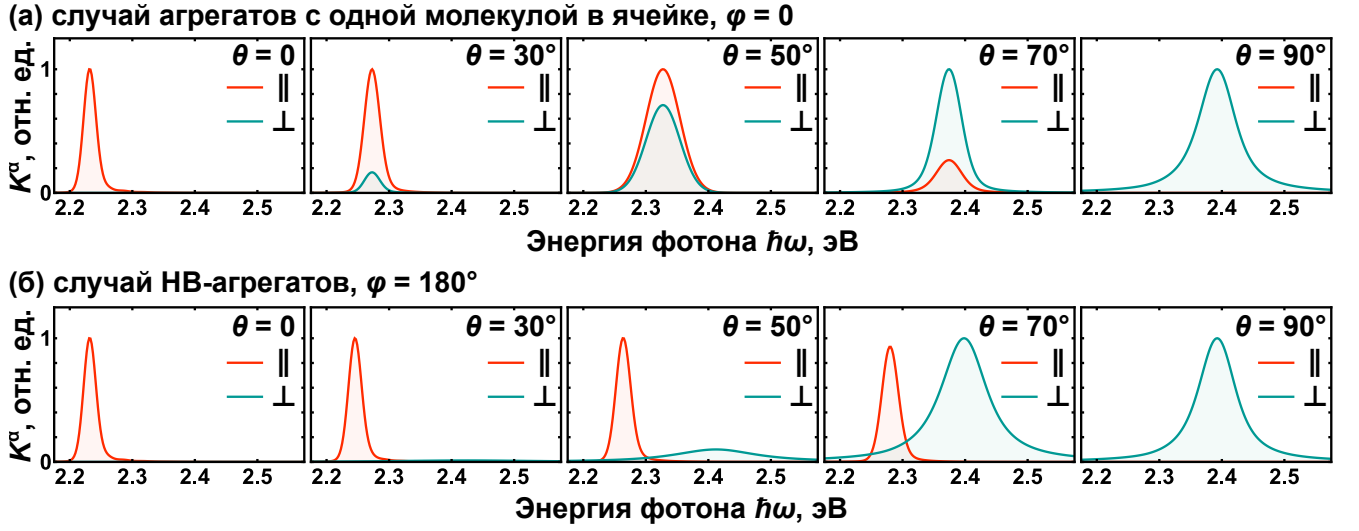


Рис. 2.6: Нормированные коэффициенты поглощения поляризованного света: (а) – агрегаты с одной молекулой в элементарной ячейке ( $\varphi = 0$ ); (б) – случай НВ-агрегатов ( $\varphi = 180^\circ$ ). Полярный угол  $\theta$  варьировался от 0 до  $90^\circ$ . Красные кривые – свет поляризован параллельно ( $\parallel$ ) оси агрегата, зеленые кривые – перпендикулярно ( $\perp$ ) оси. Выбранные значения параметров:  $M = 20$ ,  $E_0 = 2.34$  эВ,  $\mathcal{E} = 55$  мэВ,  $\hbar\omega_{\text{ex-ph}} = 23$  мэВ,  $\hbar\Delta\omega_{\text{mon}}^{\text{inh}} = 100$  мэВ.

тверждает достоверность результатов теории.

### 2.3.1. Нулевой азимутальный угол

В частном случае  $\varphi = 0$  все молекулы в агрегате ориентированы одинаковым образом, поэтому такая систем представляет собой, по существу, традиционный агрегат с одной молекулой в элементарной ячейке. Примерами структур такого рода являются J-агрегаты цианиновых красителей ТС и ОС (см. таблицу 1.1). В случае  $\varphi = 0$  выражение (2.46) для коэффициента поглощения существенно упрощается, и с использованием формул (2.31) и (2.45) оно записывается в виде

$$K_q^\alpha = N \frac{4\pi^2 d^2}{\hbar\omega_k c} [E_0 + 2\mathcal{E} (1 - 3\cos^2\theta) \cos(ql)]^2 \times \left\{ \left( \cos^2\theta \cos^2\Phi + \frac{1}{2} \sin^2\theta \sin^2\Phi \right) f_M(ql) \right\} a_q(\omega_k). \quad (2.57)$$

В этом выражении множитель в квадратных скобках – закон дисперсии,  $E_q(\theta, 0)$ ; множитель в фигурных скобках – сила полосы,  $S_q(\theta, 0, \Phi)$ ; последний фактор – контур полосы,  $a_q(\omega_k)$ , экситонного перехода  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$ . Результаты расчетов по формуле (2.57) для различных значений  $\theta$  показаны на Рис. 2.6а.

Преимущественный вклад в коэффициент поглощения  $K_{\text{tot}}(\omega_k)$  (2.8) агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке вносит переход  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$  в экситонное состояние с наименьшим волновым числом  $q$ . В пределе бесконечно большого числа молекул в агрегате,  $M \rightarrow \infty$ , наибольший относительный вклад ( $\approx 81\%$ ) в ин-

тегральный коэффициент поглощения вносит один экситонный переход  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$  в состояние с наименьшим значением волнового числа  $q = q_1$  (см. формулу (2.34)). Из закона дисперсии (2.31) и выражения (2.47) для функции  $f_M(q_l)$  следует, что в зависимости от значения полярного угла  $\theta$  состояние  $|e_{q_1}\rangle$  может находиться как на потолке зоны, так и вблизи её дна. Эти два случая соответствуют традиционным Н- и J-агрегатам [30, 51, 53].

Общее выражение для дихроического отношения (2.51) также упрощается в случае  $\varphi = 0$  и выглядит следующим образом

$$r_{\text{LD}} = \frac{2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta}{2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta}. \quad (2.58)$$

Видно, что для таких систем дихроизм зависит только от полярного угла  $\theta$  и не зависит от энергии фотона  $\hbar\omega_k$ .

### 2.3.2. Развернутый азимутальный угол

Когда азимутальный угол является развернутым,  $\varphi = \pi$ , дипольные моменты перехода в молекулах мономеров компланарны оси агрегата. Такие структуры называются НВ-агрегатами (от англ. Herringbone, "елочка", см. [181]), известным представителем этого класса является ТНІАТS [89]. При  $\varphi = \pi$  общее выражение (2.46) для коэффициента поглощения принимает вид

$$K_q^\alpha = N \frac{4\pi^2 d^2}{\hbar^3 \omega_k c} [E_0 - 2\mathcal{E} (1 + \cos^2 \theta) \cos(q_l)]^2 \times \left\{ \cos^2 \theta \cos^2 \Phi f_M(q_l) + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \Phi f_M(\pi - q_l) \right\} a_q(\omega_k). \quad (2.59)$$

Два слагаемых в фигурных скобках формулы (2.59) описывают два экситонных пика на противоположных краях экситонной зоны (см. Рис. 2.66). Согласно (2.31) и (2.32), закон дисперсии экситонов для НВ-агрегатов принимает известный вид [181]

$$E_q(\theta, \pi) = E_0 - 2\mathcal{E} (1 + \cos^2 \theta) \cos(q_l). \quad (2.60)$$

Видно, что энергия экситонной связи в таких агрегатах отрицательна ( $E_c < 0$ ) при любых значениях полярного угла  $\theta$ . В спектре поглощения света, поляризованного параллельно оси, НВ-агрегаты демонстрируют полосы J-типа (переход на дно экситонной зоны,  $|g\rangle \rightarrow |e_{q_1}\rangle$ ), а для света перпендикулярной поляризации – полосы Н-типа (переход на потолок зоны,  $|g\rangle \rightarrow |e_{q_M}\rangle$ ). Согласно (2.28), значения ориентационного фактора для соответствующих поляризованных спектральных

полос соотносятся следующим образом:

$$\frac{\Theta_{q_1}}{\Theta_{q_M}} = 2 \frac{\Omega_{q_1}^2}{\Omega_{q_M}^2} \operatorname{ctg}^2 \theta. \quad (2.61)$$

Этот результат соответствует формуле (4) из статьи [181], если усреднить ее по углу  $\phi$  поворота НВ-агрегатов вокруг собственной оси. Видно, что с увеличением полярного угла  $\theta$  эффективная сила полосы  $S_q$  перераспределяется от перехода на дно экситонной зоны,  $|g\rangle \rightarrow |e_{q_1}\rangle$ , к переходу на её потолок,  $|g\rangle \rightarrow |e_{q_M}\rangle$ .

### 2.3.3. Прямой полярный угол

Обсудим теперь свойства агрегатов со значением полярного угла  $\theta = 90^\circ$ , при котором дипольные моменты перехода в молекулах мономеров ортогональны оси агрегата. Системы такого типа были названы X-агрегатами (см. обзор [55]). Выведенная в диссертации формула (2.46) для коэффициента поглощения в этом частном случае приобретает вид

$$K_q^\alpha = N \frac{2\pi^2 d^2}{\hbar^3 \omega_k c} [E_0 + 2\mathcal{E} \cos \varphi \cos (ql)]^2 \times \sin^2 \Phi \left( \sin^2 \left( \frac{\varphi}{2} \right) f_M(\pi - ql) + \cos^2 \left( \frac{\varphi}{2} \right) f_M(ql) \right) a_q(\omega_k). \quad (2.62)$$

Из формулы (2.62) следует, что такие X-агрегаты не поглощают свет, поляризованный параллельно их оси ( $K_q^\alpha \propto \sin^2 \Phi$ ).

На рисунке 2.7 показаны результаты расчётов спектров поглощения света, поляризованного перпендикулярно оси X-агрегата. Можно видеть, что коэффициент поглощения при заданном значении азимутального угла  $\varphi$  совпадает со спектром при смежном значении этого угла,  $\varphi' = 180^\circ - \varphi$ . В общем случае наблюдаются два экситонных пика, однако когда  $\varphi \rightarrow 0$  или  $\varphi \rightarrow 180^\circ$ , то интенсивность перехода на дно зоны стремится к нулю. Это следует из угловой зависимости дисперсионного соотношения (2.32):

$$E_q(\pi/2, \varphi) = E_0 + 2\mathcal{E} \cos \varphi \cos (ql). \quad (2.63)$$

Как при  $\varphi < 90^\circ$ , так и при  $\varphi > 90^\circ$  преобладает вклад в поглощение состояний на потолке экситонной зоны, хотя эти состояния в первом случае обладают наименьшим волновым числом,  $q_1$ , а во втором случае наибольшим,  $q_M$  (см. (2.34)). Отношение ориентационных факторов,  $\Theta_q$ , для рассматриваемых двух переходов в состояния с волновыми числами  $q_1$  и  $q_M$  при  $\theta = 90^\circ$  определяется формулой

$$\frac{\Theta_{q_M}}{\Theta_{q_1}} = \frac{\Omega_{q_M}^2}{\Omega_{q_1}^2} \operatorname{tg}^2 \left( \frac{\varphi}{2} \right). \quad (2.64)$$

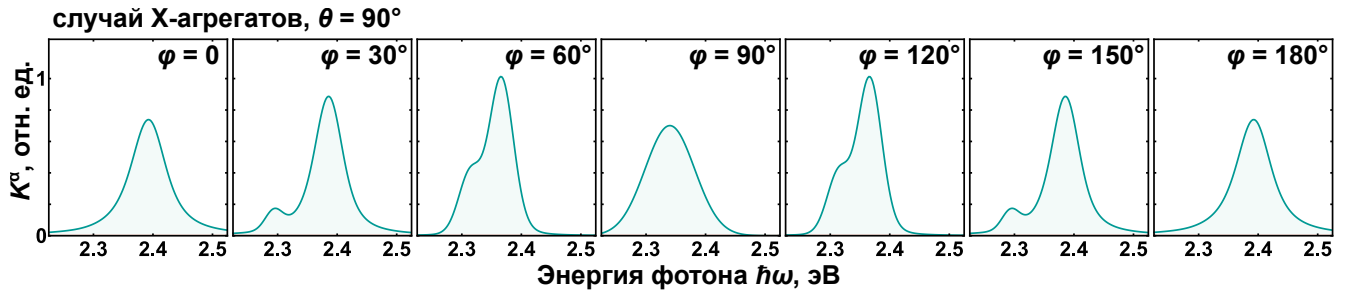


Рис. 2.7: Коэффициенты поглощения света, поляризованного перпендикулярно оси X-агрегата ( $\theta = 90^\circ$ ). Компонента поглощения света, поляризованного параллельно оси, отсутствует. Значения азимутального угла  $\varphi$  варьировались от 0 до  $180^\circ$  (см. правый верхний угол каждого рисунка). Остальные параметры расчетов выбраны такими же, как на Рис. 2.6.

Она воспроизводит аналитический результат [182] для агрегатов цианиновых красителей, в которых дипольные моменты перехода молекул мономеров ориентированы перпендикулярно оси.

Интересным частным случаем X-агрегатов являются агрегаты в форме греческого креста [70], у которых дополнительно азимутальный угол  $\varphi$  является прямым ( $\varphi = 90^\circ$ , см. Рис. 2.7). При такой ориентации молекул мономеров энергия экситонной связи,  $E_c$ , между ближайшими соседями, обращается в нуль. Это приводит к нулевой ширине экситонной зоны,  $W_{ex}$ . Поэтому в спектре поглощения наблюдается лишь одна экситонная полоса, форма которой главным образом определяется механизмами уширения индивидуальных контуров поглощения  $a_q(\omega_k)$ . При этом оптические спектры таких агрегатов качественно и количественно схожи со спектрами растворов мономеров соответствующих красителей [70]. Разработанная в диссертации модель воспроизводит эту особенность агрегатов в форме греческого креста благодаря корректному описанию спектральных контуров индивидуальных переходов  $a_q(\omega_k)$  (см. раздел 2.2.4).

## 2.4. Результаты расчетов и обсуждение

### 2.4.1. Различия в поляризационных свойствах агрегатов с планарными и непланарными элементарными ячейками

Обсудим теперь основные различия в поляризационных свойствах молекулярных агрегатов с планарной и непланарной элементарными ячейками. Следуя работе [53], переходы на дно и потолок экситонной зоны интерпретируются в терминах суммы  $(\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2)$  и разности  $(\mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2)$  дипольных моментов перехода в молекулах мономеров, составляющих непланарную элементарную ячейку агрега-

та. В случае агрегата с двумя молекулами в непланарной ячейке их суммарный дипольный момент перехода,  $\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2$ , имеет проекции как на направление оси агрегата, так и на плоскость, перпендикулярную этой оси. Поэтому спектральная компонента давидовского расщепления, соответствующая этой сумме, оказывается поляризованной лишь частично, а не полностью. С другой стороны, в рассматриваемой геометрии задачи разность,  $\mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2$ , дипольных моментов перехода может быть направлена только перпендикулярно оси агрегата. Поэтому соответствующая компонента давидовского расщепления оказывается полностью поляризованной параллельно этой оси.

Разнообразные агрегаты с более простой геометрической структурой (см. разделы 2.3.1–2.3.3), которые описываются разработанной теорией в качестве частных случаев, обладают существенно иными поляризационными свойствами. Во-первых, для простейших J- и H-агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке (см. раздел 2.3.1) разность  $\mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2$  по определению оказывается равной нулю ( $\mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2 = 0$ ). Поэтому очевидно, что при этом в спектрах фотопоглощения присутствует лишь одна частично поляризованная компонента. В другом предельном случае HB-агрегатов (см. Раздел 2.3.2), для которых  $\varphi = \pi$ , сумма,  $\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2$ , дипольных моментов перехода молекул в элементарной ячейке оказывается направлена строго вдоль оси агрегата. В этом случае обе спектральные компоненты давидовского расщепления оказываются полностью поляризованными в ортогональных направлениях. Наконец, для X-агрегатов (см. раздел 2.3.3) сумма,  $\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2$ , дипольных моментов перехода оказывается направлена строго перпендикулярно этой оси. В такой ситуации обе компоненты давидовского расщепления полностью поляризованы в перпендикулярном оси направлении.

Из проведенного рассмотрения можно сделать вывод, что поляризационные свойства молекулярных агрегатов с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке радикально отличаются от изученных ранее J- и H-агрегатов с одной молекулой в ячейке, а также от HB- и X-агрегатов.

#### **2.4.2. Коэффициенты поглощения линейно-поляризованного и естественно-поляризованного света**

В этом разделе изучены специфические особенности угловых зависимостей коэффициентов поглощения  $K_{\text{tot}}^\alpha$  света, поляризованного параллельно и перпендикулярно относительно оси агрегата  $z$  (см. Рис. 2.2). Отметим, что во многих публикациях [30, 50, 51] по агрегатам красителей исследуются образцы, которые преимущественно содержат либо J-агрегаты ( $E_c < 0$ ), либо H-агрегаты ( $E_c > 0$ ). В

спектрах фотопоглощения таких агрегатов наблюдается один интенсивный пик поглощения, соответствующий экситонному переходу J- или H-типа. Также обратим внимание, что в некоторых экспериментах в растворе или на подложке сосуществуют различные химические формы одного и того же красителя: мономеры, димеры, J- и H-агрегаты, и в результирующих спектрах имеются спектральные пики, соответствующие им всем. В отличие от этой ситуации, как следует из формулы (2.46), в спектрах фотопоглощения индивидуальных агрегатов с двумя молекулами в непланарной ячейке одновременно присутствуют два экситонных пика, расположенных на противоположных краях экситонной зоны.

Такое спектральное поведение продемонстрировано на Рис. 2.8, где показаны результаты расчетов коэффициентов поглощения поляризованного света в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega_k$ . Красные и зеленые кривые демонстрируют коэффициенты поглощения света, поляризованного параллельно ( $K^{\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $K^{\perp}$ ) оси агрегата соответственно. Серые кривые отмечают края экситонной зоны. Расчеты выполнены на основе выражения (2.46) для различных значений полярного  $\theta$  и азимутального  $\varphi$  углов ориентации дипольных моментов перехода молекул мономеров. В качестве примера выбраны три значения азимутального угла  $\varphi = 30^\circ$  (а),  $90^\circ$  (б) и  $150^\circ$  (в), а значение полярного угла  $\theta$  варьировалось от  $0$  до  $90^\circ$ . Видно, что зависимость спектров фотопоглощения от значений этих углов является весьма сильной.

Сначала обсудим случай малых значений полярного угла  $0 \leq \theta \lesssim 30^\circ - 45^\circ$ . Из сравнения соответствующих кривых на Рис. 2.8а – 2.8в видно, что в этой ситуации спектры поглощения слабо зависят от  $\varphi$ , демонстрируя одну полосу поглощения J-типа. Это связано с тем, что дипольные моменты перехода при  $\theta \rightarrow 0$  в основном ориентированы вдоль оси агрегата, поэтому оптические свойства системы почти не отличаются от традиционных J-агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке. Для больших значений полярного угла,  $30^\circ - 45^\circ \lesssim \theta \leq 90^\circ$ , зависимость коэффициентов поглощения поляризованного света,  $K^{\parallel}$  и  $K^{\perp}$ , от угла  $\varphi$  выражена значительно более ярким образом. Максимальное значение коэффициента  $K^{\parallel}$  при этом уменьшается, а  $K^{\perp}$ , напротив, возрастает.

Как видно из рисунка 2.8а, при заданном значении  $\varphi = 30^\circ$  с увеличением  $\theta$  от  $0$  до  $90^\circ$  интенсивный экситонный пик сдвигается в сторону больших энергий фотона, а поляризация этого пика изменяется от параллельной оси агрегата ( $\parallel$ ) к перпендикулярной ( $\perp$ ). В поглощении света перпендикулярной поляризации имеется два спектральных пика, однако интенсивность одного из них настолько мала,

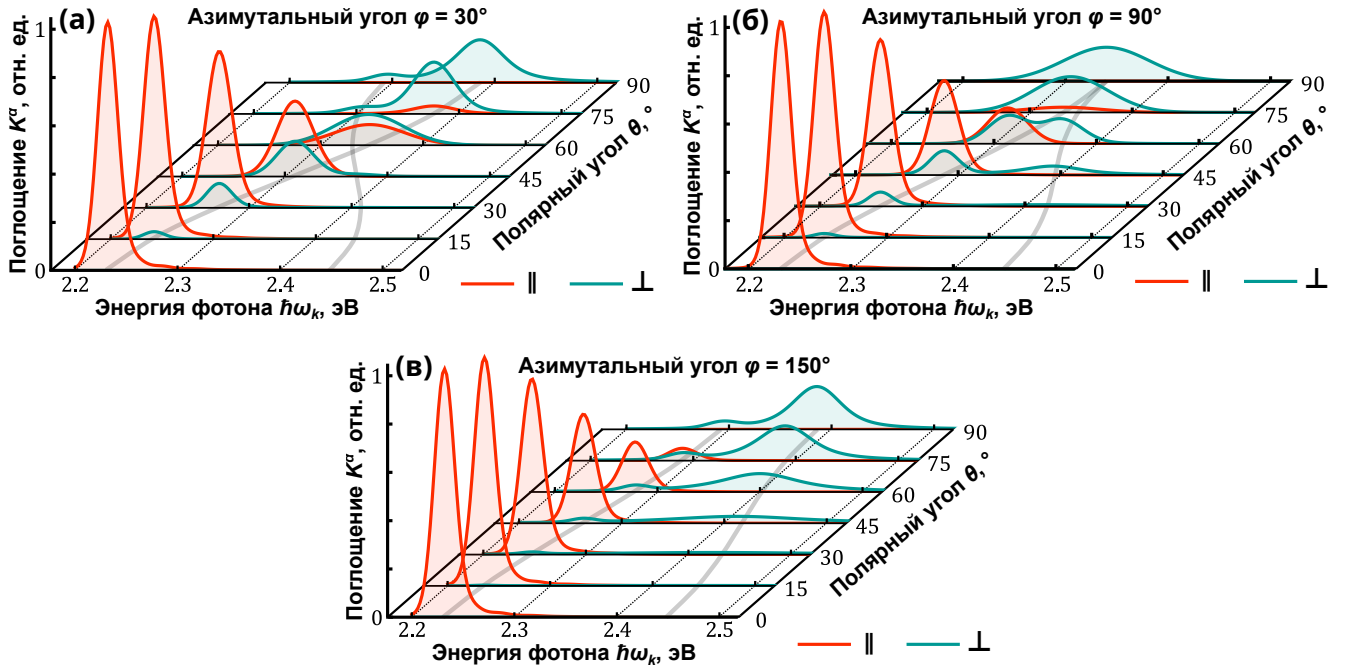


Рис. 2.8: Коэффициенты поглощения  $K^\alpha$  поляризованного света нитевидными агрегатами с двумя молекулами в элементарной ячейке в зависимости от энергии фотона  $\hbar\omega_k$  и полярного угла  $\theta$ . Расчеты проводились при значениях азимутального угла (а)  $\varphi = 30^\circ$ , (б)  $\varphi = 90^\circ$  и (в)  $\varphi = 150^\circ$ . Красные кривые – свет поляризован параллельно оси агрегата, зеленые кривые – перпендикулярно оси. Серые кривые отмечают края экситонной зоны. Используемые в расчетах параметры:  $M = 20$ ,  $E_0 = 2.34$  эВ,  $\mathcal{E} = 55$  мэВ,  $\hbar\Delta\omega_{\text{мон}}^{\text{inh}} = 50$  мэВ,  $w_{\text{ex-ph}} = 23$  мэВ.

что он становится заметным только при  $\theta \gtrsim 75^\circ$ .

Результаты расчетов для агрегатов с прямым азимутальным углом,  $\varphi = 90^\circ$ , представлены на Рис. 2.8б. В таком случае оказываются одинаковыми интегральные интенсивности обеих пиков поглощения света с перпендикулярной поляризацией,  $K^\perp$ . Однако из-за различного уширения этих компонент под действием механизма экситон-фононного рассеяния их интенсивности в максимуме заметно отличаются друг от друга, причем тем сильнее, чем шире экситонная зона. Ширина экситонной зоны в случае  $\varphi = 90^\circ$  монотонно уменьшается с ростом  $\theta$  и становится равной нулю при  $\theta = 90^\circ$ .

Случай достаточно большого азимутального угла,  $\varphi = 150^\circ$ , изображен на Рис. 2.8в. Видно, что экситонная зона остается достаточно широкой при всех значениях полярного угла  $\theta$  и только несколько сужается по мере его увеличения от 0 до  $90^\circ$ . Спектральная компонента, связанная с переходом на дно экситонной зоны, преимущественно поляризована параллельно оси агрегата вплоть до значений полярного угла  $\theta = 75^\circ - 90^\circ$ . Напротив, спектральная компонента, связанная с переходом на потолок экситонной зоны, поляризована перпендикулярно оси агрегата. Изменение угла  $\theta$  проявляется, главным образом, в перераспределении силы

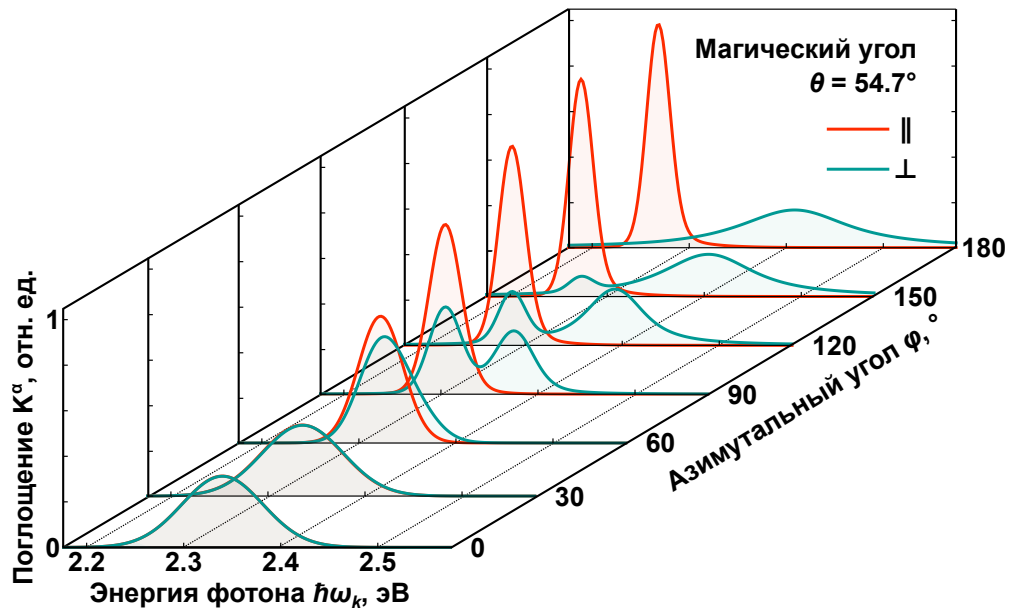


Рис. 2.9: Коэффициенты поглощения поляризованного света  $K^\alpha$  линейным агрегатом с полярным углом  $\theta$ , равным магическому углу,  $\theta_M = 54.7^\circ$ , в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega_k$ , и азимутального угла,  $\varphi$ , между дипольными моментами перехода молекул в элементарной ячейке. Красные и зеленые кривые – поглощение света, поляризованного параллельно ( $\parallel$ ) и перпендикулярно ( $\perp$ ) оси агрегата соответственно.

осциллятора между полосами в окрестности дна и потолка зоны.

Качественно новые оптические свойства исследуемых агрегатов с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке по сравнению с обычными J- и H-агрегатами с одной молекулой в ячейке, особенно наглядно продемонстрированы на Рис. 2.9, где приведены результаты расчетов коэффициентов фотопоглощения для значения полярного угла  $\theta$ , равного традиционному магическому углу  $\theta_M = 54.7^\circ$  теории Давыдова-МакРея-Каша [47, 178]. Серия кривых на этом рисунке соответствует изменению азимутального угла  $\varphi$  от 0 до  $180^\circ$ .

Для агрегата с одной молекулой в элементарной ячейке (частный случай  $\varphi = 0$ ) формула (2.35) дает нулевую ширину экситонной зоны при  $\theta = \theta_M$ . Спектральная полоса поглощения при этом неполяризована и не расщеплена. С ростом азимутального угла  $\varphi$  происходит расщепление этой полосы на две компоненты. При  $\varphi = 90^\circ$  в спектре поглощения перпендикулярно поляризованного света ( $K^\perp$ ) присутствуют две компоненты с одинаковой интенсивностью, тогда как для света параллельной поляризации ( $K^\parallel$ ) видна интенсивная J-полоса. При  $\varphi = 180^\circ$  энергетическое расщепление компонент достигает максимума, а длинноволновый (J-тип) и коротковолновый (H-тип) спектральные пики полностью поляризованы параллельно и перпендикулярно оси агрегата соответственно (см. Рис. 2.9).

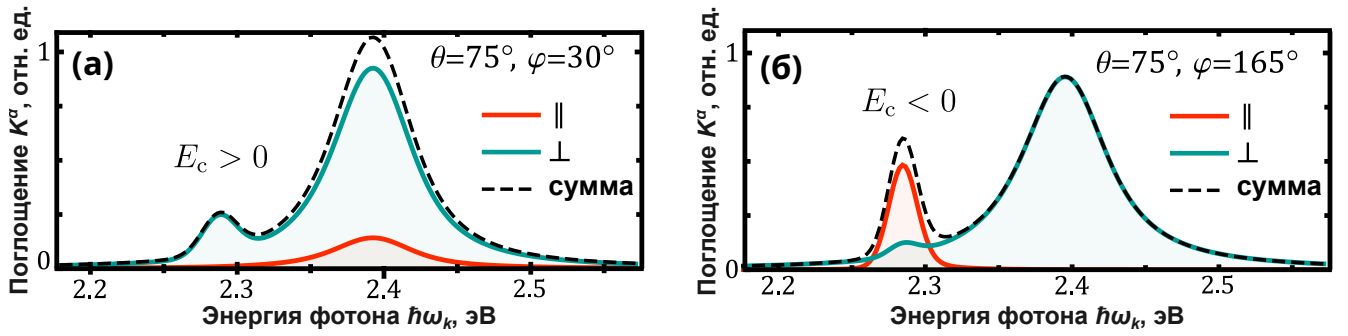


Рис. 2.10: Коэффициенты поглощения поляризованного света  $K^\alpha$  линейного агрегата с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке в зависимости от энергии фотона  $\hbar\omega_k$ . Сплошные красные и зеленые кривые обозначают компоненты, поляризованные соответственно параллельно и перпендикулярно оси агрегата. Черная штриховая кривая — коэффициент поглощения, суммированный по двум поляризациям  $\alpha$ . Расчеты проводились при фиксированной энергии  $E_0 = 2.34$  эВ середины экситонной зоны (см. уравнение (2.31)) и следующих параметрах: (а)  $\theta = 75^\circ$ ,  $\varphi = 30^\circ$ ,  $\mathcal{E} = 80$  мэВ; (б)  $\theta = 75^\circ$ ,  $\varphi = 135^\circ$ ,  $\mathcal{E} = 55$  мэВ.

В результате анализа коэффициентов поглощения поляризованного света исследуемыми агрегатами установлено, что знак их энергии экситонной связи,  $E_c$ , может быть определен по спектральному сдвигу пика поглощения света, поляризованного параллельно оси агрегата, относительно середины экситонной зоны,  $E_0$  (см. Рис. 2.3). Если этот пик сдвинут в сторону более высоких энергий относительно  $E_0$ , то энергия связи положительна, и наоборот. Важно обратить внимание, что сам факт наличия в спектре поглощения естественно-поляризованного света J-полосы, а также положение наиболее интенсивного максимума в таком спектре, вообще говоря, не указывает на знак энергии связи  $E_c$ . Это утверждение иллюстрирует Рис. 2.10, на котором приведены два примера спектров фотопоглощения линейных агрегатов исследуемого типа. На Рис. 2.10а приведены результаты расчетов для углов  $\theta = 75^\circ$  и  $\varphi = 30^\circ$ , что соответствует положительной энергии экситонной связи,  $E_c > 0$ , а Рис. 2.10б относится к случаю  $\theta = 75^\circ$  и  $\varphi = 165^\circ$ , когда эта энергия связи отрицательная,  $E_c < 0$ . Видно, что в обоих случаях качественное поведение спектров поглощения естественно-поляризованного света (черные пунктирные кривые) оказывается одинаковым: в обоих случаях присутствуют пики J- и H-типов. Определение знака энергии экситонной связи становится возможным благодаря разрешению по поляризации (см. красные и зеленые кривые). Так, на Рис. 2.10а спектральная компонента поглощения света, поляризованного параллельно оси агрегата, смещена в сторону более высоких энергий ( $E_c > 0$ ), а на Рис. 2.10б напротив, эта компонента сдвинута в сторону более низких энергий ( $E_c < 0$ ).

Отметим, что установленная в диссертационной работе картина спектров поглощения поляризованного света, реализуемая при положительной энергии экситонной связи и изображенная на Рис. 2.10а, а именно наличие в спектре поглощения света, поляризованного перпендикулярно оси агрегата ( $\perp$ ), узкой J-полосы и широкой H-полосы, тогда как в поглощении параллельно поляризованного света ( $\parallel$ ) присутствует только H-полоса, является отличительной особенностью именно нитевидных агрегатов с двумя молекулами в существенно непланарной элементарной ячейке. Анализ показывает, что такая совокупность поляризационных и спектральных свойств не может быть реализована ни в традиционных J- и H-агрегатах с одной молекулой в ячейке, ни в случае агрегатов HB- или X-типов. Значимость полученного результата состоит в том, что именно узкая J-полоса является наиболее важным свойством молекулярных агрегатов для их применений в органической и органо/неорганической нанофотонике.

#### 2.4.3. Сравнение теории с экспериментом

Представленный выше теоретический анализ дополнен расчетами спектров поглощения поляризованного света и линейного дихроизма реального упорядоченного нитевидного агрегата. В качестве конкретного объекта был выбран J-агрегат известного цианинового красителя псевдоизоцианина (PIC). Исследованию оптических свойств этого агрегата посвящено большое число работ (см. [78, 79, 183–188] и приведенные там ссылки). Он особенно активно исследовался экспериментально в фотохимии упорядоченных супрамолекулярных систем, но также является широко используемым экситонным материалом в составе гибридных металлоорганических наночастиц (см., например, [34, 36, 62, 92]). В большинстве работ изучалось поглощение света молекулярными агрегатами PIC, ориентированными в растворе или на подложке случайным образом [30, 50, 51, 183–186, 188], и лишь несколько авторов экспериментально исследовали поляризационные явления в образцах с выделенным направлением ориентации [78, 79, 187]. Несмотря на имеющийся массив экспериментальных данных, в литературе отсутствовало их самосогласованное количественное объяснение. Более того, сама геометрическая структура агрегата PIC оставалась неустановленной. Исследователи обсуждали различные возможные варианты, включая одномерную цепочку с одной молекулой в элементарной ячейке [85], структуру типа "елочки" [181], а также трубчатую форму [189]. В результате в разных работах были получены существенно различные значения ключевых параметров агрегата, таких как ширина экситонной зоны

Таблица 2.1: Данные о ширине экситонной зоны,  $W_{\text{ex}}$ , и соответствующей энергии экситонной связи,  $E_c$ , для различных химических модификаций PIS. Жирный шрифт – данные из источника, обычный шрифт – пересчитанные по формуле  $W_{\text{ex}} = 4|E_c|$  величины.

Ссылка	Химическая модификация	Ширина зоны, $W_{\text{ex}}$		Энергия связи, $E_c$	
		meV	cm <sup>-1</sup>	meV	cm <sup>-1</sup>
[183]	PIS	312	2520	-78	-630
[184]	PIS	340	2736	-85	-684
[187]	PIS-Cl	<b>128</b>	<b>1032</b>	-32	-256
[186]	PIS-Cl	<b>356</b>	<b>2871</b>	-89	-718
[188]	PIS-I	144	1172	-36	-293

и энергия экситонной связи (см. Таблицу 2.1).

В диссертации предложена модель J-агрегата PIS-Br в форме линейного (нитевидного) агрегата с двумя молекулами в элементарной ячейке (см. Рис. 2.2), в котором дипольные моменты перехода мономеров,  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$ , отклонены от оси агрегата на полярный угол  $\theta$ , а их проекции на плоскость, перпендикулярную оси агрегата, образуют азимутальный угол  $\varphi$ . Эта гипотеза согласуется с ранее сделанными выводами (см. стр. 41 в [52]) о том, что структура агрегатов PIS является достаточно сложной из-за непланарной структуры молекулы красителя и содержит две молекулы в элементарной ячейке [181].

Разработанная теория позволяет определить вклад экситонных переходов в спектры поглощения поляризованного света, а также установить влияние ориентационных эффектов, связанных с конкретной геометрической структурой элементарной ячейки. Однако количественное объяснение экспериментальных спектров поглощения агрегата PIS-Br требует проведения расчетов вклада не только чисто экситонных, но также и вибронных переходов. Вклад вибронных переходов был рассчитан в рамках развитого в серии статей подхода, результаты которого обобщены в обзоре [53]. Хорошее согласие с экспериментом получено с учетом двух наиболее интенсивных колебательных мод, связанных с несимметричными ( $\hbar\omega_{\text{vib}} = 169$  мэВ) и симметричными ( $\hbar\omega_{\text{vib}} = 202$  мэВ) деформациями фенильного полукольца псевдоизоцианина [190].

На рисунке 2.11 представлены спектры поглощения поляризованного света агрегатами PIS-Br, рассчитанные в рамках разработанной в диссертации экситонной модели в сочетании с имеющимися теоретическими результатами по вибронным переходам [53]. Рисунки 2.11а и 2.11б соответствуют случаям параллельной и перпендикулярной поляризации света относительно оси агрегата. Некоторые результаты расчетов дополнительно приведены в таблице 2.2. Такой комбиниро-

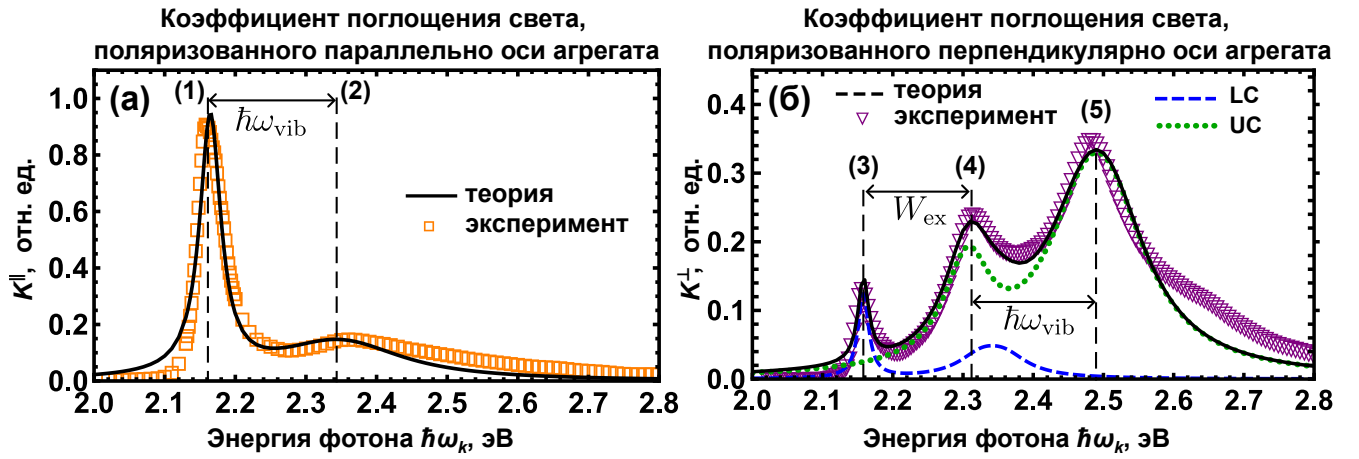


Рис. 2.11: Коэффициент поглощения поляризованного света  $K^\alpha$  агрегатом PIC-Br в зависимости от энергии фотона  $\hbar\omega_k$ . (а) и (б) – спектры поглощения света, поляризованного параллельно ( $\parallel$ ) и перпендикулярно ( $\perp$ ) оси агрегата соответственно. Сплошные кривые – результаты расчетов, маркеры – экспериментальные данные [79]. Синие штриховые и зеленые пунктирные кривые на панели (б) – вклады переходов на дно (LC) и потолок (UC) экситонной зоны, соответственно. Ширина экситонной зоны  $W_{\text{ex}} = 142$  мэВ, колебательный квант  $\hbar\omega_{\text{vib}} = 169$  мэВ. Пики (1), (3) и (4) являются экситонными, (2) и (5) – вибранными.

ванный подход позволил успешно описать все спектральные пики агрегата PIC-Br, отмеченные на рисунке номерами (1)-(5). Рисунок демонстрирует хорошее количественное согласие проведенных в диссертации результатов расчетов с надежными экспериментальными данными [79].

Обсудим природу пиков (1) и (2), которые присутствуют в спектрах поглощения света, поляризованного параллельно оси агрегата,  $K^\parallel$  (см. Рис. 2.11а). Интенсивный пик (1) интерпретируется как экситонная J-полоса, образованная переходами в нижние энергетические состояния зоны. Широкая боковая полоса (2), имеющая значительно более низкую амплитуду в максимуме, обусловлена вибранными переходами. Такая интерпретация согласуется с традиционными представлениями о природе пиков поглощения с подобным спектральным поведением [53].

В спектре поглощения света, поляризованного перпендикулярно оси агрегата,  $K^\perp$ , наблюдаются три пика: (3), (4) и (5) (см. Рис. 2.11б). Положение пика (3) практически совпадает с положением J-полосы (1). В работе [79] было высказано предположение, что J-полоса сформирована двумя близко расположенными пиками: более интенсивным (1) и менее интенсивным (3). В рамках предложенной в диссертации модели пик (3) связан с тем же самым переходом на дно экситонной зоны, который отвечает за формирование пика (1), но проявляется в перпендикулярно поляризованной компоненте благодаря непланарной структуре элементар-

Таблица 2.2: Расчетные данные по спектральным пикам (1)–(5) поляризованного поглощения J-агрегата P1C (см. Рис. 2.11). Приведены положения максимумов пиков, а также отношение максимума данного пика к максимуму J-полосы.

№	Положение максимума			Относительная амплитуда максимума
	$\hbar\omega_{\max}$ , эВ	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda$ , нм	
1	2.164	17454	573	1.00
2	2.338	18859	530	0.15
3	2.147	17401	575	0.15
4	2.312	18647	536	0.26
5	2.492	20099	498	0.33

ной ячейки. Заметим, что предложенная ранее модель планарного НВ-агрегата [181], представляющая собой частный случай рассматриваемых в данной главе агрегатов при  $\varphi = 180^\circ$  (см. Раздел 2.3.2), не может объяснить наличие пика (3). В то же время, разработанная в диссертации модель позволяет не только предсказать наличие пика (3) в дополнение к (1), но и количественно воспроизвести соотношение их амплитуд, которое составляет 6-7 раз.

Обсудим теперь полосы поглощения (4) и (5). В расчетах, приведенных на Рис. 2.11, достигнуто наилучшее согласие с экспериментом [79], когда ширина экситонной зоны составляет  $W_{\text{ex}} = 142$  мэВ (см. Рис. 2.11б). В этом случае пик (4) появляется за счет суперпозиции доминирующего вклада экситонного перехода на потолок зоны (короткая штриховая кривая) и менее интенсивного вклада вибронных переходов, связанных с пиком (3) (длинная штриховая кривая). В такой ситуации пик (5) имеет вибронное происхождение и связан с переходом (4) в состоянии на потолке экситонной зоны. Разработанная в диссертации модель хорошо воспроизводит относительную амплитуду полос поглощения (3), (4) и (5) при значениях полярного и азимутального углов  $\theta = 57^\circ$  и  $\varphi = 154^\circ$ , а также при значении константы диполь-дипольного взаимодействия  $\mathcal{E} = 58$  мэВ. Отметим, что большая величина азимутального угла  $\varphi$  качественно согласуется с моделью P1C в виде НВ-агрегата [181]. Однако такая ”планарная” модель агрегата не описывает пик (3), а введение угла отклонения от планарной геометрии,  $180^\circ - \varphi = 26^\circ$ , дает ему разумное объяснение в рамках разработанной теории.

Результаты расчёта коэффициентов фотопоглощения для двух различных значений ширины экситонной зоны, имеющих в литературе:  $W_{\text{ex}} = 142$  мэВ [187, 188] и  $W_{\text{ex}} = 320$  мэВ [183, 184, 186] (см. таблицу 2.1), вместе с имеющимися экспериментальными данными [79] представлены на рисунке 2.12. Сравнение ре-

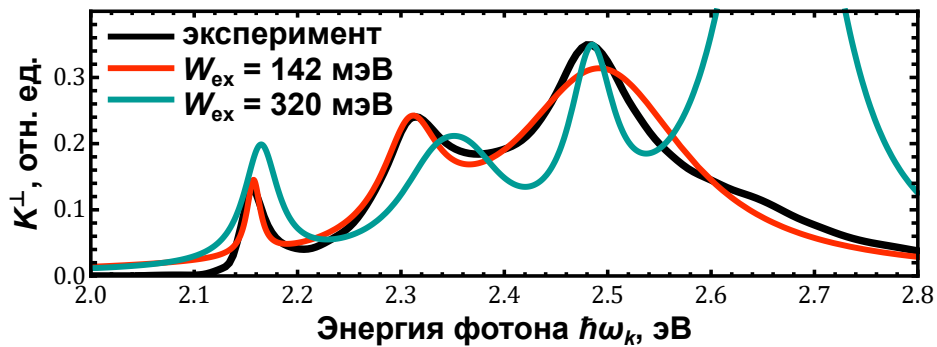


Рис. 2.12: Сравнение результатов расчетов коэффициентов поглощения света,  $K^\perp$ , поляризованного перпендикулярно оси агрегата PIC, в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega_k$ , при  $W_{\text{ex}} = 142 \text{ meV}$  (красная кривая) и  $W_{\text{ex}} = 320 \text{ meV}$  (зеленая кривая) с экспериментом [79] (черная кривая).

результатов подтверждает предложенную в диссертации версию физического происхождения пиков (4) и (5) и оценку ширины экситонной зоны  $W_{\text{ex}} = 142 \text{ мэВ}$ . Действительно, если предположить, что  $W_{\text{ex}} = 320 \text{ мэВ}$ , то пик (5) следовало бы интерпретировать как проявление переходов в состояния на потолке экситонной зоны. Но тогда пик (4) должен быть обусловлен главным образом вкладом вибронных переходов, что требует достаточно большого значения фактора Хуана-Риса, характеризующего силу взаимодействия электронных возбуждений с колебаниями (подробнее см. [53]). В свою очередь, использование большого значения этого фактора, подобранного для наилучшего описания пиков (4) и (5), приводит к возникновению интенсивного вибронного пика при энергиях фотона в окрестности  $\hbar\omega_k = 2.7 \text{ эВ}$  (см. зеленую кривую на Рис. 2.12), который отсутствует в экспериментальном спектре [79] (черная кривая). Это несоответствие указывает на то, что полученная в диссертации оценка ширины зоны является более надежной и обоснованной, чем альтернативное значение  $W_{\text{ex}} = 320 \text{ мэВ}$ . Разработанная теория позволяет провести прямое сравнение двух этих случаев, поскольку она одновременно описывает экситонные переходы на дно и потолок экситонной зоны в коэффициенте поглощения света, поляризованного перпендикулярно оси агрегата.

Разработанная модель позволила дать корректное количественное описание спектров линейного дихроизма,  $LD$ , агрегатов PIC-Vr с использованием формулы (2.50). Соответствующие результаты показаны на Рис. 2.13 в дополнение к спектру поглощения естественно-поляризованного света,  $K_{\text{tot}}^{\text{av}}$ . Видно, что в отличие от более простых агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке, линейный дихроизм исследуемой супрамолекулярной системы изменяет знак при  $\hbar\omega_k = 2.26$

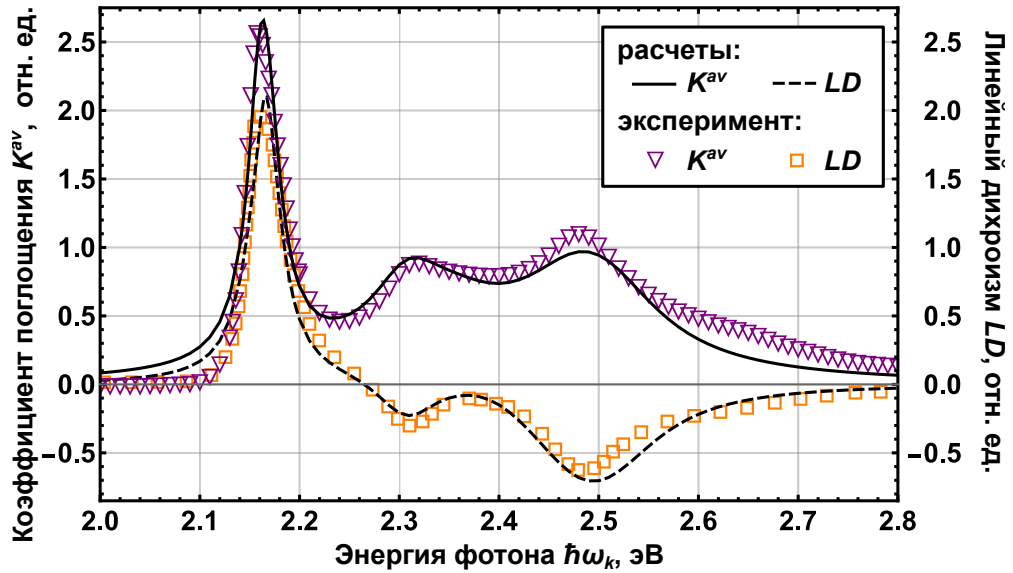


Рис. 2.13: Спектр линейного дихроизма ( $LD$ ) и коэффициент поглощения естественно-поляризованного света ( $K^{av}$ ) агрегатами PIC-Vr с заданной ориентацией оси в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega_k$ . Черные сплошные и штриховые кривые – результаты расчетов в рамках разработанной модели, фиолетовые и оранжевые маркеры – эксперимент [79].

эВ. При энергии фотона  $\hbar\omega_k = 2.165$  эВ молекулярный агрегат PIC-Vr демонстрирует положительный дихроизм, а при  $\hbar\omega_k = 2.31$  эВ и  $\hbar\omega_k = 2.49$  эВ знак дихроизма становится отрицательным. Хорошее согласие результатов проведенных в диссертации расчетов с экспериментальными данными [79] по агрегатам PIC-Vr служит прямым подтверждением корректности разработанной модели описания молекулярных агрегатов с непланарной структурой элементарной ячейки.

## 2.5. Выводы

Разработана теоретическая модель описания спектров поглощения линейно- и естественно-поляризованного света нитевидными упорядоченными агрегатами с двумя произвольно-ориентированными молекулами в элементарной ячейке. Показано, что модель содержит известные ранее результаты для агрегатов J-, H-, HB- и X-типов в качестве частных случаев. Продемонстрированы принципиальные различия в поведении спектров поглощения поляризованного света исследованными агрегатами по сравнению с этими частными случаями.

Для исследованных в диссертации агрегатов при положительных энергиях экситонной связи установлено наличие в спектре поглощения узкой J-полосы, поляризованной перпендикулярно оси агрегата ( $\perp$ ), в дополнение к широкой H-полосе, частично поляризованной параллельно этой оси ( $\parallel$ ).

Для широко используемых в нанопотонике и фотохимии J-агрегатов псевдо-

изоцианина (PIC) впервые дано количественное объяснение экспериментальных спектров поглощения и линейного дихроизма, полученных в диапазоне длин волн от  $\lambda = 440$  нм до 620 нм. Из сопоставления теории с экспериментом определены полярный и азимутальный углы ориентаций молекул в элементарной ячейке,  $\theta = 57^\circ$  и  $\varphi = 154^\circ$ .

Для J-агрегата красителя PIC дано теоретическое объяснение обнаруженного экспериментально [79] превышения в 7 раз коэффициентов поглощения света, поляризованного параллельно оси агрегата, над соответствующими величинами для перпендикулярно поляризованного света в окрестности максимума J-полосы ( $\lambda_J = 573$  нм).

Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в статьях [151, 191].

## Глава 3. Определение эффективности плазмон-экситонной связи в металлоорганических наносферах

В этой главе будут рассмотрены механизмы плазмон-экситонной связи в гибридных наночастицах, состоящих из металлического (плазмонного) ядра и внешней J-агрегатной (экситонной) оболочки красителя. Известно, что характер оптических спектров такого рода металлоорганических наночастиц в значительной мере определяется эффективностью ближнепольной электромагнитной связи между ее ядром и оболочкой. В случае, когда связь является эффективной, результирующие спектры гибридной системы сильно отличаются от простой суперпозиции спектров составляющих ее подсистем, рассмотренных по отдельности. Более того, следует отметить, что те или иные описанные в литературе эффекты плазмон-экситонной связи могут проявляться сходным образом для гибридных систем самого различного состава, формы и размера. Это позволяет единым образом проводить качественное и количественное описание и физическую интерпретацию конкретных особенностей в спектрах разнообразных наночастиц. Поэтому задача нахождения конкретной количественной меры эффективности плазмон-экситонной связи представляет большую фундаментальную и практическую значимость. Соответствующие константы связи представляют собой одни из наиболее важных параметров, характеризующих гибридные плазмон-экситонные наночастицы.

К настоящему моменту разработаны надежные подходы к описанию оптических и спектральных свойств гибридных наночастиц на основе решений уравнений Максвелла. Тем не менее, сами уравнения Максвелла, как и их точные решения для многослойных сфер и сфероидов, не содержат в явном виде констант плазмон-экситонной связи. Нахождение этих констант представляет собой важную самостоятельную задачу, которая, вообще говоря, должна решаться отдельно для каждого конкретного типа гибридных наночастиц.

Как указано в главе 1, обычный способ нахождения констант связи, примененный ко множеству наночастиц типа "ядро-оболочка" (Рис. 3.1а), основан на модели двух связанных осцилляторов. Эта модель является вполне обоснованной для

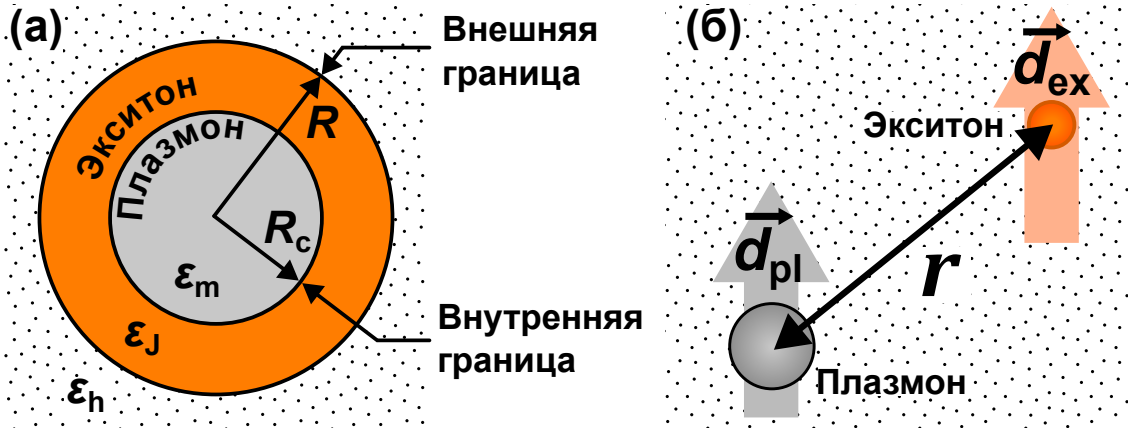


Рис. 3.1: (а) Схематический вид двухслойной плазмон-экситонной наносферы.  $R_c$  и  $R$  – радиусы ядра и внешней оболочки.  $\varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_J$  и  $\varepsilon_h$  – диэлектрические проницаемости металлического ядра, J-агрегатной оболочки и окружающей среды. (б) Система двух точечных диполей  $\vec{d}_{pl}$  и  $\vec{d}_{ex}$ , разделенных расстоянием  $r$ , обладающая аксиальной симметрией.

другого типа частиц, представляющих собой димеры из плазмонной и экситонной частей, обладающих аксиальной симметрией (Рис. 3.1б). Однако она не отражает реальную геометрию частиц ”ядро-оболочка”, и по этой причине во многих случаях не позволяет дать корректного объяснения ряду важных закономерностей в оптических спектрах таких систем. Таким образом, возникла потребность в разработке физически обоснованного подхода к расчету констант связи в указанных плазмон-экситонных наносистемах типа ”ядро-оболочка”. Эта задача решена в данной главе для двухслойных частиц металл/J-агрегат сферической формы в квазистатическом приближении, когда возможно аналитическое рассмотрение и наглядная интерпретация результатов.

### 3.1. Исходные формулы квазистатической модели

Рассмотрим двухслойную сферическую наночастицу, помещенную в среду с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_h$ . Частица состоит из металлического ядра радиусом  $R_c$  и J-агрегатной оболочки с внешним радиусом  $R$  (см. Рис. 3.1а). Объемы ядра  $V_c$ , оболочки  $V_{sh}$ , а также полный объем  $V$  частицы выражаются формулами

$$V_c = \frac{4\pi}{3}R_c^3, \quad V_{sh} = \frac{4\pi}{3}(R^3 - R_c^3), \quad V = V_c + V_{sh}. \quad (3.1)$$

Для concentрических двухслойных наносфер основным подходом к описанию их оптических свойств является обобщенная теория Ми [101, 163]. Разрабатываемый в данной главе подход применим к частицам небольшого размера по сравнению с длиной световой волны,  $R \lesssim \lambda/2\pi$ . Это соответствует квазистатическому приближению, в области применимости которого вклад поглощения света в се-

чение экстинкции,  $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}}$ , значительно превышает вклад рассеяния,  $\sigma_{\text{abs}} \gg \sigma_{\text{scat}}$ . Эффективное сечение экстинкции описывается при этом известной формулой [101]

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = \frac{4\pi\omega\sqrt{\varepsilon_{\text{h}}}}{c} \text{Im}\{\alpha(\omega)\}, \quad (3.2)$$

где  $\omega = 2\pi c/\lambda$  – частота света,  $c$  – скорость света в вакууме,  $\alpha(\omega)$  – динамическая поляризуемость гибридной частицы, которая в случае двухслойной частицы сферической формы вычисляется по формуле (1.22). В указанную формулу (1.22), в свою очередь, входят радиусы ядра и гибридной частицы в целом,  $R_{\text{c}}$  и  $R$ , а также диэлектрические проницаемости ядра, оболочки, и окружающей частицу среды ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  и  $\varepsilon_{\text{h}}$ ). В качестве диэлектрической проницаемости ядра,  $\varepsilon_1$ , здесь используется диэлектрическая функция металла,  $\varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{m}}(\omega)$ , в которой учитывается размерный эффект Крейбига рассеяния электронов на границе металла (см. Раздел 1.2.1). Диэлектрическая проницаемость оболочки,  $\varepsilon_2$ , описывается с помощью локальной изотропной функции с одним контуром Лоренца:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{J}}(\omega) = \varepsilon_{\text{J}}^{\infty} + \frac{f_{\text{J}}\omega_{\text{J}}^2}{\omega_{\text{J}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{J}}\omega}, \quad (3.3)$$

где  $\omega_{\text{J}}$  – центральная частота J-полосы красителя,  $\gamma_{\text{J}}$  – её полная ширина по полувысоте (FWHM),  $\varepsilon_{\text{J}}^{\infty}$  – диэлектрическая проницаемость вдали от J-полосы, а безразмерная величина  $f_{\text{J}}$  – эффективная сила осциллятора перехода в J-полосе.

Обратим внимание, что диэлектрическая проницаемость металла,  $\varepsilon_{\text{m}}$ , не содержит в себе характеристики плазмонного резонанса, которые в значительной мере определяются геометрической формой частицы. Поэтому в данной главе при исследовании механизмов плазмон-экситонной связи будет использоваться поляризуемость единицы объема ядра,  $\tilde{\alpha}_{\text{m}}$ , которая взаимно-однозначным образом связана с  $\varepsilon_{\text{m}}$  посредством формулы (1.21). Для частицы сферической формы выражение (1.21) может быть представлено в виде

$$\tilde{\alpha}_{\text{m}}(\omega) = \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty} + \tilde{\alpha}_{\text{pl}}(\omega), \quad \tilde{\alpha}_{\text{pl}}(\omega) = \frac{\tilde{f}_{\text{pl}}\omega_{\text{pl}}^2}{\omega_{\text{pl}}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\text{pl}}}. \quad (3.4)$$

Первый член формулы (3.4),  $\tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}$ , слабо зависит от частоты света и играет роль фоновой поляризуемости, а второй член,  $\tilde{\alpha}_{\text{pl}}$ , отвечает за вклад дипольного плазмонного резонанса с частотой  $\omega_{\text{pl}}$  и шириной по полувысоте  $\gamma_{\text{pl}}$ . Безразмерная величина  $\tilde{f}_{\text{pl}}$  в формуле (3.4) – эффективная сила осциллятора плазмона.

Аналитические выражения для  $\tilde{f}_{\text{pl}}$ ,  $\omega_{\text{pl}}$  и  $\gamma_{\text{pl}}$  можно получить лишь в простейших случаях, например, при использовании модифицированной модели Друде

(1.9). Тогда частота дипольного плазмонного резонанса определяется формулой Фрёлиха,  $\omega_{\text{pl}} = \omega_{\text{Fr}}$  (1.13), а ширина – коэффициентом затухания электронов с учетом размерного эффекта,  $\gamma_{\text{pl}} = \gamma_e$  (1.11). Введенные в формуле (3.4) эффективная сила осциллятора  $\tilde{f}_{\text{pl}}$  плазмонного ядра частицы и фоновая часть его поляризуемости  $\alpha_{\text{m}}^{\infty}$  определяются в этом случае следующим образом:

$$\tilde{f}_{\text{pl}} = \frac{3}{4\pi} \frac{3\varepsilon_{\text{h}}}{\varepsilon_{\text{m}}^{\infty} + 2\varepsilon_{\text{h}}}, \quad \alpha_{\text{m}}^{\infty} = \frac{3V_{\text{c}}}{4\pi} \frac{\varepsilon_{\text{m}}^{\infty} - \varepsilon_{\text{h}}}{\varepsilon_{\text{m}}^{\infty} + 2\varepsilon_{\text{h}}}. \quad (3.5)$$

Здесь  $\varepsilon_{\text{m}}^{\infty}$  – независимое от частоты слагаемое в модифицированной формуле Друде (1.9). Подчеркнем, что в имеющихся работах по оптике наночастиц разными авторами использовались различные определения сил осцилляторов для металлических систем. Так, например, в статьях [192, 193] силой осциллятора называется безразмерный коэффициент перед лоренцевским членом в диэлектрической функции металла. С другой стороны, в работе [152] эта величина вводилась как весовой фактор,  $f$ , при выражении для поляризуемости одиночного классического осциллятора

$$\alpha_{\text{cl}}(\omega) = \frac{e^2}{m} \left( \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma_0\omega} \right), \quad (3.6)$$

так что поляризуемость частицы при этом равна  $\alpha(\omega) = f\alpha_{\text{cl}}(\omega)$ . Эта известная формула для  $\alpha(\omega)$  непосредственно следует из классического уравнения движения для вынужденных колебаний ангармонического осциллятора на частоте  $\omega$  в поле внешней монохроматической электромагнитной волны. В диссертации отдается предпочтение определению эффективной силы осциллятора плазмона через формулы (3.4) и (3.5), поскольку в таком случае величина  $\tilde{f}_{\text{pl}}$  характеризует единицу объема металла и позволяет в явном виде разделить влияние выбора материала и объема ядра при анализе механизмов плазмон-экситонной связи. Во избежание путаницы в Приложении отдельно приведен список используемых в этой главе обозначений для параметров плазмонной подсистемы (см. таблицу П.1).

## 3.2. Экситонные моды J-агрегатной оболочки

### 3.2.1. Оптические свойства экситонной оболочки

Исследуем теперь отдельно возможные конфигурации электромагнитного поля в экситонной подсистеме гибридной частицы – шаровом слое с внутренним радиусом  $R_{\text{c}}$  и внешним радиусом  $R$ . Ниже будет показано, что в такой геометрической конфигурации J-агрегат с одним резонансом в диэлектрической функции, в силу присутствия внутренней и внешней границ раздела оболочки, поддерживает две экситонные моды с различными собственными частотами,  $\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\omega_{\text{ex}}^-$ .

Аналогично поляризуемости единицы объема металла, поляризуемость единицы объема молекулярного J-агрегата может быть записана в виде

$$\tilde{\alpha}_J(\omega) = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_J(\omega) - \varepsilon_h}{\varepsilon_J(\omega) + 2\varepsilon_h}, \quad \varepsilon_J(\omega) = \frac{3 + 8\pi\tilde{\alpha}_J(\omega)}{3 - 4\pi\tilde{\alpha}_J(\omega)} \varepsilon_h. \quad (3.7)$$

где  $\varepsilon_J(\omega)$  и  $\varepsilon_h$  – диэлектрические проницаемости J-агрегата и окружающей среды. Обратим внимание, что определенная таким образом величина  $\tilde{\alpha}_J$  содержит мнимую часть, связанную с затуханием экситонов. Поэтому знаменатель выражения для  $\varepsilon_J(\omega)$  в формуле (3.7) не обращается в нуль ни при каком значении частоты света. На частотах вдали от J-полосы красителя, согласно выражению (3.7) и формуле (3.3) для диэлектрической проницаемости, поляризуемость единицы объема становится равной

$$\tilde{\alpha}_J^\infty = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_J^\infty - \varepsilon_h}{\varepsilon_J^\infty + 2\varepsilon_h}. \quad (3.8)$$

Величину  $\tilde{\alpha}_J^\infty$  далее в тексте будем называть фоновой поляризуемостью единицы объема J-агрегатного материала.

Обсудим математическое обстоятельство, которое будет использоваться в дальнейшем анализе: дробно-линейное преобразование

$$\mathcal{R}(f(\omega)) = \frac{af(\omega) + b}{cf(\omega) + d} \quad (3.9)$$

с вещественными коэффициентами  $a, b, c, d$  переводит контур Лоренца в другой контур Лоренца с такой же шириной

$$L(\omega) = L_0 + \frac{f\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad \mathcal{R}(L(\omega)) = L'(\omega) = L'_0 + \frac{f'\omega'_0{}^2}{\omega'_0{}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (3.10)$$

Преобразованные параметры нового контура Лоренца  $L'(\omega)$  имеют вид

$$L'_0 = \frac{aL_0 + b}{cL_0 + d}, \quad f' = f \frac{ad - bc}{(d + cL_0)(d + cL_0 + cf)}, \quad \omega'_0 = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{cf}{cL_0 + d}} \quad (3.11)$$

Справедливость формул (3.11) легко проверить их прямой подстановкой в (3.10).

Обратим внимание, что связь между диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_J(\omega)$  и поляризуемостью  $\tilde{\alpha}_J(\omega)$  единицы объема дается дробно-линейным преобразованием (3.7). Поэтому  $\tilde{\alpha}_J(\omega)$  тоже содержит один экситонный резонанс с перенормированной согласно (3.10) и (3.11) частотой  $\omega'_J$  и силой осциллятора  $\tilde{f}_J \equiv f'_J$ :

$$\omega'_J = \omega_J \sqrt{1 + \frac{f_J}{\varepsilon_J^\infty + 2\varepsilon_h}}, \quad \tilde{f}_J \equiv f'_J = f_J \left[ \frac{9\varepsilon_h}{4\pi(\varepsilon_J^\infty + 2\varepsilon_h)(\varepsilon_J^\infty + f_J + 2\varepsilon_h)} \right]. \quad (3.12)$$

Величины  $f_J$  и  $\tilde{f}_J$  не просто отличаются нормировочным коэффициентом, а имеют различный физический смысл. Величина  $f_J$  является эффективной силой осциллятора, традиционно используемой для описания диэлектрической функции изотропного J-агрегата (см. формулу (3.3)). В отличие от этого,  $\tilde{f}_J$  относится к поляризуемости единицы объема J-агрегата (см. формулу (3.7)), хотя и характеризует эффективную силу осциллятора того же самого перехода в J-полосе красителя. Для всех физически допустимых значений параметров ( $f_J > 0$ ,  $\varepsilon_h \geq 1$ ,  $\varepsilon_J^\infty \geq 1$ ) множитель в правой части формулы (3.12) не превышает  $1/8$ , то есть  $\tilde{f}_J \leq f_J/8$ . К этому следует добавить, что эффективная сила осциллятора  $f_J$  пропорциональна концентрации молекул (см., например, [194]), поэтому диапазон ее значений не ограничен сверху единицей.

Отметим также, что различие между резонансными частотами  $\omega_J$  и  $\omega'_J$ , входящими в выражения (3.3) и (3.7) для диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_J$  и поляризуемости  $\tilde{\alpha}_J$  единицы объема соответственно, является отражением известного факта из классической теории дисперсии (подробнее см. параграф 2.3 в [195]). Это связано с различным учетом влияния локального поля на  $\varepsilon_J$  и  $\tilde{\alpha}_J$ . Во избежание путаницы в Приложении отдельно приведен список используемых в этой главе обозначений для параметров экситонной подсистемы (см. таблицу П.2).

Для анализа свойств экситонных мод J-агрегатной оболочки рассмотрим ситуацию, когда она заполнена веществом с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_h$ , такой же, как и у окружающей среды. Получим выражение для дипольной поляризуемости такого рода гипотетической частицы на основе общей формулы (1.22), в которую подставим в качестве диэлектрических проницаемостей ядра и оболочки  $\varepsilon_1 = \varepsilon_h$  и  $\varepsilon_2 = \varepsilon_J(\omega)$  соответственно. Для поляризуемости оболочки это дает

$$\alpha_{sh} = \frac{(R^3 - R_c^3)(\varepsilon_J - \varepsilon_h)(2\varepsilon_J + \varepsilon_h)}{2(\varepsilon_J - \varepsilon_h)^2(1 - \frac{R_c^3}{R^3}) + 9\varepsilon_J\varepsilon_h}. \quad (3.13)$$

Далее выразим  $\varepsilon_J$  через  $\tilde{\alpha}_J$  с помощью формулы (3.7), а также перейдем к объемам с помощью формул (3.1). Это приводит выражение (3.13) к виду

$$\alpha_{sh} = V_{sh}\tilde{\alpha}_{sh}, \quad \tilde{\alpha}_{sh} = \frac{\tilde{\alpha}_J(1 + \frac{4\pi}{3}\tilde{\alpha}_J)}{1 + \frac{4\pi}{3}\tilde{\alpha}_J - \frac{32\pi^2}{9}\frac{V_c}{V}\tilde{\alpha}_J^2}. \quad (3.14)$$

Здесь  $\tilde{\alpha}_{sh} = \alpha_{sh}/V_{sh}$  – поляризуемость оболочки, отнесенная к единице её объема. Несмотря на то, что выражения (3.13) и (3.14) относятся к одной и той же поляризуемости  $\alpha_{sh}$ , дальнейший анализ (3.14) оказывается значительно более удобным благодаря конкретной форме коэффициентов в числителе и в знаменателе.

Представим  $\tilde{\alpha}_{\text{sh}}$  в виде суммы двух слагаемых

$$\tilde{\alpha}_{\text{sh}} = \frac{(4\frac{V_c}{V} - S_-) \tilde{\alpha}_J}{S_0(S_- + \frac{16\pi}{3}\frac{V_c}{V}\tilde{\alpha}_J)} + \frac{(4\frac{V_c}{V} + S_+) \tilde{\alpha}_J}{S_0(S_+ - \frac{16\pi}{3}\frac{V_c}{V}\tilde{\alpha}_J)}, \quad (3.15)$$

$$S_+ = S_0 + 1, \quad S_- = S_0 - 1, \quad S_0 = \sqrt{1 + 8\frac{V_c}{V}}, \quad (3.16)$$

каждый из которых выражен через дипольную поляризуемость единицы объема J-агрегата,  $\tilde{\alpha}_J = \tilde{\alpha}_J(\omega)$  (3.7). Выражение (3.15) является справедливым независимо от конкретного вида частотной зависимости  $\tilde{\alpha}_J(\omega)$ . Из взаимно-однозначного соответствия (3.7) между  $\varepsilon_J$  и  $\tilde{\alpha}_J$  следует, что это выражение справедливо для любой диэлектрической функции,  $\varepsilon_J(\omega)$ , J-агрегата. Заметим, что в предельном случае, когда объем полости внутри оболочки устремляется к нулю,  $V_c \rightarrow 0$ , первое слагаемое в формуле (3.7) стремится к нулю, а второе — к  $\tilde{\alpha}_J$ .

Используем далее для  $\varepsilon_J(\omega)$  стандартное выражение (3.3), применимое для случая изотропной J-агрегатной оболочки красителя. В таком случае  $\tilde{\alpha}_J(\omega)$  есть контур Лоренца, а два слагаемых в формуле (3.15) представляют собой его дробно-линейные преобразования вида (3.10). Тогда, после использования выражений (3.10) и (3.11) для преобразования каждого из двух слагаемых в формуле (3.15), поляризуемость экситонной оболочки принимает вид суммы, содержащей постоянную составляющую и два резонансных члена:

$$\tilde{\alpha}_{\text{sh}}(\omega) = \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty + \tilde{\alpha}_{\text{ex}}^+(\omega) + \tilde{\alpha}_{\text{ex}}^-(\omega), \quad (3.17)$$

$$\tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty = \frac{\tilde{\alpha}_J^\infty (1 + \frac{4\pi}{3}\tilde{\alpha}_J^\infty)}{1 + \frac{4\pi}{3}\tilde{\alpha}_J^\infty - \frac{32\pi^2}{9}\frac{V_c}{V}(\tilde{\alpha}_J^\infty)^2}, \quad \tilde{\alpha}_{\text{ex}}^\pm(\omega) = \frac{\tilde{f}_{\text{ex}}^\pm(\omega_{\text{ex}}^\pm)^2}{(\omega_{\text{ex}}^\pm)^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{ex}}\omega}. \quad (3.18)$$

Здесь  $\tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty$  — частотно-независимая составляющая поляризуемости единицы объема оболочки,  $\tilde{\alpha}_{\text{ex}}^+$  и  $\tilde{\alpha}_{\text{ex}}^-$  — вклады, соответствующие верхней и нижней резонансным частотам,  $\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\omega_{\text{ex}}^-$ . Появление в формуле (3.17) этих двух резонансных вкладов отражает факт расщепления J-агрегатного спектрального пика на два экситонных пика с максимумами при  $\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\omega_{\text{ex}}^-$ . Это расщепление возникает из-за наличия внутренней и внешней границ органической оболочки красителя, покрывающей ядро частицы. Ширины обоих резонансов оказываются одинаковыми и равны ширине J-полосы,  $\gamma_{\text{ex}} = \gamma_J$ . Величины  $\tilde{f}_{\text{ex}}^+$  и  $\tilde{f}_{\text{ex}}^-$  являются силами осцилляторов экситонных резонансов, характеризующими их вклад в поляризуемость единицы объема J-агрегатной оболочки.

Аналитические выражения для  $\omega_{\text{ex}}^\pm$  и  $\tilde{f}_{\text{ex}}^\pm$  получаются в результате громоздких алгебраических преобразований выражений (3.15) и (3.18) с использованием (3.7).

Соответствующие выражения выглядят следующим образом

$$\omega_{\text{ex}}^{\pm} = \omega_{\text{J}} \left[ 1 + \frac{f_{\text{J}} (4V_{\text{c}} \pm VS_{\mp})}{4V_{\text{c}} (\varepsilon_{\text{J}}^{\infty} - \varepsilon_{\text{h}}) \pm VS_{\mp} (\varepsilon_{\text{J}}^{\infty} + 2\varepsilon_{\text{h}})} \right]^{1/2}, \quad (3.19)$$

$$\tilde{f}_{\text{ex}}^{\pm} = \frac{\tilde{f}_{\text{J}} S_{\mp} (4\frac{V_{\text{c}}}{V} \mp S_{\mp})}{S_0 (S_{\mp} \pm \frac{16\pi}{3} \frac{V_{\text{c}}}{V} \tilde{\alpha}_{\text{J}}^{\infty}) (S_{\mp} \pm \frac{16\pi}{3} \frac{V_{\text{c}}}{V} (\tilde{f}_{\text{J}} + \tilde{\alpha}_{\text{J}}^{\infty}))}. \quad (3.20)$$

В формулах (3.19) и (3.20) для  $\omega_{\text{ex}}^{+}$  и  $\tilde{f}_{\text{ex}}^{+}$  следует выбирать верхний знак, а для  $\omega_{\text{ex}}^{-}$  и  $\tilde{f}_{\text{ex}}^{-}$  – нижний знак. Безразмерные величины  $S_{\pm}$ ,  $\tilde{\alpha}_{\text{J}}^{\infty}$  и  $\tilde{f}_{\text{J}}$  определены формулами (3.16) и (3.12), так что  $\omega_{\text{ex}}^{\pm}$  и  $\tilde{f}_{\text{ex}}^{\pm}$  выражены в конечном итоге через исходные параметры диэлектрической проницаемости J-агрегата и отношение объема ядра к полному объему частицы,  $V_{\text{c}}/V$ .

Расщепление J-полосы на два экситонных резонанса оболочки продемонстрировано на Рис. 3.2, где приведены зависимости от длины световой волны,  $\lambda$ , мнимой части поляризуемости оболочки,  $\text{Im}\{\alpha_{\text{sh}}\}$ , заполненной веществом с диэлектрической проницаемостью окружающей среды,  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{h}}$ . Расчеты проводились при значениях параметров диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon_{\text{J}}$  (3.3), характерных для агрегатов цианиновых красителей:  $\hbar\omega_{\text{J}} = 2.0$  эВ,  $\hbar\gamma_{\text{J}} = 0.04$  эВ,  $\varepsilon_{\text{J}}^{\infty} = 1.8$ . Эффективная сила осциллятора перехода,  $f_{\text{J}}$ , варьировалась при этом в диапазоне от 0.1 до 0.55. Сравнение результатов показывает, что расщепление резонансов оболочки существенно увеличивается с ростом  $f_{\text{J}}$ . Уже для значения  $f_{\text{J}} = 0.25$  (зеленая штрихпунктирная кривая) величина этого расщепления составляет,  $\lambda_{\text{ex}}^{-} - \lambda_{\text{ex}}^{+} = 26$  нм, что значительно превосходит ширины экситонных пиков ( $\hbar\gamma_{\text{ex}} = \hbar\gamma_{\text{J}} = 40$  мэВ или  $\Delta\lambda_{\text{J}} = 12$  нм). Для больших значений  $f_{\text{J}}$  этот эффект становится еще более значимым:  $\lambda_{\text{ex}}^{-} - \lambda_{\text{ex}}^{+} = 40$  нм при  $f_{\text{J}} = 0.4$  (синяя пунктирная кривая) и  $\lambda_{\text{ex}}^{-} - \lambda_{\text{ex}}^{+} = 52$  нм при  $f_{\text{J}} = 0.55$  (красная штриховая кривая).

Исследуем более подробно зависимости собственных частот,  $\omega_{\text{ex}}^{+}$  и  $\omega_{\text{ex}}^{-}$ , экситонных мод и соответствующих сил осцилляторов переходов,  $\tilde{f}_{\text{ex}}^{+}$  и  $\tilde{f}_{\text{ex}}^{-}$ , от геометрического параметра оболочки: отношения ее внутреннего радиуса к внешнему,  $R_{\text{c}}/R$ . Заметим, что в рамках применимости квазистатического приближения указанные величины не зависят ни от ширины J-полосы,  $\gamma_{\text{J}}$ , ни от полного радиуса частицы  $R$  при фиксированном отношении  $R_{\text{c}}/R$ . Наши расчеты выполнены для трех значений силы осциллятора перехода в J-полосе:  $f_{\text{J}} = 0.1$  (сплошные кривые),  $f_{\text{J}} = 0.2$  (штриховые кривые) и  $f_{\text{J}} = 0.3$  (пунктирные кривые). Значения диэлектрических проницаемостей выбраны равными  $\varepsilon_{\text{J}}^{\infty} = 2$  и  $\varepsilon_{\text{h}} = 1.77$ . На Рис. 3.3а приведены результаты наших расчетов относительных сдвигов частот,  $(\omega_{\text{ex}}^{\pm} - \omega_{\text{J}})/\omega_{\text{J}}$ , от центральной частоты J-полосы красителя,  $\omega_{\text{J}}$ . Как следует из формул (3.19), этот

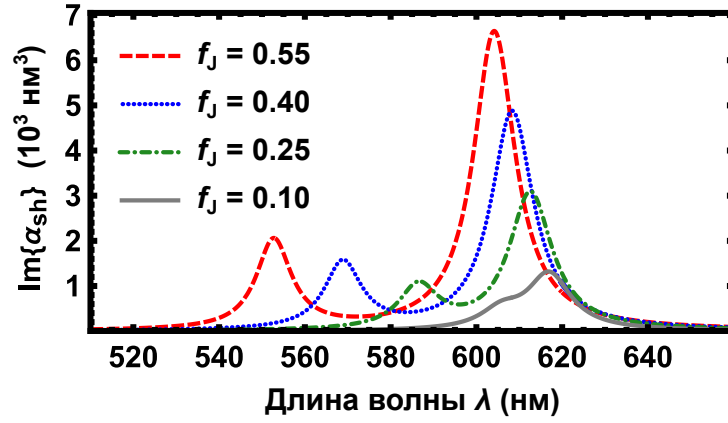


Рис. 3.2: Мнимая часть поляризуемости,  $\text{Im}\{\alpha_{\text{sh}}\}$ , сферической J-агрегатной оболочки в зависимости от длины волны света,  $\lambda$ , в вакууме. Оболочка помещена в воду и заполнена водой внутри,  $\varepsilon_{\text{h}} = 1.77$ . Серая сплошная, зеленая и синяя штрихпунктирная и красная штриховая кривые соответствуют результатам, полученным при значениях силы осциллятора J-полосы  $f_{\text{J}} = 0.10, 0.25, 0.40$  и  $0.55$ . Расчеты выполнены при  $R_{\text{c}} = 10$  нм,  $R = 14$  нм,  $\hbar\omega_{\text{J}} = 2.0$  эВ,  $\hbar\gamma_{\text{J}} = 0.04$  эВ,  $\varepsilon_{\text{J}}^{\infty} = 1.8$ .

относительный сдвиг не зависит от значения  $\omega_{\text{J}}$ , и поэтому представленные на рисунке результаты носят достаточно универсальный характер.

Для всех рассмотренных здесь случаев как  $\omega_{\text{ex}}^+$ , так и  $\omega_{\text{ex}}^-$  сдвинуты в сторону более высоких частот относительно центральной частоты,  $\omega_{\text{J}}$ , J-полосы агрегата в растворе, входящей в формулу (3.3). Из рисунка следует, что в случае тонких оболочек, когда  $R_{\text{c}}/R \rightarrow 1$ , положение нижнего экситонного резонанса,  $\omega_{\text{ex}}^-$  (красные кривые), асимптотически приближается к положению J-полосы, т.е. величина его сдвига уменьшается с ростом отношения  $R_{\text{c}}/R$ . Сдвиг же верхнего экситонного резонанса,  $\omega_{\text{ex}}^+$  (синие кривые), наоборот, увеличивается с ростом  $R_{\text{c}}/R$  от 0 до 1, причем предельная величина этого сдвига при  $R_{\text{c}}/R \rightarrow 1$  оказывается примерно пропорциональна  $f_{\text{J}}$ . Что касается предела  $R_{\text{c}}/R \rightarrow 0$ , то сила осциллятора верхнего экситонного резонанса стремится к нулю, а частота и сила осциллятора нижнего экситонного резонанса стремятся к соответствующим значениям для поляризуемости единицы объема J-агрегатного материала,  $\omega_{\text{ex}}^- \rightarrow \omega'_{\text{J}}$ ,  $\tilde{f}_{\text{ex}}^- \rightarrow \tilde{f}_{\text{J}}$  (см. формулу (3.12)).

Поскольку молекулярные J-агрегаты являются материалами с высокими значениями силы осциллятора перехода, то эффект расщепления экситонных мод играет особенно заметную роль для наночастиц металл/J-агрегат. Это оказывает сильное влияние на характер электромагнитной связи экситонов с дипольным плазмон-поляритоном в таких системах.

В дополнение к этому на Рис. 3.3б представлены результаты расчетов сил ос-

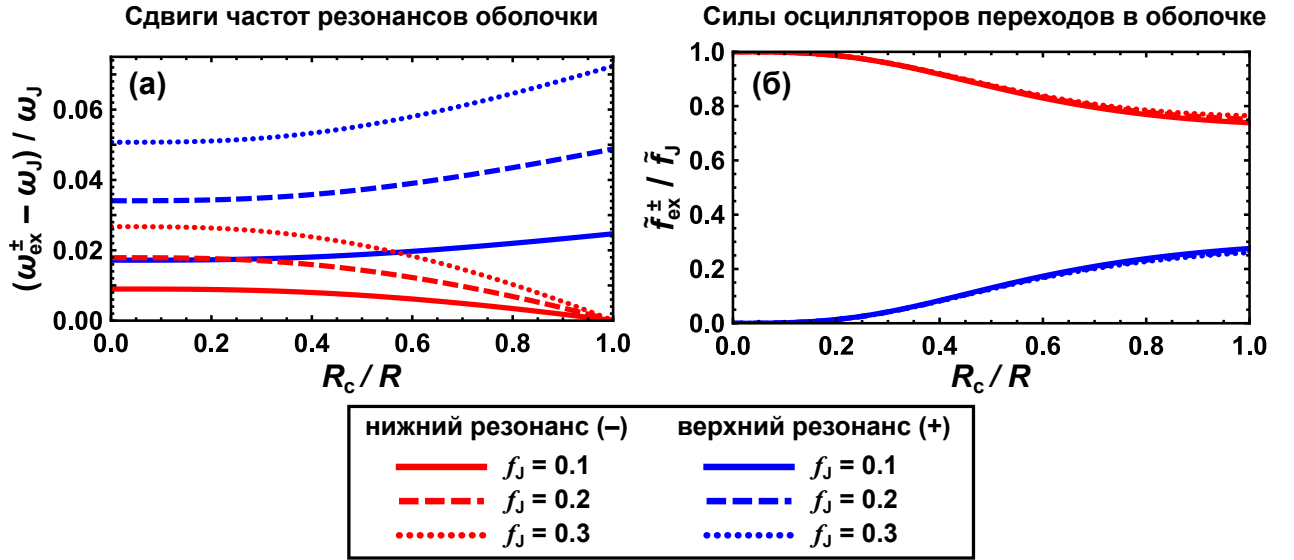


Рис. 3.3: Зависимости параметров экситонных мод J-агрегатной оболочки, заполненной веществом с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_h = 1.77$  окружающей среды, от отношения ее внутреннего радиуса ко внешнему,  $R_c/R$ . (а) Относительные сдвиги частот нижнего и верхнего резонансов от положения центра J-полосы,  $(\omega_{\text{ex}}^+ - \omega_J)/\omega_J$  (синие кривые) и  $(\omega_{\text{ex}}^- - \omega_J)/\omega_J$  (красные кривые). (б) Величины сил осцилляторов экситонных резонансов оболочки по отношению к силе осциллятора (3.12) поляризуемости единицы объема молекулярного J-агрегата,  $\tilde{f}_{\text{ex}}^+/\tilde{f}_J$  (синие кривые) и  $\tilde{f}_{\text{ex}}^-/\tilde{f}_J$  (красные кривые) (см. формулу (3.20)). Сплошные, штриховые и пунктирные кривые получены при различных значениях эффективной силы осциллятора перехода в диэлектрической функции (3.3) J-агрегата,  $f_J$ :  $f_J = 0.1, 0.2$  и  $0.3$ , соответственно.

цилляторов,  $\tilde{f}_{\text{ex}}^+$  и  $\tilde{f}_{\text{ex}}^-$ , нормированных на силу осциллятора перехода  $\tilde{f}_J$  в поляризуемости единицы объема J-агрегата. Обращает на себя внимание тот факт, что отношения  $\tilde{f}_{\text{ex}}^+/\tilde{f}_J$  и  $\tilde{f}_{\text{ex}}^-/\tilde{f}_J$  практически не зависят от величины  $f_J$ , которая может сильно различаться для различных красителей. Другой заметной особенностью, показанной на Рис. 3.3б, является радикальное различие в поведении сил осцилляторов верхнего,  $\tilde{f}_{\text{ex}}^+$ , и нижнего,  $\tilde{f}_{\text{ex}}^-$ , экситонных резонансов в зависимости от отношения внутреннего и внешнего радиусов оболочки,  $R_c/R$ . Величина  $\tilde{f}_{\text{ex}}^-$ , характеризующая резонанс на частоте  $\omega_{\text{ex}}^-$ , достигает максимума, равного  $\tilde{f}_J$ , в пределе  $R_c/R \rightarrow 0$ , и плавно уменьшается до конечной величины при увеличении  $R_c/R$  до единицы. Напротив, величина  $\tilde{f}_{\text{ex}}^+$  равна нулю в пределе  $R_c/R \rightarrow 0$  и монотонно возрастает до конечного значения при увеличении  $R_c/R$  до единицы. Отметим также, что  $\tilde{f}_{\text{ex}}^-$  оказывается больше  $\tilde{f}_{\text{ex}}^+$  при всех значениях геометрического отношения внутреннего и внешнего радиусов оболочки,  $R_c/R$ .

Теперь продемонстрируем, как полученные результаты зависят от значения  $\epsilon_J^\infty$  диэлектрической проницаемости экситонного материала вдали от J-полосы. Для этого на Рис. 3.4 показаны результаты расчетов, проведенных аналогично Рис.

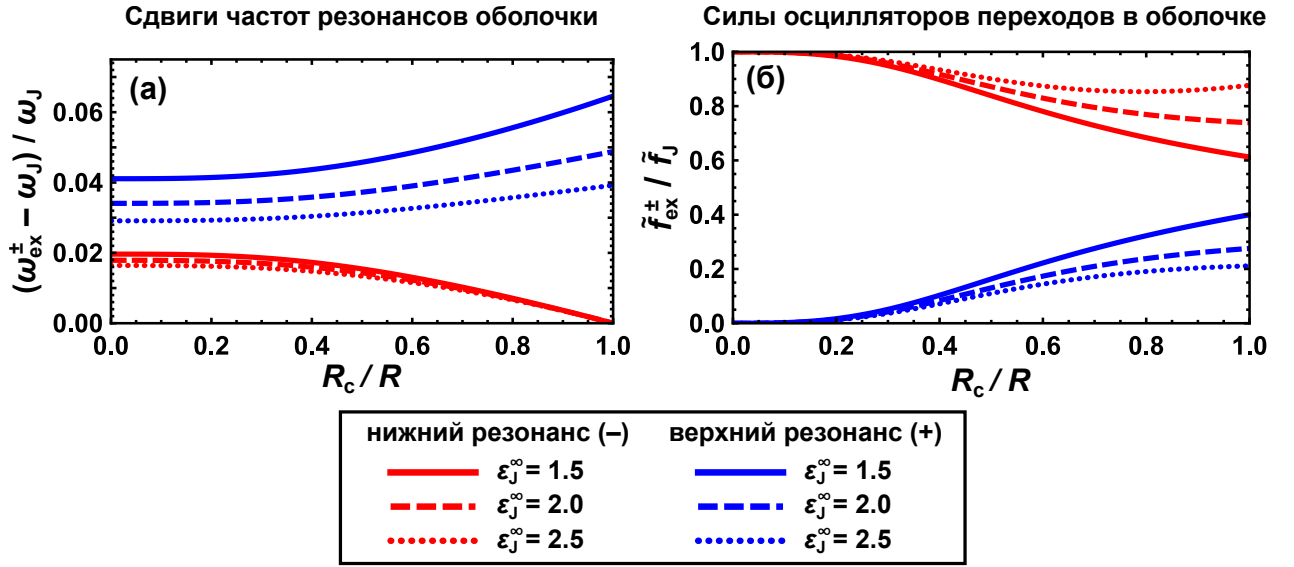


Рис. 3.4: То же, что и на Рис. 3.3, но при одинаковом значении  $f_J = 0.1$  и различных величинах диэлектрической проницаемости молекулярного агрегата вдали от J-полосы:  $\varepsilon_J^{\infty} = 1.5$  (сплошные кривые),  $\varepsilon_J^{\infty} = 2.0$  (штриховые кривые),  $\varepsilon_J^{\infty} = 2.5$  (пунктирные кривые).

3.3, но при фиксированном значении  $f_J = 0.1$  и трех различных значениях  $\varepsilon_J^{\infty}$ :  $\varepsilon_J^{\infty} = 1.5$  (сплошные кривые),  $\varepsilon_J^{\infty} = 2.0$  (штриховые кривые) и  $\varepsilon_J^{\infty} = 2.5$  (пунктирные кривые). Можно видеть, что для всех показанных на этом рисунке случаев качественный характер зависимостей  $\omega_{\text{ex}}^{\pm}$  и  $f_{\text{ex}}^{\pm}$  от отношения  $R_c/R$  остается таким же, как и на Рис. 3.3. При этом обнаруживаются и новые важные закономерности. Так, увеличение  $\varepsilon_J^{\infty}$  от 1.5 до 2.5 оказывает слабое влияние на положение нижнего резонанса оболочки,  $\omega_{\text{ex}}^{-}$ , но заметно сдвигает верхний резонанс в сторону более высоких частот. Опираясь на типичные для цианиновых красителей значения  $\hbar\omega_J \approx 2 - 3$  эВ, можно оценить порядок этого влияния в пределе тонкой оболочки ( $R_c/R \approx 1$ ):  $\hbar\omega_{\text{ex}}^{+} - \hbar\omega_J \approx 80 - 120$  мэВ для  $\varepsilon_J^{\infty} = 1.5$  и  $\hbar\omega_{\text{ex}}^{+} - \hbar\omega_J \approx 130 - 200$  мэВ для  $\varepsilon_J^{\infty} = 2.5$ . Результаты расчетов для параметров, соответствующих J-агрегатам красителей Thia(Ph), TDVC, TCPP и PIC, приведены в Таб. 3.1. Полученные оценки свидетельствуют о значимости корректного учета эффекта расщепления экситонных резонансов J-агрегатной оболочки в исследуемых системах.

Отдельно остановимся на поведении сил осцилляторов, показанном на Рис. 3.4б. Видно, что увеличение  $\varepsilon_J^{\infty}$  приводит к снижению относительной силы осциллятора верхнего резонанса,  $\tilde{f}_{\text{ex}}^{+}/\tilde{f}_J$ , по сравнению со значениями, полученными при меньших  $\varepsilon_J^{\infty}$ . Напротив, относительная сила осциллятора нижнего резонанса,  $\tilde{f}_{\text{ex}}^{-}/\tilde{f}_J$ , возрастает с ростом  $\varepsilon_J^{\infty}$ . Следует отметить, что именно в случае тонких оболочек, когда  $R_c \approx R$ , два экситонных резонанса оболочки обладают наиболее близкими значениями сил осцилляторов:  $\tilde{f}_{\text{ex}}^{-}/\tilde{f}_{\text{ex}}^{+} = 4.2, 2.7$  и  $1.5$  при  $\varepsilon_J^{\infty} = 1.5, 2.0$  и

Таблица 3.1: Значения собственных частот,  $\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\omega_{\text{ex}}^-$ , резонансов оболочки, заполненной внутри и снаружи водой, а также их расщепление,  $\omega_{\text{ex}}^+ - \omega_{\text{ex}}^-$ , для J-агрегатов красителей с различным положением центра J-полосы,  $\omega_J$ : Thia(Ph) [36], TDVC [97], TCPP [98], PIC [34, 62]. Внутренний и внешний радиусы оболочки равны  $R_c = 19$  нм и  $R = 20$  нм, соответственно.

J-агрегат	$\hbar\omega_J$ , эВ	$\hbar\omega_{\text{ex}}^+$ , эВ	$\hbar\omega_{\text{ex}}^-$ , эВ	$\hbar\omega_{\text{ex}}^+ - \hbar\omega_{\text{ex}}^-$ , эВ
Thia(Ph)	1.86	1.95	1.86	0.09
TDVC	2.13	2.23	2.13	0.10
TCPP	2.95	3.05	2.95	0.10
PIC	2.12	2.27	2.13	0.14

2.5, соответственно. Таким образом, даже в случае относительно тонкого слоя молекулярного агрегата эффект расщепления J-полосы приводит к формированию двух экситонных пиков, амплитуды которых оказываются одного порядка. Это дополнительно подчеркивает важную роль этого эффекта в формировании электромагнитной связи ядра и оболочки в гибридных наночастицах металл/J-агрегат.

Напомним, что эффективные силы осцилляторов  $\tilde{f}_{\text{ex}}^+$  и  $\tilde{f}_{\text{ex}}^-$  характеризуют поляризуемости единицы объема оболочки,  $\tilde{\alpha}_{\text{ex}}^+$  и  $\tilde{\alpha}_{\text{ex}}^-$  (см. формулу (3.17)). Поэтому представленные на Рис. 3.3 и 3.4 результаты означают, что в случае тонкой оболочки,  $R_c \approx R$ , когда величины  $\tilde{f}_{\text{ex}}^+$  и  $\tilde{f}_{\text{ex}}^-$  выходят на свои предельные значения, величины двух соответствующих резонансных вкладов в поляризуемость оболочки,  $\alpha_{\text{sh}}$ , оказываются пропорциональны ее объему,  $\alpha_{\text{ex}}^+ \propto V_{\text{sh}}$  и  $\alpha_{\text{ex}}^- \propto V_{\text{sh}}$ .

### 3.2.2. Пространственное распределение вектора поляризации и поверхностной плотности зарядов

В целях установления физических различий между двумя экситонными модами оболочки проведен анализ распределения вектора поляризации и поверхностной плотности зарядов, индуцированных внешним полем  $\mathbf{E}$  на внутренней и внешней границах оболочки, заполненной веществом окружающей среды. Расчеты выполнены в квазистатическом приближении на основе уравнения Лапласа

$$\Delta\varphi = 0. \quad (3.21)$$

Внешнее поле, падающее на сферическую частицу небольших размеров, практически однородно на ее масштабах. Поэтому решение имеет дипольную симметрию (угловой момент  $l = 1$ ). Решение в трех областях пространства (1 – окружающая среда, 2 – оболочка, 3 – ядро) ищем в виде

$$\varphi_i(\omega, r, \theta) = \left( A_i(\omega)r + \frac{d_i(\omega)}{r^2} \right) \cos \theta, \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.22)$$

Здесь  $\omega$  – частота света,  $r$  – расстояние от центра частицы,  $\theta$  – полярный угол относительно направления внешнего поля  $\mathbf{E}$ ,  $A_i$  и  $d_i$  – коэффициенты с размерностью напряженности поля и дипольного момента, соответственно. На границе J-агрегата и окружающей среды, а также на границе между ядром и оболочкой, накладываются стандартные граничные условия

$$\varphi_i = \varphi_j, \quad \varepsilon_i(\omega) \frac{\partial \varphi_i}{\partial r} = \varepsilon_j(\omega) \frac{\partial \varphi_j}{\partial r}, \quad (3.23)$$

которые выражают непрерывность потенциала,  $\varphi$ , и нормальной компоненты вектора электрической индукции  $\mathbf{D}$ .

Вектор результирующего электрического поля,  $\mathbf{E}_{\text{tot}}$ , включающего в себя падающее и рассеянное поля, определяется градиентом потенциала

$$\mathbf{E}_{\text{tot}} = -\nabla \varphi \quad (3.24)$$

Анализ собственных решений уравнения Лапласа в сферическом слое показывает, что двум экситонным модам оболочки с частотами  $\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\omega_{\text{ex}}^-$  соответствуют два базисных решения для вектора поляризации

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}, \quad (3.25)$$

изображенные на рисунке 3.5. Они являются базисными для сферического слоя дипольной симметрии в том смысле, что распределение вектора поляризации внутри такого слоя на любой частоте может быть представлено в виде их суперпозиции с частотно-зависимыми коэффициентами. Цветные стрелки на этих рисунках иллюстрируют направление и абсолютную величину вектора  $\mathbf{P}$  в той точке, где находится середина стрелки. На частоте  $\omega = \omega_{\text{ex}}^+$  будет доминировать решение для верхней экситонной моды (Рис. 3.5а), на частоте  $\omega = \omega_{\text{ex}}^-$  – решение для нижней экситонной моды (Рис. 3.5б). Результаты расчетов наглядно демонстрируют качественно различную структуру двух экситонных мод оболочки.

Поверхностная плотность связанных зарядов  $i$ -й компоненты системы равна скачку нормальной составляющей её вектора поляризации,  $\mathbf{P}_i$ , на соответствующей границе раздела. Величина этой нормальной компоненты поляризации вычисляется по формуле

$$P_i^{(n)}(\omega, r, \theta) = -\frac{\varepsilon_i(\omega) - 1}{4\pi} \frac{\partial \varphi_i}{\partial r}(\omega, r, \theta), \quad (3.26)$$

где  $\varphi_i$  – решение уравнения Лапласа (3.21) с граничными условиями (3.23). Соответственно, для распределения плотности связанных зарядов на внутренней и

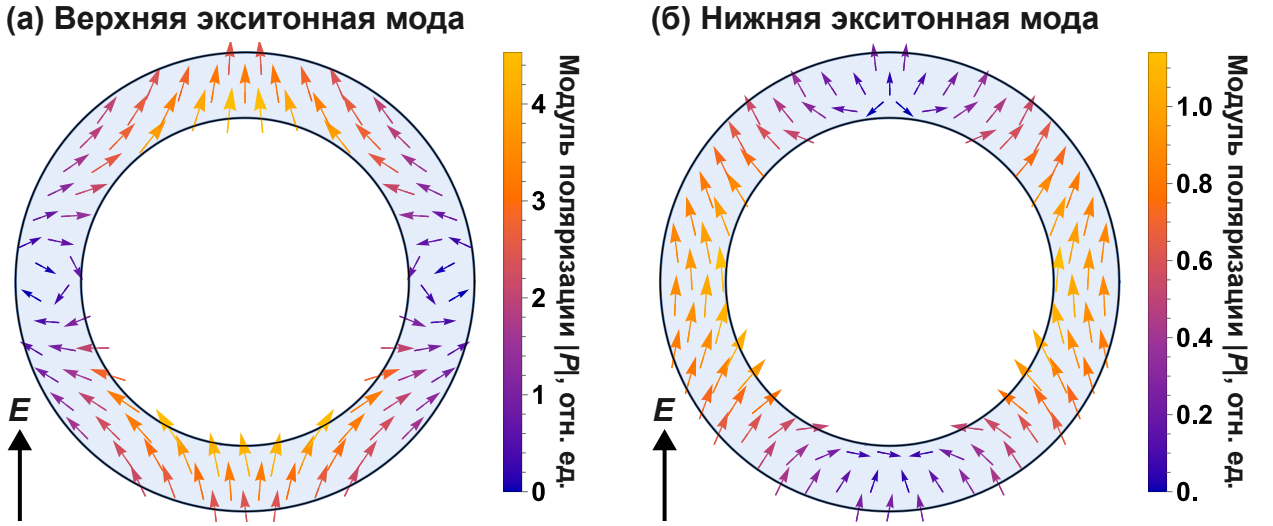


Рис. 3.5: Базисные пространственные распределения поля поляризации,  $\mathbf{P}$ , внутри J-агрегатного материала оболочки, соответствующие (а) верхней и (б) нижней экситонным модам с частотами  $\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\omega_{\text{ex}}^-$ . Направления стрелок показывают направление поля, цвет и размер стрелок – абсолютную величину  $|\mathbf{P}|$  вектора поляризации в данной точке. Направление внешнего поля  $\mathbf{E}$  показывает черная стрелка в нижнем левом углу.

внешней границах J-агрегатной оболочки имеем

$$\begin{aligned}\rho_{\text{sh}}^{(\text{in})}(\omega, \theta) &= P_2^{(\text{n})}(\omega, R_c, \theta), \\ \rho_{\text{sh}}^{(\text{out})}(\omega, \theta) &= P_2^{(\text{n})}(\omega, R, \theta).\end{aligned}\quad (3.27)$$

Значения диэлектрической функции J-агрегатной оболочки в расчетах выбирались равными  $\varepsilon_{\text{J}} = \varepsilon_{\text{J}}(\omega_{\text{ex}}^-)$  для нижней моды и  $\varepsilon_{\text{J}} = \varepsilon_{\text{J}}(\omega_{\text{ex}}^+)$  для верхней моды.

Дополнительно было рассчитано распределение поверхностной плотности зарядов непокрытого серебряного ядра. Это было сделано аналогичным образом из решения уравнения Лапласа (3.21) с граничными условиями (3.23):

$$\rho_c(\omega, \theta) = P_3^{(\text{n})}(\omega, R_c, \theta).\quad (3.28)$$

При этом в расчетах было положено  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{h}}$ , что описывает отсутствие оболочки, а значение диэлектрической проницаемости серебра выбрано равным  $\varepsilon_{\text{m}} = \varepsilon_{\text{m}}(\omega_{\text{pl}})$ , т.е. на частоте дипольного плазмонного резонанса.

На Рис. 3.6 приведены результаты расчетов поверхностных плотностей зарядов, индуцированных внешним полем  $\mathbf{E}$  на внутренней и внешней границах оболочки, заполненной веществом окружающей среды (Рис. 3.6,б и в). Дополнительно к этому на Рис. 3.6а показана поверхностная плотность зарядов непокрытого серебряного ядра при возбуждении дипольного плазмонного резонанса. Результаты расчетов изображены в относительных единицах, красный цвет соответствует максимальной положительной плотности заряда, синий цвет – наибольшей по аб-

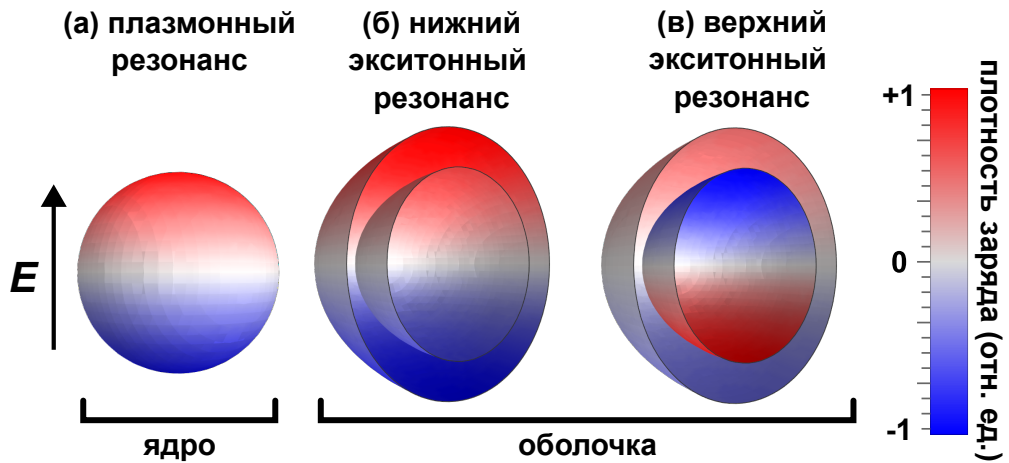


Рис. 3.6: Распределение поверхностной плотности заряда,  $\rho$ , индуцированное внешним полем  $\mathbf{E}$ , для трёх мод, возбуждаемых в исследуемых гибридных наночастицах. (а) – плотность заряда,  $\rho_c$ , на поверхности непокрытого серебряного ядра при возбуждении дипольного плазмонного резонанса. (б) и (в) – плотности заряда на внутренней и внешней поверхностях concentрической экситонной оболочки, заполненной веществом окружающей среды, соответствующие возбуждению ее нижней и верхней резонансных мод на частотах  $\omega_{\text{ex}}^-$  (б) и  $\omega_{\text{ex}}^+$  (в). Расчёты выполнены при  $\varepsilon_J^\infty = 1.8$ ,  $f_J = 0.3$ ,  $\hbar\gamma_J = 0.04$  эВ,  $\hbar\omega_J = 2$  эВ,  $R_c = 10$  нм,  $R = 14$  нм и  $\varepsilon_h = 1.77$ .

солютной величине отрицательной плотности заряда.

Для частиц малых размеров, для которых справедливо квазистатическое приближение, представленные на Рис. 3.6 результаты дают корректную физическую картину колебаний смещенных зарядов под действием падающего светового поля. Картина распределения зарядов для дипольного плазмонного резонанса металлического ядра (Рис. 3.6а) является хорошо известной. Наши результаты для экситонной оболочки (Рис. 3.6б и 3.6в) показывают отличительные особенности распределения зарядов, относящиеся к двум расщепленным модам. Как видно из рисунка, в случае возбуждения нижнего экситонного резонанса плотности заряда на внутренней и внешней границах оболочки имеют одинаковую "полярность": положительные и отрицательные заряды на внешней и внутренней границах сосредоточены с одной и той же стороны относительно направления поля  $\mathbf{E}$ . Из рисунка видно, что в этом случае заряды индуцируются на внешней границе с большей интенсивностью, чем на внутренней. В противоположность этому, распределение зарядов для верхнего резонанса оболочки, показанное на Рис. 3.6в, демонстрирует качественно иное поведение. В этом случае заряды, индуцируемые на внутренней и внешней границах оболочки с одинаковых сторон относительно направления  $\mathbf{E}$ , имеют противоположные знаки. Кроме того, заряды индуциру-

ются на внутренней границе с большей интенсивностью, чем на внешней.

Анализ поведения поверхностной плотности зарядов позволяет дать объяснение тому факту, что в пределе тонкой оболочки, т.е. когда  $R_c/R \rightarrow 1$ , частоты нижнего и верхнего экситонных резонансов существенно отличаются друг от друга (см. Рис. 3.3 и 3.4). Даже если толщина оболочки мала, распределения поверхностной плотности зарядов на частотах  $\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\omega_{\text{ex}}^-$  оказываются существенно различными. На частоте  $\omega_{\text{ex}}^+$  заряды на внутренней и внешней поверхностях колеблются под действием светового поля с большой фазовой расстройкой, а на частоте  $\omega_{\text{ex}}^-$  – с малой фазовой расстройкой. Именно это обстоятельство объясняет различие частот  $\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\omega_{\text{ex}}^-$  даже когда внутренняя и внешняя поверхности расположены близко друг к другу. Полученные результаты подтверждают необходимость корректного описания электромагнитного взаимодействия обеих экситонных мод оболочки частицы с дипольным плазмоном в его ядре для надежного воспроизведения оптических спектров и эффектов плазмон-экситонной связи в гибридной частице.

### 3.3. Эффективный гамильтониан для расчета гибридных мод и констант плазмон-экситонной связи

#### 3.3.1. Выделение резонансных вкладов в поляризуемость гибридной наносферы

Выражение (1.22) описывает дипольную поляризуемость двухслойной сферической наночастицы,  $\alpha$ , которая выражается через диэлектрические проницаемости металлического ядра, J-агрегатной оболочки красителя, а также окружающей среды. Использование этого уравнения в комбинации с (3.2) позволяет рассчитывать сечения экстинкции света наночастицами типа "ядро-оболочка" в квазистатическом приближении. Следует еще раз подчеркнуть, что выражение (1.22), как и формулы обобщенной теории Ми, не содержат в явном виде параметров, определяющих эффективность плазмон-экситонного взаимодействия, поэтому их нахождение представляет собой самостоятельную задачу. Имеющиеся подходы основаны на использовании классической модели двух связанных точечных диполей (плазмонного и экситонного осцилляторов) [25, 152], находящихся друг от друга на некотором расстоянии  $r$  (см. Рис. 3.1б). В такой модели с аксиальной симметрией плазмон-экситонное взаимодействие описывается с помощью единственной константой связи  $g$ . Практически этот способ эквивалентен использованию модели двухуровневого эффективного гамильтониана (см., например, [9, 21, 66]). Такая модель, однако, не отражает реальную сферическую симметрию исследуемых в этой главе диссертации гибридных двухслойных наносфер (см. Рис.

3.1a). В этом разделе предложен и реализован подход, который является физически обоснованным для описания систем "ядро-оболочка", когда плазмонное ядро участвует в электромагнитной связи с двумя расщепленными экситонными модами J-агрегатной оболочки красителя.

Будем искать эффективный гамильтониан гибридной наносферы "ядро-оболочка" в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{pl}} + \hat{H}_{\text{ex}} + \hat{\mathcal{V}}, \quad (3.29)$$

где  $\hat{H}_{\text{pl}}$ ,  $\hat{H}_{\text{ex}}$  и  $\hat{\mathcal{V}}$  описывают, соответственно, металлическое ядро с дипольным плазмон-поляритоном, внешнюю оболочку с двумя экситонными модами, а также электромагнитное плазмон-экситонное взаимодействие. Конкретный вид операторов, входящих в эффективный гамильтониан (3.29), должен быть найден на основе того соображения, что задаваемые им собственные значения энергии должны находиться в строгом соответствии с резонансными частотами гибридной наносферы, определяемыми выражением (1.22) для ее динамической поляризуемости.

Важно подчеркнуть, что собственные частоты гибридных плазмон-экситонных мод определяются полюсами амплитуды рассеяния света исследуемой двухслойной наночастицей металл/J-агрегат. Поскольку в квазистатическом приближении амплитуда рассеяния пропорциональна динамической поляризуемости [101], собственные частоты гибридных мод можно найти как нули знаменателя исходного выражения (1.22) для дипольной поляризуемости гибридной наночастицы:

$$(\varepsilon_{\text{J}}(\omega) + 2\varepsilon_{\text{h}})(2\varepsilon_{\text{J}}(\omega) + \varepsilon_{\text{m}}(\omega)) + 2(\varepsilon_{\text{m}}(\omega) - \varepsilon_{\text{J}}(\omega))(\varepsilon_{\text{J}}(\omega) - \varepsilon_{\text{h}}) \frac{V_{\text{c}}}{V} = 0 \quad (3.30)$$

Уравнение (3.30), однако, не содержит в явном виде ни параметров плазмонного резонанса ядра, ни характеристик экситонных мод оболочки. Поэтому для того, чтобы построить эффективный гамильтониан гибридной наночастицы, необходимо провести цепочку преобразований исходной формулы для  $\alpha(\omega)$ , в явном виде выделяя вклады взаимодействующих друг с другом мод обеих подсистем (плазмонной и экситонной).

Исходное выражение (1.22) для дипольной поляризуемости,  $\alpha(\omega)$ , гибридной наночастицы после ряда преобразований с использованием формул (1.21) и (3.7) может быть записано в виде

$$\alpha = \frac{V_{\text{sh}} \tilde{\alpha}_{\text{J}} \left( 1 + \frac{4\pi}{3} \tilde{\alpha}_{\text{J}} - \frac{32\pi^2}{9} \tilde{\alpha}_{\text{m}} \tilde{\alpha}_{\text{J}} \right) + V_{\text{c}} \tilde{\alpha}_{\text{m}} \left( 1 + \frac{4\pi}{3} \tilde{\alpha}_{\text{J}} - \frac{32\pi^2}{9} \tilde{\alpha}_{\text{J}}^2 \right)}{1 + \frac{4\pi}{3} \tilde{\alpha}_{\text{J}} \left[ 1 - \frac{8\pi}{3} \left( \frac{V_{\text{c}}}{V} \tilde{\alpha}_{\text{J}} + \frac{V_{\text{sh}}}{V} \tilde{\alpha}_{\text{m}} \right) \right]}. \quad (3.31)$$

Здесь вместо диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon_{\text{m}}$ ,  $\varepsilon_{\text{J}}$  и  $\varepsilon_{\text{h}}$  фигурируют поляризуемости единицы объема металла и J-агрегата,  $\tilde{\alpha}_{\text{m}}$  и  $\tilde{\alpha}_{\text{J}}$ , в соответствующей

окружающей среде. На этом шаге в выражении (3.31) выделен вклад плазмонной компоненты,  $\tilde{\alpha}_m = \tilde{\alpha}_m^\infty + \tilde{\alpha}_{pl}$  (см. формулу (3.4)), но не выделены вклады двух экситонных мод оболочки. Требуется выполнить еще несколько преобразований:

$$\alpha = \frac{V_c \tilde{\alpha}_m + \frac{V_{sh} \tilde{\alpha}_J (1 + \frac{4\pi}{3} \tilde{\alpha}_J)}{1 + \frac{4\pi}{3} \tilde{\alpha}_J - \frac{32\pi^2}{9} \frac{V_c}{V} \tilde{\alpha}_J^2} - \frac{32\pi^2}{9} \left(1 + \frac{V_c}{V}\right) \frac{V_{sh} \tilde{\alpha}_m \tilde{\alpha}_J^2}{1 + \frac{4\pi}{3} \tilde{\alpha}_J - \frac{32\pi^2}{9} \frac{V_c}{V} \tilde{\alpha}_J^2}}{1 - \frac{32\pi^2}{9} \frac{V_{sh}}{V} \frac{\tilde{\alpha}_m \tilde{\alpha}_J}{1 + \frac{4\pi}{3} \tilde{\alpha}_J - \frac{32\pi^2}{9} \frac{V_c}{V} \tilde{\alpha}_J^2}}. \quad (3.32)$$

На этом этапе вводим вспомогательную безразмерную величину

$$\tilde{\beta}_{sh} = \frac{\tilde{\alpha}_J}{1 + \frac{4\pi}{3} \tilde{\alpha}_J - \frac{32\pi^2}{9} \frac{V_c}{V} \tilde{\alpha}_J^2}. \quad (3.33)$$

Анализ показывает, что величина  $\tilde{\beta}_{sh} = \tilde{\beta}_{sh}(\omega)$  представляет собой суперпозицию

$$\tilde{\beta}_{sh}(\omega) = C_{sh}^\infty \tilde{\alpha}_{sh}^\infty + C_{ex}^+ \tilde{\alpha}_{ex}^+(\omega) + C_{ex}^- \tilde{\alpha}_{ex}^-(\omega), \quad (3.34)$$

трёх вкладов в поляризуемость единицы объема J-агрегатной оболочки (см. формулы (3.18)) с коэффициентами

$$C_{sh}^\infty = \frac{3}{3 + 4\pi \tilde{\alpha}_J^\infty}, \quad C_{ex}^\pm = \frac{4V_c}{V + 4V_c \mp \sqrt{V^2 + 8VV_c}}. \quad (3.35)$$

Члены промежуточной формулы (3.32), представляющие собой комбинации поляризуемости единицы объема J-агрегатного материала,  $\tilde{\alpha}_J$ , в конечном итоге выражаются либо непосредственно через поляризуемость единицы объема оболочки,  $\tilde{\alpha}_{sh} = \tilde{\alpha}_{sh}^\infty + \tilde{\alpha}_{ex}^+ + \tilde{\alpha}_{ex}^-$  (см. формулу (3.18)), либо через взвешенную сумму ее слагаемых в виде,  $\tilde{\beta}_{sh}$ . В результате получаем

$$\alpha = \frac{V_c \tilde{\alpha}_m + V_{sh} \tilde{\alpha}_{sh} - \frac{8\pi}{3} V_{sh} \left(1 + \frac{V_c}{V}\right) (\tilde{\alpha}_{sh} - \tilde{\beta}_{sh}) \tilde{\alpha}_m}{1 - \frac{32\pi^2}{9} \frac{V_{sh}}{V} \tilde{\beta}_{sh} \tilde{\alpha}_m}, \quad (3.36)$$

где  $\tilde{\alpha}_m$  и  $\tilde{\alpha}_{sh}$  и  $\tilde{\beta}_{sh}$  определяются выражениями (3.4), (3.17) и (3.34), соответственно. Формула (3.36) и известная исходная формула (1.22) для дипольной поляризуемости гибридной двухслойной наносферы полностью эквивалентны друг другу. Поэтому они в равной мере могут быть использованы для расчета сечений поглощения и рассеяния света наночастицами металл/J-агрегат. Однако полученный в диссертации результат (3.36), в отличие от исходного выражения (1.22), позволяет осуществить построение эффективного гамильтониана системы "ядро-оболочка" вида (3.29), описывающий плазмонную и экситонную подсистемы и их взаимодействие. Это построение выполняется на основе следующего уравнения на нули знаменателя динамической поляризуемости:

$$1 - \frac{32\pi^2}{9} \frac{V_{sh}}{V} [C_{sh}^\infty \tilde{\alpha}_{sh}^\infty + C_{ex}^+ \tilde{\alpha}_{ex}^+(\omega) + C_{ex}^- \tilde{\alpha}_{ex}^-(\omega)] (\tilde{\alpha}_m^\infty + \tilde{\alpha}_{pl}(\omega)) = 0. \quad (3.37)$$

Это уравнение, так же как и (3.30), задает собственные частоты и ширины гибридных мод, но при этом в явном виде содержит вклады плазмонного резонанса,  $\tilde{\alpha}_{\text{pl}}$  (3.4), и вклады двух экситонных мод J-агрегатной оболочки, описываемых с помощью  $\tilde{\alpha}_{\text{ex}}^+$  и  $\tilde{\alpha}_{\text{ex}}^-$  (3.18). Кроме того, уравнение (3.37) включает в себя геометрический параметр системы, отношение  $V_{\text{sh}}/V$  объема оболочки к полному объему частицы, и вклады фоновых составляющих поляризуемостей единицы объема ядра и оболочки,  $\tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty$  и  $\tilde{\alpha}_{\text{m}}^\infty$  (см. формулы (3.4) и (3.7)). Таким образом, в отличие от модели двух связанных точечных диполей (Рис. 3.1б), уравнение (3.37) корректным образом отражает реальную геометрию и симметрию исследуемой системы и, тем самым, непосредственно приспособлено для его применения к нахождению собственных частот и констант плазмон-экситонной связи в случае двухслойных металлоорганических наночастиц "ядро-оболочка". Дальнейший вывод конкретного вида эффективного гамильтониана (3.29) и анализ эффективности плазмон-экситонной связи выполнены в последующих разделах на основе уравнения (3.37).

### 3.3.2. Вклад свободных электронов в константы электромагнитной связи

Продemonстрируем сначала основные качественные особенности эффективного гамильтониана на примере модельного случая при следующих допущениях

$$\varepsilon_{\text{m}} = 1 - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{e}}}, \quad \varepsilon_{\text{J}} = 1 + \frac{f_{\text{J}}\omega_{\text{J}}^2}{\omega_{\text{J}}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\text{J}}}, \quad \varepsilon_{\text{h}} = 1. \quad (3.38)$$

Здесь диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_{\text{m}}$  металлического ядра полностью определяется классической моделью Друде (1.8), т.е. для простоты во внимание принимается только вклад свободных электронов. В дополнение к этому, в формуле (3.3) для молекулярного агрегата полагается  $\varepsilon_{\text{J}}^\infty = 1$ . В качестве окружающей среды частицы выбран вакуум ( $\varepsilon_{\text{h}} = 1$ ). Также для простоты воспользуемся еще и резонансным приближением, в рамках которого выражения (3.4) и (3.7) для поляризуемости единицы объема ядра и оболочки приобретают более простой вид

$$\tilde{\alpha}_{\text{m}} \approx \tilde{\alpha}_{\text{m}}^\infty + \frac{1}{2} \frac{\tilde{f}_{\text{pl}}\omega_{\text{pl}}}{\omega_{\text{pl}} - \omega - \frac{i\gamma_{\text{pl}}}{2}}, \quad \tilde{\alpha}_{\text{sh}} \approx \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty + \frac{1}{2} \frac{\tilde{f}_{\text{ex}}^+\omega_{\text{ex}}^+}{\omega_{\text{ex}}^+ - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2}} + \frac{1}{2} \frac{\tilde{f}_{\text{ex}}^-\omega_{\text{ex}}^-}{\omega_{\text{ex}}^- - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2}}. \quad (3.39)$$

Резонансное приближение используется здесь в целях наиболее наглядной демонстрации основных положений предлагаемого способа расчета констант плазмон-экситонной связи. В последующих разделах анализ и конкретные расчеты будут выполнены уже без использования этого приближения.

Ключевая идея проведенного в диссертации теоретического анализа механизма плазмон-экситонной связи состоит в учете наличия двух экситонных мод в оболочке красителя (см. Раздел 3.2). В соответствии с этим, естественно выбрать эффективный гамильтониан в трехмодовой форме

$$\hat{H} = \hbar \begin{pmatrix} \omega_{\text{pl}} - \frac{i\gamma_{\text{pl}}}{2} & g_+ & g_- \\ g_+ & \omega_{\text{ex}}^+ - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2} & 0 \\ g_- & 0 & \omega_{\text{ex}}^- - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.40)$$

Наиболее важная отличительная особенность формулы (3.40) состоит в описании связи двух экситонных мод оболочки с дипольным плазмон-поляритоном металлического ядра. Отсюда прямо следует, что для корректного описания эффектов плазмон-экситонной связи в системах ядро-оболочка необходимы две константы,  $g_+$  и  $g_-$ . Наличие двух различных констант связи означает, что дипольный плазмон-поляритон может взаимодействовать с двумя экситонными модами органической оболочки с разной эффективностью. Следует отметить, что эффективный гамильтониан (3.40) является неэрмитовым, поскольку включает ширины резонансов. Комплексное сопряжение недиагональных элементов не является необходимым для матрицы неэрмитового гамильтониана (см., например, [196, 197]).

Далее покажем, что при корректном выборе констант связи,  $g_+$  и  $g_-$ , гамильтониан (3.40) действительно задает полюса поляризуемости,  $\alpha(\omega)$ , гибридной наночастицы. Отметим, что в рассматриваемом в этом разделе упрощенном случае фоновые поляризуемости ядра и оболочки равны нулю,  $\tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty} = 0$  и  $\tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty} = 0$ . Используя приближенные выражения (3.39) для поляризуемостей единицы объема металла и J-агрегата, перепишем уравнение (3.37) на полюса поляризуемости  $\alpha = \alpha(\omega)$  гибридной частицы в виде

$$1 - \frac{8\pi^2 V_{\text{sh}}}{9 V} \frac{\tilde{f}_{\text{pl}} \omega_{\text{pl}}}{\omega_{\text{pl}} - \omega - \frac{i\gamma_{\text{pl}}}{2}} \left( \frac{C_{\text{ex}}^+ \tilde{f}_{\text{ex}}^+ \omega_{\text{ex}}^+}{\omega_{\text{ex}}^+ - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2}} + \frac{C_{\text{ex}}^- \tilde{f}_{\text{ex}}^- \omega_{\text{ex}}^-}{\omega_{\text{ex}}^- - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2}} \right) = 0. \quad (3.41)$$

Здесь  $C_{\text{ex}}^+$  и  $C_{\text{ex}}^-$  – безразмерные коэффициенты, определяемые формулами (3.35). Умножая выражение (3.41) на три входящих в него резонансных знаменателя, получаем

$$\begin{aligned} & (\omega_{\text{pl}} - \omega - \frac{i\gamma_{\text{pl}}}{2})(\omega_{\text{ex}}^+ - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2})(\omega_{\text{ex}}^- - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2}) \\ & - \frac{8\pi^2 V_{\text{sh}}}{9 V} \tilde{f}_{\text{pl}} \omega_{\text{pl}} \left[ C_{\text{ex}}^+ \tilde{f}_{\text{ex}}^+ \omega_{\text{ex}}^+ (\omega_{\text{ex}}^- - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2}) + C_{\text{ex}}^- \tilde{f}_{\text{ex}}^- \omega_{\text{ex}}^- (\omega_{\text{ex}}^+ - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2}) \right] = 0. \end{aligned} \quad (3.42)$$

В то же время, секулярное уравнение для гамильтониана (3.40) имеет вид

$$\begin{aligned} (\omega_{\text{pl}} - \omega - \frac{i\gamma_{\text{pl}}}{2})(\omega_{\text{ex}}^+ - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2})(\omega_{\text{ex}}^- - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2}) \\ - g_+^2(\omega_{\text{ex}}^- - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2}) - g_-^2(\omega_{\text{ex}}^+ - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2}) = 0. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Приравнивание коэффициентов перед одинаковыми степенями частоты  $\omega$  в уравнениях (3.42) и (3.43) в комбинации с формулами (3.35) для  $C_{\text{ex}}^+$  и  $C_{\text{ex}}^-$  дает наглядный аналитический результат для констант плазмон-экситонной связи:

$$g_+^2 = \frac{32\pi^2 V_c V_{\text{sh}}}{9V^2} \frac{\tilde{f}_{\text{pl}} \tilde{f}_{\text{ex}}^+ \omega_{\text{pl}} \omega_{\text{ex}}^+}{1 + 4\frac{V_c}{V} - \sqrt{1 + 8\frac{V_c}{V}}}, \quad (3.44)$$

$$g_-^2 = \frac{32\pi^2 V_c V_{\text{sh}}}{9V^2} \frac{\tilde{f}_{\text{pl}} \tilde{f}_{\text{ex}}^- \omega_{\text{pl}} \omega_{\text{ex}}^-}{1 + 4\frac{V_c}{V} + \sqrt{1 + 8\frac{V_c}{V}}}. \quad (3.45)$$

Видно, что величины  $g_+$  и  $g_-$  оказываются пропорциональными квадратному корню произведения сил осцилляторов и собственных частот плазмонного и экситонного резонансов, т.е.  $g_+ \propto \sqrt{\tilde{f}_{\text{pl}} \tilde{f}_{\text{ex}}^+ \omega_{\text{pl}} \omega_{\text{ex}}^+}$  и  $g_- \propto \sqrt{\tilde{f}_{\text{pl}} \tilde{f}_{\text{ex}}^- \omega_{\text{pl}} \omega_{\text{ex}}^-}$ .

Для удобства проведения конкретных расчетов выразим аналитические выражения (3.44) и (3.45) через параметры, которые исходно определяют диэлектрические функции металлического ядра и J-агрегатной оболочки. Подстановка выражений (1.13), (3.5), (3.19), (3.20) в (3.44) и (3.45) дает

$$g_{\pm}^2 = \frac{f_J \omega_p \omega_J}{12\sqrt{3 + f_J}} \frac{V_{\text{sh}}}{V} \left( 1 \pm \sqrt{\frac{V}{V + 8V_c}} \right). \quad (3.46)$$

Формулы (3.46) содержат плазменную частоту металла,  $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 N_e / m}$  (см. формулу (1.8)), а также эффективную силу осциллятора J-полосы,  $f_J$ , и ее центральную частоту,  $\omega_J$  (см. (3.3)). Для отношения констант связи следует простое отношение:

$$\frac{g_-}{g_+} = \sqrt{\frac{\sqrt{V + 8V_c} - \sqrt{V}}{\sqrt{V + 8V_c} + \sqrt{V}}} = \frac{\sqrt{8V_c}}{\sqrt{V + 8V_c} + \sqrt{V}}. \quad (3.47)$$

В предельном случае гибридной наночастицы с тонкой оболочкой, когда  $V_c \approx V$ , отношение констант связи оказывается равным  $g_+/g_- \approx 1.4$ .

### 3.3.3. Аналитическая модель описания наносфер Ag/J-агрегат

Ниже представлен вывод аналитических выражений для констант плазмон-экситонной связи при использовании модифицированной модели Друде для описания диэлектрической проницаемости металла. В рамках этой модели вклад межзонных переходов учитывается с помощью константы  $\varepsilon_m^\infty$  (см. формулу (1.9)).

Эта модель хорошо работает для гибридных наночастиц с серебряным ядром в видимом и ближнем ИК-диапазонах. Гамильтонианы плазмонной и экситонной подсистем,  $\hat{H}_{\text{pl}}$  и  $\hat{H}_{\text{ex}}$ , а также их взаимодействия,  $\hat{\mathcal{V}}$ , ищем в виде

$$\hat{H}_{\text{pl}} = \hbar\check{\omega}_{\text{pl}} \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right), \quad (3.48)$$

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \hbar\check{\omega}_{\text{ex}}^+ \left( \hat{b}_+^\dagger \hat{b}_+ + \frac{1}{2} \right) + \hbar\check{\omega}_{\text{ex}}^- \left( \hat{b}_-^\dagger \hat{b}_- + \frac{1}{2} \right), \quad (3.49)$$

$$\hat{\mathcal{V}} = \hbar g_+ (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) (\hat{b}_+^\dagger + \hat{b}_+) + \hbar g_- (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) (\hat{b}_-^\dagger + \hat{b}_-). \quad (3.50)$$

Здесь  $\hat{a}^\dagger$  и  $\hat{a}$  – операторы рождения и уничтожения плазмона,  $\hat{b}_\pm^\dagger$  и  $\hat{b}_\pm$  – соответствующие операторы для двух экситонных мод оболочки. В формуле (3.50) присутствуют две константы плазмон-экситонной связи,  $g_+$  и  $g_-$ , имеющие размерность частоты. В выражения (3.48) и (3.49) входят не сами частоты плазмонного резонанса голого металлического ядра,  $\omega_{\text{pl}}$ , и экситонных резонансов оболочки,  $\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\omega_{\text{ex}}^-$ , а их модифицированные значения,  $\check{\omega}_{\text{pl}}$ ,  $\check{\omega}_{\text{ex}}^+$  и  $\check{\omega}_{\text{ex}}^-$ , отмеченные символом бревис (“полумесяцем”). Введение таких частот в гамильтонианы (3.48) и (3.49) позволяет нам корректно учесть влияние частотно-независимых (“фоновых”) составляющих диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon_{\text{J}}^\infty$  и  $\varepsilon_{\text{m}}^\infty$  на поведение спектральных пиков гибридных мод двухслойной наночастицы.

Обсудим более подробно влияние фоновых составляющих поляризуемостей на параметры резонансных мод (плазмонной и экситонной) ядра и оболочки гибридной частицы. Величина  $\check{\omega}_{\text{pl}}$  имеет смысл сдвинутой резонансной частоты металлического ядра, покрытого внешней оболочкой из пассивного диэлектрика с  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{J}}^\infty$  с теми же значениями внутреннего,  $R_{\text{c}}$ , и внешнего,  $R$ , радиусов, что и для исследуемой гибридной наночастицы металл/J-агрегат. Для серебра в большей части видимой области и в ближнем ИК-диапазоне оказывается возможным установить аналитическую зависимость  $\check{\omega}_{\text{pl}}$  от параметров наночастицы:

$$\check{\omega}_{\text{pl}} = \omega_{\text{pl}} \left[ 1 - \frac{\frac{32\pi^2}{9} \frac{V_{\text{sh}}}{V} C_{\text{sh}}^\infty \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty \tilde{f}_{\text{pl}}}{1 - \frac{32\pi^2}{9} \frac{V_{\text{sh}}}{V} C_{\text{sh}}^\infty \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty \tilde{\alpha}_{\text{m}}^\infty} \right]^{1/2}. \quad (3.51)$$

Формула (3.51) выведена с использованием модифицированной модели Друде (1.9) и показывает характер влияния пассивной диэлектрической оболочки с объемом  $V_{\text{sh}}$  и поляризуемостью единицы объема  $\tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty$  (3.18) на изменение частоты плазмонного резонанса относительно невозмущенного значения,  $\omega_{\text{pl}}$ , определяемого формулой Фрёлиха (1.13). Коэффициент  $C_{\text{sh}}^\infty$ , введенный в (3.35), влияет на меру этого изменения:  $\check{\omega}_{\text{pl}} = \omega_{\text{pl}}$  при  $C_{\text{sh}}^\infty = 0$ . Покрытие металлического яд-

ра диэлектрическим слоем приводит также и к модификации эффективной силы осциллятора, характеризующей плазмонный резонанс:

$$\check{f}_{\text{pl}} = \frac{\tilde{f}_{\text{pl}} \left(1 - \frac{8\pi}{3} \frac{V_{\text{sh}}}{V} (1 - C_{\text{sh}}^{\infty}) \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{32\pi^2}{9} \frac{V_{\text{sh}}}{V} C_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}\right) \left(1 - \frac{32\pi^2}{9} \frac{V_{\text{sh}}}{V} C_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty} \left(\tilde{f}_{\text{pl}} + \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}\right)\right)}. \quad (3.52)$$

Для иллюстрации физического смысла величин  $\check{\omega}_{\text{pl}}$  и  $\check{f}_{\text{pl}}$  на рисунке 3.7а приведены спектры экстинкции света двухслойными частицами серебро/диэлектрик, рассчитанные нами при трех значениях  $\varepsilon_{\text{d}} = 2.2, 4.4$  и  $6.3$  (соответствуют аморфному  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{GaN}$  при  $\lambda \approx 400$  нм). Эти материалы слабо поглощают свет в показанной на рисунке области спектра. Видно, что с увеличением диэлектрической проницаемости оболочки,  $\varepsilon_{\text{d}}$ , происходит постепенный сдвиг максимума плазмонного пика в область низких энергий (цветные кривые) по сравнению с непокрытым серебряным ядром (черная пунктирная кривая):  $\Delta\lambda = 7, 37$  и  $59$  нм при  $\varepsilon_{\text{d}} = 2.2, 4.4$  и  $6.3$  соответственно. Как видно из рисунка, сила осциллятора плазмонного резонанса также подвергается изменению по сравнению с соответствующей величиной для непокрытого ядра.

Далее обсудим входящие в эффективный гамильтониан (3.29) частоты  $\check{\omega}_{\text{ex}}^+$  и  $\check{\omega}_{\text{ex}}^-$ , относящиеся к экситонной подсистеме. Они соответствуют двум модам J-агрегатной оболочки, покрывающим пассивное ядро с диэлектрической константой  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{m}}^{\infty}$  (см. формулу (1.9)). Явные выражения для модифицированных собственных частот экситонных мод оболочки

$$\check{\omega}_{\text{ex}}^{\pm} = \omega_{\text{J}}' \left[ 1 - \frac{\frac{16\pi}{3} \frac{V_{\text{c}}}{V} f_{\text{J}}'}{X - \frac{16\pi}{3} \frac{V_{\text{c}}}{V} \tilde{\alpha}_{\text{J}}^{\infty} \mp \sqrt{X^2 + 8 \frac{V_{\text{c}}}{V}}} \right]^{1/2}, \quad X = 1 - \frac{8\pi}{3} \frac{V_{\text{sh}}}{V} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty} \quad (3.53)$$

записываются через параметры поляризуемости единицы объема J-агрегатного материала  $\omega_{\text{J}}'$ ,  $f_{\text{J}}'$ ,  $\tilde{\alpha}_{\text{J}}^{\infty}$  (см. формулы (3.7) и (3.12)), фоновую составляющую поляризуемости металлического ядра,  $\tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}$  (3.4), а также отношение объемов ядра и оболочки к полному объему гибридной частицы. Из формулы (3.53) следует, что когда фоновая поляризуемость ядра частицы обращается в нуль, сдвиг частот  $\check{\omega}_{\text{ex}}^{\pm}$  относительно  $\omega_{\text{ex}}^{\pm}$  отсутствует:  $\check{\omega}_{\text{ex}}^+ \rightarrow \omega_{\text{ex}}^+$  и  $\check{\omega}_{\text{ex}}^- \rightarrow \omega_{\text{ex}}^-$  ( $\tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty} \rightarrow 0$ ).

Выражения для сил осциллятора модифицированных резонансов оболочки оказываются весьма громоздкими, но их можно записать в относительно компактном

виде, используя величины  $\check{\omega}_{\text{ex}}^{\pm}$  и  $\omega_{\text{ex}}^{\pm}$ . Получаем следующую форму записи

$$\begin{aligned} \check{f}_{\text{ex}}^{+} &= \frac{\check{f}_{\text{ex}}^{+} B_{\text{ex}}^{+} (\omega_{\text{ex}}^{+})^2 [(\check{\omega}_{\text{ex}}^{+})^2 - (\omega_{\text{ex}}^{-})^2] + \check{f}_{\text{ex}}^{-} B_{\text{ex}}^{-} (\omega_{\text{ex}}^{-})^2 [(\check{\omega}_{\text{ex}}^{+})^2 - (\omega_{\text{ex}}^{+})^2]}{\left(1 - \frac{32\pi^2 V_{\text{sh}}}{9V} C_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}\right) (\check{\omega}_{\text{ex}}^{+})^2 [(\check{\omega}_{\text{ex}}^{+})^2 - (\check{\omega}_{\text{ex}}^{-})^2]}, \\ \check{f}_{\text{ex}}^{-} &= \frac{\check{f}_{\text{ex}}^{-} B_{\text{ex}}^{-} (\omega_{\text{ex}}^{-})^2 [(\omega_{\text{ex}}^{+})^2 - (\check{\omega}_{\text{ex}}^{-})^2] + \check{f}_{\text{ex}}^{+} B_{\text{ex}}^{+} (\omega_{\text{ex}}^{+})^2 [(\omega_{\text{ex}}^{-})^2 - (\check{\omega}_{\text{ex}}^{-})^2]}{\left(1 - \frac{32\pi^2 V_{\text{sh}}}{9V} C_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}\right) (\check{\omega}_{\text{ex}}^{-})^2 [(\check{\omega}_{\text{ex}}^{+})^2 - (\check{\omega}_{\text{ex}}^{-})^2]} \end{aligned} \quad (3.54)$$

$$\begin{aligned} B_{\text{ex}}^{\pm} &= 1 + \frac{32\pi^2}{9} \left[ \frac{V_{\text{c}} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty} + V_{\text{sh}} \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty}}{V - \frac{32\pi^2}{9} V_{\text{sh}} C_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}} \right] C_{\text{ex}}^{\pm} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty} \\ &+ \frac{8\pi}{3} \left(1 + \frac{V_{\text{c}}}{V}\right) \left( \left[ \frac{1 - \frac{32\pi^2}{9} \frac{V_{\text{sh}}}{V} \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}}{1 - \frac{32\pi^2}{9} V_{\text{sh}} C_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}} \right] C_{\text{ex}}^{\pm} - 1 \right) \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

В формулы (3.54) и (3.55) в дополнение к силам осцилляторов экситонных резонансов оболочки,  $\check{f}_{\text{ex}}^{\pm}$  (3.20), входят частоты,  $\omega_{\text{ex}}^{\pm}$  (3.19) и  $\check{\omega}_{\text{ex}}^{\pm}$  (3.53), безразмерные коэффициенты  $C_{\text{sh}}^{\infty}$ ,  $C_{\text{ex}}^{+}$  и  $C_{\text{ex}}^{-}$  (3.35), фоновые поляризуемости единицы объема ядра,  $\tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}$ , и оболочки,  $\tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty}$ , (см. формулы (3.4) и (3.17)), а также объемы  $V_{\text{c}}$ ,  $V_{\text{sh}}$  и  $V = V_{\text{c}} + V_{\text{sh}}$ . Формулы (3.54) и (3.55) выражают зависимость сил осцилляторов двух мод экситонной оболочки сразу от целого набора параметров, характеризующих гибридную наночастицу. Отметим, что в случае, когда фоновая поляризуемость ядра частицы диэлектрик/J-агрегат обращается в нуль,  $\tilde{\alpha}_{\text{sh}} \rightarrow 0$ , коэффициенты  $B_{\text{ex}}^{\pm} = 1$ , и силы осцилляторов стремятся к своим невозмущенным значениям,  $\check{f}_{\text{ex}}^{\pm} \rightarrow \tilde{f}_{\text{ex}}^{\pm}$ , как и следовало ожидать.

Для иллюстрации влияния фоновой составляющей поляризуемости ядра на частоты  $\check{\omega}_{\text{ex}}^{\pm}$  и силы осцилляторов  $\check{f}_{\text{ex}}^{\pm}$  экситонных резонансов оболочки на рисунке 3.7б представлены результаты расчетов сечений экстинкции J-агрегатной оболочки, покрывающей пассивное ядро с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{\text{d}}$  (см. формулы (3.53) и (3.54)). Для ядра был выбран тот же набор значений  $\varepsilon_{\text{d}}$ , который использовался для внешней оболочки на Рис. 3.7а, черная кривая дополнительно показывает результат расчета для  $\varepsilon_{\text{d}} = 1.8$ . Из рисунка видно, что варьирование диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{\text{d}}$  от 1.8 до 6.3 слабо влияет на положения,  $\check{\omega}_{\text{ex}}^{+}$  и  $\check{\omega}_{\text{ex}}^{-}$ , максимумов спектральных пиков оболочки. При этом с ростом  $\varepsilon_{\text{d}}$  происходит существенное изменение значений сечений экстинкции в максимумах пиков, соответственно, величина  $\check{f}_{\text{ex}}^{+}$  увеличивается, а  $\check{f}_{\text{ex}}^{-}$  уменьшается.

Отметим, что падающее и рассеянное световые поля в рамках разрабатываемого подхода описываются классическим образом и не включены в гамильтониан (3.29) системы "ядро-оболочка". В гамильтониан также не включено описание

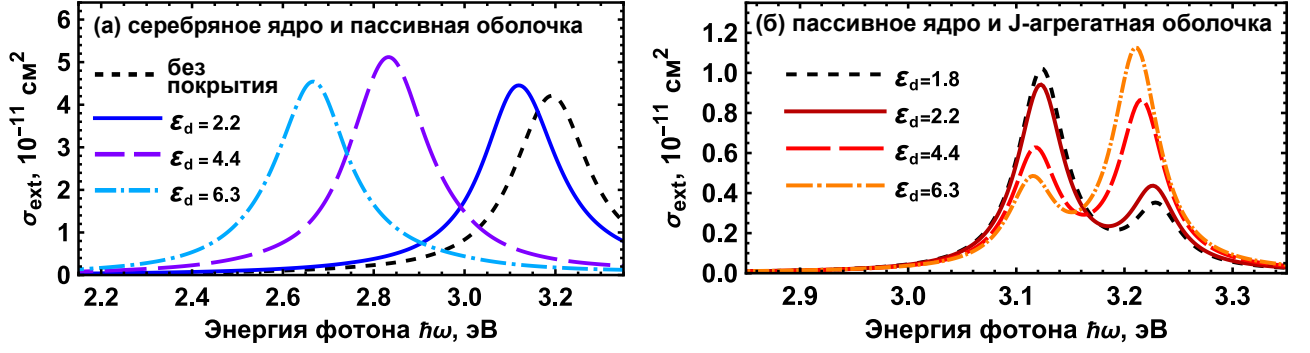


Рис. 3.7: Сечения экстинкции двухслойных наносфер: (а) серебряного ядра с пассивной диэлектрической оболочкой, (б) пассивного диэлектрического ядра с J-агрегатной оболочкой. В обоих случаях радиус ядра  $R_c = 12$  нм, полный радиус частицы  $R = 16$  нм. Диэлектрические проницаемости пассивных материалов составляют  $\epsilon_d = 2.2$  (сплошные кривые),  $\epsilon_d = 4.4$  (штриховые кривые) и  $\epsilon_d = 6.3$  (штрихпунктирные кривые). Черная штриховая кривая показывает спектр непокрытого ядра (а) и J-агрегатной оболочки, заполненной водой (б). Параметры J-агрегата:  $\epsilon_J^\infty = 2$ ,  $f_J = 0.2$ ,  $\hbar\omega_J = 3.10$  эВ,  $\hbar\gamma_J = 0.05$  эВ.

затухания возбуждений в металлическом ядре и внешней оболочке, которые характеризуются ширинами  $\gamma_{\text{pl}}$  и  $\gamma_{\text{ex}}$ , соответственно. Учет диссипации выполнен согласно подходу, изложенному в работе [173], в которой решалась задача о вакуумном расщеплении Раби при взаимодействии множества атомных осцилляторов с оптической модой резонатора. Следуя [173], частоты и ширины гибридных мод могут быть определены из секулярного уравнения, записанного в следующем матричном виде

$$\begin{vmatrix} \mathcal{L}_{\text{pl}}(\omega) & (2\check{\omega}_{\text{pl}}\check{\omega}_{\text{ex}}^+)^{1/2}g_+ & (2\check{\omega}_{\text{pl}}\check{\omega}_{\text{ex}}^-)^{1/2}g_- \\ (2\check{\omega}_{\text{pl}}\check{\omega}_{\text{ex}}^+)^{1/2}g_+ & \mathcal{L}_{\text{ex}}^+(\omega) & 0 \\ (2\check{\omega}_{\text{pl}}\check{\omega}_{\text{ex}}^-)^{1/2}g_- & 0 & \mathcal{L}_{\text{ex}}^-(\omega) \end{vmatrix} = 0, \quad (3.56)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{\text{pl}}(\omega) &= \check{\omega}_{\text{pl}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{pl}}\omega, \\ \mathcal{L}_{\text{ex}}^\pm(\omega) &= (\check{\omega}_{\text{ex}}^\pm)^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{ex}}\omega. \end{aligned}$$

Вид определителя (3.56) матрицы  $3 \times 3$  естественным образом следует из физической постановки задачи для исследуемой системы "ядро-оболочка", для которой необходимо принимать во внимание эффект расщепления J-полосы красителя, обусловленный наличием внутренней и внешней границ оболочки.

Аналитические выражения для констант плазмон-экситонной связи,  $g_+$  и  $g_-$ , выведены в работе на основе сравнения уравнения (3.37) для полюсов динамической поляризуемости двухслойной частицы с секулярным уравнением (3.56) для эффективного гамильтониана. Конкретные формулы получены путем приравнивания коэффициентов при соответствующих степенях частоты  $\omega$  в уравнениях

(3.37) и (3.56) и решения полученной системы уравнений. В результате длинной цепочки алгебраических расчетов получаем

$$g_{\pm}^2 = \frac{8\pi^2 V_{\text{sh}}}{9 V} \frac{\left(1 - \frac{32\pi^2 V_{\text{sh}}}{9 V} C_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}\right)}{\left[1 - \frac{8\pi V_{\text{sh}}}{3 V} (1 - C_{\text{sh}}^{\infty}) \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty}\right]^2} \eta_{\pm} \check{f}_{\text{pl}}^{\pm} \check{f}_{\text{ex}}^{\pm} \check{\omega}_{\text{pl}}^{\pm} \check{\omega}_{\text{ex}}^{\pm}, \quad (3.57)$$

$$\eta_{+} = \frac{\tilde{f}_{\text{ex}}^{+}(\omega_{\text{ex}}^{+})^2 C_{\text{ex}}^{+} [(\check{\omega}_{\text{ex}}^{+})^2 - (\omega_{\text{ex}}^{-})^2] + \tilde{f}_{\text{ex}}^{-}(\omega_{\text{ex}}^{-})^2 C_{\text{ex}}^{-} [(\check{\omega}_{\text{ex}}^{+})^2 - (\omega_{\text{ex}}^{+})^2]}{\tilde{f}_{\text{ex}}^{+}(\omega_{\text{ex}}^{+})^2 B_{\text{ex}}^{+} [(\check{\omega}_{\text{ex}}^{+})^2 - (\omega_{\text{ex}}^{-})^2] + \tilde{f}_{\text{ex}}^{-}(\omega_{\text{ex}}^{-})^2 B_{\text{ex}}^{-} [(\check{\omega}_{\text{ex}}^{+})^2 - (\omega_{\text{ex}}^{+})^2]}, \quad (3.58)$$

$$\eta_{-} = \frac{\tilde{f}_{\text{ex}}^{+}(\omega_{\text{ex}}^{+})^2 C_{\text{ex}}^{+} [(\omega_{\text{ex}}^{-})^2 - (\check{\omega}_{\text{ex}}^{-})^2] + \tilde{f}_{\text{ex}}^{-}(\omega_{\text{ex}}^{-})^2 C_{\text{ex}}^{-} [(\omega_{\text{ex}}^{+})^2 - (\check{\omega}_{\text{ex}}^{-})^2]}{\tilde{f}_{\text{ex}}^{+}(\omega_{\text{ex}}^{+})^2 B_{\text{ex}}^{+} [(\omega_{\text{ex}}^{-})^2 - (\check{\omega}_{\text{ex}}^{-})^2] + \tilde{f}_{\text{ex}}^{-}(\omega_{\text{ex}}^{-})^2 B_{\text{ex}}^{-} [(\omega_{\text{ex}}^{+})^2 - (\check{\omega}_{\text{ex}}^{-})^2]}. \quad (3.59)$$

Квадраты констант связи  $g_{+}$  и  $g_{-}$  оказываются пропорциональными произведению сил осцилляторов плазмона металлического ядра,  $\check{f}_{\text{pl}}$  (3.52), и экситонных резонансов оболочки,  $\check{f}_{\text{ex}}^{\pm}$  (3.54), собственных частот,  $\check{\omega}_{\text{pl}}$  (3.51) и  $\check{\omega}_{\text{ex}}^{\pm}$  (3.53), а также безразмерных факторов  $\eta_{+}$  и  $\eta_{-}$ , которые отражают различия в эффективности связи плазмона с верхней и нижней экситонными модами оболочки. Формулы (3.58) и (3.59) устанавливают связь  $\eta_{\pm}$  с невозмущенным взаимодействием величинами сил осцилляторов экситонных мод,  $\tilde{f}_{\text{ex}}^{\pm}$  (3.20), а также собственных частот,  $\omega_{\text{ex}}^{\pm}$  (3.19). Формула (3.57) также содержит вклад фоновых поляризуемостей ядра и оболочки,  $\tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}$  и  $\tilde{\alpha}_{\text{sh}}^{\infty}$ . Безразмерные коэффициенты  $C_{\text{sh}}^{\infty}$ ,  $C_{\text{ex}}^{\pm}$  и  $B_{\text{ex}}^{\pm}$  определяются формулами (3.35) и (3.55) и включают в себя зависимости от отношения объемов ядра и оболочки к полному объему наночастицы,  $V_{\text{c}}/V$  и  $V_{\text{sh}}/V$ .

При проведении конкретных расчетов констант плазмон-экситонной связи удобнее не вычислять промежуточные величины, входящие в формулы (3.57)–(3.59), а сразу пользоваться исходными параметрами диэлектрических проницаемостей металла,  $\varepsilon_{\text{m}}$ , J-агрегата,  $\varepsilon_{\text{J}}$ , и окружающей среды,  $\varepsilon_{\text{h}}$ . Поэтому ниже приведена альтернативная запись выражений для констант связи в наночастицах Ag/J-агрегат, когда оправдано использование модифицированной модели Друде (1.9):

$$g_{\pm}^2 = \frac{9 f_{\text{J}} \omega_{\text{p}} \omega_{\text{J}} \varepsilon_{\text{h}}^2 \mathcal{A}_{\pm} \mathcal{B}_{\pm} \frac{V_{\text{sh}}}{V} \sqrt{\frac{8V_{\text{c}}}{V X^2 + 8V_{\text{c}}}}}{4Q (\varepsilon_{\text{J}}^{\infty} + 2\varepsilon_{\text{h}})^2 \{3\varepsilon_{\text{h}} (\varepsilon_{\text{J}}^{\infty} + f_{\text{J}} + 2\varepsilon_{\text{h}}) [(1 + \frac{2V_{\text{c}}}{V}) \varepsilon_{\text{J}}^{\infty} + \frac{2V_{\text{sh}}}{V} \varepsilon_{\text{h}}]\}^{1/2}}. \quad (3.60)$$

Здесь  $Q$ ,  $X$ ,  $\mathcal{A}_{\pm}$  и  $\mathcal{B}_{\pm}$  являются безразмерными факторами, которые выражаются через отношение объемов ядра,  $V_{\text{c}}/V$ , и оболочки,  $V_{\text{sh}}/V$ , к полному объему частицы и оптические константы  $\varepsilon_{\text{m}}^{\infty}$ ,  $\varepsilon_{\text{J}}^{\infty}$  и  $\varepsilon_{\text{h}}$  в соответствии со следующими фор-

мулами

$$\begin{aligned}
 \mathcal{A}_{\pm} &= \left\{ \frac{\sqrt{X^2 + 8\frac{V_c}{V}} \pm \left[ X + 4\frac{V_c}{V} \left( \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_J^\infty + 2\varepsilon_h} - 1 \right) \right]}{\sqrt{X^2 + 8\frac{V_c}{V}} \mp \left[ X + 4\frac{V_c}{V} \left( \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_J^\infty + 2\varepsilon_h} - 1 \right) \right]} \right\}^{1/2}, \\
 \mathcal{B}_{\pm} &= 1 + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_J^\infty - \varepsilon_h}{\varepsilon_J^\infty + 2\varepsilon_h} \left[ X \mp \sqrt{X^2 + 8\frac{V_c}{V}} \right], \\
 Q &= \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_J^\infty + 2\varepsilon_h} \left[ \frac{3\varepsilon_J^\infty}{\varepsilon_J^\infty + 2\varepsilon_h} - \frac{2V_{sh}}{V} \frac{(\varepsilon_m^\infty - \varepsilon_J^\infty)(\varepsilon_J^\infty - \varepsilon_h)}{(\varepsilon_J^\infty + 2\varepsilon_h)(\varepsilon_m^\infty + 2\varepsilon_h)} \right], \\
 X &= 1 + \frac{2V_{sh}}{V} \left( \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_J^\infty + 2\varepsilon_h} - 1 \right).
 \end{aligned} \tag{3.61}$$

Согласно формуле (3.60), квадраты констант связи пропорциональны произведению плазменной частоты металла,  $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 N_e / m}$  (см. формулу (1.8)), центральной частоты J-полосы,  $\omega_J$ , а также эффективной силы осциллятора  $f_J$  (см. формулу (3.3)). При этом величина  $\tilde{f}_{pl}$ , которая не является свойством самого материала, а определяется граничными условиями для заданной геометрической формы частицы, уже не входит в (3.60) и (3.61) в явном виде.

Громоздкий характер конечных выражений (3.57)–(3.59) (и альтернативной формы их записи (3.60)–(3.61)) определяется спецификой решаемой задачи: гибридизация мод в двухслойной наночастице металл/J-агрегат, помимо резонансного плазмон-экситонного взаимодействия, сопровождается как изменением собственных частот резонансных составляющих поляризуемости ядра и оболочки под действием их фоновых поляризуемостей,  $\tilde{\alpha}_m^\infty$  и  $\tilde{\alpha}_{sh}^\infty$ , так и модификацией эффективных сил осцилляторов переходов по сравнению с соответствующими величинами, относящимися к невзаимодействующим друг с другом подсистемам. Таким образом, формулы (3.57) и (3.60) для констант  $g_+$  и  $g_-$  представлены в виде, который отражает влияние всех основных физических факторов на эффективность плазмон-экситонной связи в гибридных двухслойных наносферах Ag/J-агрегат.

### 3.3.4. Приближение вращающейся волны

Задача о построении эффективного гамильтониана для двухслойных наночастиц металл/J-агрегат допускает дополнительное упрощение, если воспользоваться широко используемым в оптике приближением вращающейся волны [198]. В частотном представлении это соответствует резонансному приближению, в рамках которого контуры Лоренца, описывающие плазмонный резонанс и два экситонных резонанса, заменяются членами с линейными по частоте слагаемыми в

знаменателе:

$$\alpha_m(\omega) \approx \alpha_m^\infty + \frac{1}{2} \frac{V_c \tilde{f}_{\text{pl}} \omega_{\text{pl}}}{\omega_{\text{pl}} - \omega - \frac{i\gamma_{\text{pl}}}{2}}, \quad (3.62)$$

$$\alpha_{\text{ex}}^+ \approx \frac{1}{2} \frac{V_{\text{sh}} \tilde{f}_{\text{ex}}^+ \omega_{\text{ex}}^+}{\omega_{\text{ex}}^+ - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2}}, \quad \alpha_{\text{ex}}^- \approx \frac{1}{2} \frac{V_{\text{sh}} \tilde{f}_{\text{ex}}^- \omega_{\text{ex}}^-}{\omega_{\text{ex}}^- - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2}}. \quad (3.63)$$

При использовании указанного приближения секулярное уравнение для описания плазмон-экситонной связи можно записать в виде

$$\begin{vmatrix} \check{\omega}_{\text{pl}} - \omega - \frac{i\gamma_{\text{pl}}}{2} & g_+ & g_- \\ g_+ & \check{\omega}_{\text{ex}}^+ - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2} & 0 \\ g_- & 0 & \check{\omega}_{\text{ex}}^- - \omega - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2} \end{vmatrix} = 0, \quad (3.64)$$

что формально соответствует уравнению на собственные значения эффективного трехмодового гамильтониана

$$\hat{H} = \hbar \begin{pmatrix} \check{\omega}_{\text{pl}} - \frac{i\gamma_{\text{pl}}}{2} & g_+ & g_- \\ g_+ & \check{\omega}_{\text{ex}}^+ - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2} & 0 \\ g_- & 0 & \check{\omega}_{\text{ex}}^- - \frac{i\gamma_{\text{ex}}}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.65)$$

Показательным является различие с традиционным двухуровневым гамильтонианом,

$$\hat{H} = \hbar \begin{pmatrix} \omega_{\text{pl}} - \frac{i\gamma_{\text{pl}}}{2} & g \\ g & \omega_{\text{J}} - \frac{i\gamma_{\text{J}}}{2} \end{pmatrix}, \quad (3.66)$$

который ранее преимущественно использовался в работах по тематике гибридных структур (см., например, [9, 66, 174]), но не учитывает эффект расщепления J-полосы в оболочке из-за наличия у нее внутренней и внешней границы.

Как показывает проведенный анализ, использование приближения вращающейся волны обеспечивает хорошее количественное соответствие для констант связи по сравнению с расчетами, выполненными на основе точного гамильтониана (3.29). Относительная ошибка оказывается порядка  $(\omega_{\text{J}} - \omega_{\text{ex}}^+)/\omega_{\text{ex}}^+$  и  $(\omega_{\text{J}} - \omega_{\text{ex}}^-)/\omega_{\text{ex}}^-$  для  $g_+$  и  $g_-$ , соответственно. Результаты анализа относительных сдвигов экситонных резонансов оболочки от положения центра J-полосы показывают (см. Рис. 3.3 и 3.4), что эта ошибка не превышает нескольких процентов. Тем не менее, все конкретные расчеты выполнены в данной работе с использованием точного гамильтониана (3.29).

### 3.3.5. Константы связи в наносферах Au/J-агрегат с учетом вклада межзонных переходов

В этом разделе представлено обобщение разработанного подхода к расчету констант плазмон-экситонной связи,  $g_-$  и  $g_+$ , с корректным учетом частотной зави-

симости вкладов как свободных, так и связанных электронов в диэлектрическую проницаемость,  $\varepsilon_m(\omega)$ , металлического ядра в широком спектральном диапазоне. Это позволяет распространить результаты теории не только на частицы с серебряным, но и с золотым ядром. Стандартным подходом к описанию диэлектрической функции благородного металла (Ag или Au) в таком случае является использование набора лоренцианов в дополнение к модифицированной формуле Друде (1.9). Их параметры, как правило, выбираются полуэмпирически [193, 199] для наилучшего согласия с экспериментальными данными (см., например, [121]). В этом общем случае уже не существует простых аналитических выражений для силы осциллятора и частоты плазмонного резонанса. Тем не менее, изложенный в предыдущем разделе подход к вычислению констант плазмон-экситонной связи методом эффективного гамильтониана может быть использован с некоторыми модификациями и здесь.

Поляризуемость единицы объема металлического ядра представим в виде

$$\tilde{\alpha}_m(\omega) = \left[ \tilde{\alpha}_m^\infty + \sum_{n=1}^N \frac{\tilde{f}_n \zeta_n^2}{\zeta_n^2 - \omega^2 - i\omega\delta_n} \right] + \frac{\tilde{f}_{pl} \omega_{pl}^2}{\omega_{pl}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{pl}}. \quad (3.67)$$

Здесь, дополнительно к частотно-независящему члену  $\tilde{\alpha}_m^\infty$  и последнему слагаемому, описывающему плазмонный резонанс с эффективной силой осциллятора  $\tilde{f}_{pl}$ , собственной частотой  $\omega_{pl}$  и шириной  $\gamma_{pl}$  (см. формулу (3.4)), полуэмпирическим путем добавлена сумма из  $N$  лоренцианов, которая обеспечивает наиболее точное описание вклада межзонных переходов в диэлектрическую функцию металла,  $\varepsilon_m$ . Таким образом, два слагаемых в квадратных скобках в формуле (3.67) служат для надежного описания вклада межзонных переходов. Такой вид аппроксимации позволяет корректно учесть фоновый вклад в поляризуемость, когда он оказывается частотно-зависимым, как, например, в случае золота.

В этом состоит отличие формулы (3.67) от (3.4), используемой в разделе 3.3.3, где фоновый вклад в поляризуемость полагался не зависящим от частоты,  $\omega$ , и описывался лишь одной константой,  $\tilde{\alpha}_m^\infty$  (см. формулу (3.5)). Такое приближение было оправдано при описании диэлектрической функции и поляризуемости серебра в видимом диапазоне спектра, представляющим наибольший интерес для целей данной работы. В случае же золота величины  $\tilde{f}_n$ ,  $\zeta_n$  и  $\delta_n$  являются, соответственно, эффективными силами осцилляторов, центральными частотами и ширинами этих контуров Лоренца, введенных в формулу (3.67) дополнительно к вкладу плазмонного резонанса (последнее слагаемое). Этот последний член в (3.67) хорошо воспроизводит форму спектрального пика в окрестности плазмонного резонанса

как для серебряных, так и для золотых наносфер. Поэтому значения  $\tilde{f}_{\text{pl}}$ ,  $\omega_{\text{pl}}$  и  $\gamma_{\text{pl}}$  можно определить однозначным образом, используя надежные теоретические или экспериментальные данные для спектров экстинкции металлических наночастиц.

Эффективный гамильтониан гибридной наночастицы металл/J-агрегат будем по-прежнему искать в виде (3.29). При этом представим гамильтониан,  $\hat{H}_{\text{pl}}$ , плазмонного ядра в следующем более общем виде:

$$\hat{H}_{\text{pl}} = \hbar\check{\omega}_{\text{pl}} \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) + \sum_n \hbar\check{\zeta}_n \left( \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n + \frac{1}{2} \right). \quad (3.68)$$

Здесь  $\hat{a}^\dagger$  и  $\hat{a}$  – операторы рождения и уничтожения плазмона (см. формулу (3.48)), а  $\hat{c}_n^\dagger$  и  $\hat{c}_n$  – операторы рождения и уничтожения виртуальных возбуждений осцилляторов, ответственных за частотно-зависящий вклад межзонных переходов в поляризуемость металлического ядра. Как и в формуле (3.48) раздела 3.3.3, модифицированные частоты  $\check{\omega}_{\text{pl}}$  и  $\check{\zeta}_n$  в формуле (3.68) имеют смысл резонансных частот в поляризуемости гипотетической двухслойной частицы, которая состоит из металлического ядра, покрытого пассивным слоем с диэлектрической константой  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{J}}^\infty$  вместо J-агрегата (см. формулу (3.3)). Использование величин  $\check{\omega}_{\text{pl}}$  и  $\check{\zeta}_n$  в выражении (3.68) позволяет еще на этапе выбора конкретной формы гамильтониана адекватным образом учесть влияние частотно-независимой части поляризуемости J-агрегатной оболочки красителя,  $\tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty$ , на спектр гибридной наночастицы металл/J-агрегат. В общем случае, рассматриваемом в этом разделе, значения  $\check{\omega}_{\text{pl}}$  и  $\check{\zeta}_n$  можно определить численно, находя действительные части полюсов выражения

$$\check{\alpha}_{\text{m}} = \frac{\left[ V_{\text{c}} - \frac{8\pi}{3} V_{\text{sh}} \left( 1 + \frac{V_{\text{c}}}{V} \right) (1 - C_{\text{sh}}^\infty) \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty \right] \tilde{\alpha}_{\text{m}} + V_{\text{sh}} \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty}{1 - \frac{32\pi^2}{9} \frac{V_{\text{sh}}}{V} C_{\text{sh}}^\infty \tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty \tilde{\alpha}_{\text{m}}} \quad (3.69)$$

для поляризуемости указанной выше гипотетической частицы металл/диэлектрик. Формально выражение (3.69) следует из формул (3.17), (3.36) и (3.34), если в них положить равными нулю члены  $\tilde{\alpha}_{\text{ex}}^\pm$ , описывающие экситонные резонансы оболочки, но сохранить член  $\tilde{\alpha}_{\text{sh}}^\infty$ , ответственный за её фоновую поляризуемость.

Для нахождения значений параметров, входящих в эффективный гамильтониан (3.29) гибридной плазмон-экситонной частицы с золотым ядром, требуется с помощью выражения (3.67) для  $\tilde{\alpha}_{\text{m}}$  привести формулу (3.69) к виду

$$\check{\alpha}_{\text{m}}(\omega) = \left[ \check{\alpha}_{\text{m}}^\infty + \sum_{n=1}^N \frac{V_{\text{c}} \check{f}_n \check{\zeta}_n^2}{\check{\zeta}_n^2 - \omega^2 - i\omega \check{\delta}_n} \right] + \frac{V_{\text{c}} \check{f}_{\text{pl}} \check{\omega}_{\text{pl}}^2}{\check{\omega}_{\text{pl}}^2 - \omega^2 - i\omega \check{\gamma}_{\text{pl}}}. \quad (3.70)$$

Выражение (3.70) содержит модифицированные значения фоновой поляризуемости,  $\check{\alpha}_m^\infty$ , резонансных частот,  $\check{\omega}_{\text{pl}}$  и  $\check{\zeta}_n$ , ширин,  $\check{\gamma}_{\text{pl}}$  и  $\check{\delta}_n$ , а также эффективных сил осцилляторов  $\check{f}_{\text{pl}}$  и  $\check{f}_n$ . Все эти параметры относятся к гипотетической частице, состоящей из металлического ядра, покрытого пассивным диэлектриком. С их помощью в модели эффективного гамильтониана корректно учитывается вклад фоновой поляризуемости оболочки двухслойной частицы металл/J-агрегат.

Указанные параметры можно найти с помощью полюсов и вычетов функции  $\check{\alpha}_m = \check{\alpha}_m(\omega)$  (3.69), определяемых численно. Так, ширины  $\check{\gamma}_{\text{pl}}$  и  $\check{\delta}_n$  в выражении (3.70) находятся из мнимых частей полюсов этой функции,  $\omega = z_n$  ( $n = 0, \dots, N$ ):  $\check{\gamma}_{\text{pl}} = -2 \text{Im } z_0$ ,  $\check{\delta}_n = -2 \text{Im } z_n$ . Затем можно вычислить резонансные частоты,  $\check{\omega}_{\text{pl}} = \left[ (\text{Re } z_0)^2 + \check{\gamma}_{\text{pl}}^2/4 \right]^{1/2}$ ,  $\check{\zeta}_n = \left[ (\text{Re } z_n)^2 + \check{\delta}_n^2/4 \right]^{1/2}$ . Наконец, эффективные силы осцилляторов,  $\check{f}_{\text{pl}}$ , находятся через вычеты функции  $\check{\alpha}_m = \check{\alpha}_m(\omega)$  (3.69) в ее полюсах:

$$\check{f}_{\text{pl}} = -\frac{2}{V_c \check{\omega}_{\text{pl}}^2} \text{Re}\{z_0\} \text{Res}_{\omega=z_0} \{\check{\alpha}_m(\omega)\}, \quad \check{f}_n = -\frac{2}{V_c \check{\zeta}_n^2} \text{Re}\{z_n\} \text{Res}_{\omega=z_n} \{\check{\alpha}_m(\omega)\}. \quad (3.71)$$

Описанная выше процедура расчета параметров  $\check{f}_{\text{pl}}$ ,  $\check{\omega}_{\text{pl}}$  и  $\check{\gamma}_{\text{pl}}$ , используемых в эффективном гамильтониане и при выводе констант плазмон-экситонной связи, основана на поиске полюсов и вычетов выражения (3.69) при подстановке в него формулы (3.67). Поэтому искомые величины  $\check{f}_{\text{pl}}$ ,  $\check{\omega}_{\text{pl}}$  и  $\check{\gamma}_{\text{pl}}$  неявным образом зависят от всех исходных параметров, фигурирующих в (3.67), а именно от  $\tilde{\alpha}_m^\infty$ ,  $\tilde{f}_{\text{pl}}$ ,  $\omega_{\text{pl}}$ ,  $\gamma_{\text{pl}}$ ,  $\tilde{f}_n$ ,  $\zeta_n$  и  $\delta_n$  ( $n = 1, \dots, N$ ). Заметим, что за исключением изложенных здесь шагов по нахождению параметров плазмонной подсистемы все остальные этапы расчета констант плазмон-экситонной связи не требуют привлечения численных расчетов и выполняются аналитически.

Взаимодействие металлического ядра и J-агрегатной оболочки описывается в этом общем случае оператором

$$\hat{\mathcal{V}} = \hbar g_+ (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) (\hat{b}_+^\dagger + \hat{b}_+) + \hbar g_- (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) (\hat{b}_-^\dagger + \hat{b}_-) + \sum_{n=1}^N \left[ \hbar \varkappa_n^+ (\hat{c}^\dagger + \hat{c}) (\hat{b}_+^\dagger + \hat{b}_+) + \hbar \varkappa_n^- (\hat{c}^\dagger + \hat{c}) (\hat{b}_-^\dagger + \hat{b}_-) \right]. \quad (3.72)$$

Его особенность состоит в том, что наряду с константами плазмон-экситонной связи,  $g_+$  и  $g_-$ , он содержит ряд дополнительных параметров:  $\varkappa_1^-, \dots, \varkappa_N^-$  и  $\varkappa_1^+, \dots, \varkappa_N^+$ , которые описывают эффективное электромагнитное взаимодействие между экситонными резонансами оболочки и вкладами межзонных переходов в поляризуемость металлического ядра. Константы связи  $g_\pm$  и параметры  $\varkappa_n^\pm$  ( $n = 1, \dots, N$ )

находятся на основе подхода, сформулированного в разделе 3.3.3. В рамках этого подхода приравниваются друг другу коэффициенты при одинаковых степенях частоты света,  $\omega$ , в секулярном уравнении для эффективного гамильтониана,  $\hat{H}$ , гибридной частицы и в уравнении на полюса ее динамической поляризуемости,  $\alpha(\omega)$  (см. формулы (3.37) и (3.29)). Корректный учет межзонных переходов достигается при этом благодаря использованию обобщенных выражений для слагаемых (3.68) и (3.72) в полном гамильтониане (3.29).

После серии рутинных преобразований финальные выражения для квадратов констант плазмон-экситонной связи  $g_+$  и  $g_-$ , корректно учитывающие вклад межзонных переходов в диэлектрическую функцию металла  $\varepsilon_m(\omega)$ , принимают вид

$$g_{\pm}^2 = \check{f}_{\text{pl}} f_{\text{J}} \check{\omega}_{\text{pl}} \omega_{\text{J}} \Theta_{\pm}, \quad (3.73)$$

$$\Theta_{\pm} = \frac{\pi \varepsilon_{\text{h}} \mathcal{A}_{\pm} \mathcal{B}_{\pm} \frac{V_{\text{sh}}}{V} \sqrt{\frac{8V_{\text{c}}}{VX^2 + 8V_{\text{c}}}}}{Q \left\{ 3\varepsilon_{\text{h}} (\varepsilon_{\text{J}}^{\infty} + 2\varepsilon_{\text{h}}) (\varepsilon_{\text{J}}^{\infty} + f_{\text{J}} + 2\varepsilon_{\text{h}}) \left[ \left(1 + \frac{2V_{\text{c}}}{V}\right) \varepsilon_{\text{J}}^{\infty} + \frac{2V_{\text{sh}}}{V} \varepsilon_{\text{h}} \right] \right\}^{1/2}} \quad (3.74)$$

Поясним физический смысл величин, входящих в формулу (3.73). Во-первых, это выражение включает в себя произведение эффективной силы осциллятора J-полосы красителя,  $f_{\text{J}}$ , и центральной частоты этой полосы,  $\omega_{\text{J}}$ . Обе эти величины входят в исходную формулу (3.3) для диэлектрической проницаемости J-агрегата. Во-вторых, в (3.73) входит произведение модифицированной силы осциллятора,  $\check{f}_{\text{pl}}$ , и частоты,  $\check{\omega}_{\text{pl}}$ , плазмонного резонанса. Рецепт вычисления величин  $\check{f}_{\text{pl}}$  и  $\check{\omega}_{\text{pl}}$  сводится к поиску полюсов и вычетов выражения (3.69) для поляризуемости двухслойной гипотетической частицы, состоящей из металлического ядра и пассивной оболочки с диэлектрической константой  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{J}}^{\infty}$  (см. текст, поясняющий формулы (3.68)–(3.70)). Последним множителем в формуле (3.73) для квадратов констант связи,  $g_+^2$  и  $g_-^2$ , является безразмерный параметр  $\check{\Theta}_{\pm}$  (3.74), который, в свою очередь, содержит безразмерные факторы  $Q$ ,  $X$ ,  $\mathcal{A}_{\pm}$  и  $\mathcal{B}_{\pm}$ , определяемые формулой (3.61). Отметим, что после подстановки (3.61) в (3.74) все эти факторы в конечном итоге выражаются через исходные оптические константы J-агрегата,  $f_{\text{J}}$  и  $\varepsilon_{\text{J}}^{\infty}$ , металла,  $\varepsilon_{\text{m}}^{\infty}$ , окружающей среды,  $\varepsilon_{\text{h}}$ , а также отношения объемов ядра и оболочки к полному объему частицы,  $V_{\text{c}}/V$  и  $V_{\text{sh}}/V$ . Это является удобным для проведения конкретных расчетов.

Эффективные параметры  $\kappa_n^{\pm}$ , электромагнитной связи экситонных мод оболочки с виртуальными возбуждениями осцилляторов, описывающих межзонные переходы в металле, рассчитываются по формулам, аналогичным (3.57), но с заменой величин  $\check{f}_{\text{pl}}$  и  $\check{\omega}_{\text{pl}}$  на  $\check{f}_n$  и  $\check{\zeta}_n$ , соответственно (см. формулу (3.70) и пояснение

к ней). Расчет этих величин необходим для корректного определения собственных частот и гибридных мод на основе эффективного гамильтониана (3.29) с оператором взаимодействия (3.72).

### 3.4. Результаты и обсуждение

#### 3.4.1. Поведение энергетических ветвей гибридных мод

Обсудим теперь поведение энергетических ветвей гибридных мод, возникающих в гибридной системе, состоящей из металлического ядра и J-агрегатной оболочки красителя. С целью иллюстрации новизны предлагаемого подхода проведено сравнение результатов разработанной теории с расчетами, выполненными с использованием традиционной модели двух связанных осцилляторов. В то время как предложенный в диссертации подход для частиц "ядро-оболочка" (см. Рис. 3.1а) основан на использовании трехмодового эффективного гамильтониана (3.40), сравнение полученных на его основе результатов выполнено с традиционной моделью двухуровневого гамильтониана (1.30), содержащего лишь одну константу,  $g$ , характеризующую эффективность плазмон-экситонной связи в системе двух связанных точечных диполей, находящихся друг от друга на некотором расстоянии  $r$ . Если геометрия исследуемой системы отличается от представленной на Рис. 3.1б, то величина  $r$  является, по существу, подгоночным параметром модели. В целях проведения более корректного сравнения моделей, здесь выполнено дополнительное обобщение двухуровневого гамильтониана. Оно состоит в модификации входящих в двухуровневый гамильтониан (1.30) собственных частот плазмона и экситона:

$$\tilde{\omega}_{\text{pl}} = \omega_{\text{pl}} \left( 1 - \frac{1}{2} \left[ \frac{V_{\text{sh}} V_{\text{c}} \tilde{\alpha}_{\text{J}}^{\infty} \tilde{f}_{\text{pl}}}{r^6 \varepsilon_{\text{h}}^2 - V_{\text{sh}} V_{\text{c}} \tilde{\alpha}_{\text{J}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}} \right] \right), \quad (3.75)$$

$$\tilde{\omega}_{\text{ex}} = \omega'_{\text{J}} \left( 1 - \frac{1}{2} \left[ \frac{V_{\text{sh}} V_{\text{c}} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty} \tilde{f}_{\text{J}}}{r^6 \varepsilon_{\text{h}}^2 - V_{\text{sh}} V_{\text{c}} \tilde{\alpha}_{\text{J}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}} \right] \right), \quad (3.76)$$

которые оказываются смещены по отношению к своим невозмущенным значениям,  $\omega_{\text{pl}}$  и  $\omega'_{\text{J}}$ , из-за влияния фоновых поляризуемостей,  $\tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty}$  и  $\tilde{\alpha}_{\text{J}}^{\infty}$ , единицы объема ядра и J-агрегата. Известное уравнение (1.37) позволяет получить простое выражение для квадрата константы связи

$$g^2 = \frac{V_{\text{c}} V_{\text{sh}} r^6 \varepsilon_{\text{h}}^2 \tilde{f}_{\text{pl}} \tilde{f}_{\text{J}} \omega_{\text{pl}} \omega'_{\text{J}}}{4 (r^6 \varepsilon_{\text{h}}^2 - V_{\text{c}} V_{\text{sh}} \tilde{\alpha}_{\text{J}}^{\infty} \tilde{\alpha}_{\text{m}}^{\infty})^2}, \quad (3.77)$$

в двухуровневом эффективном гамильтониане (1.30), где по сравнению с традиционным вариантом (1.42) дополнительно учтен вклад фоновых поляризуемостей.

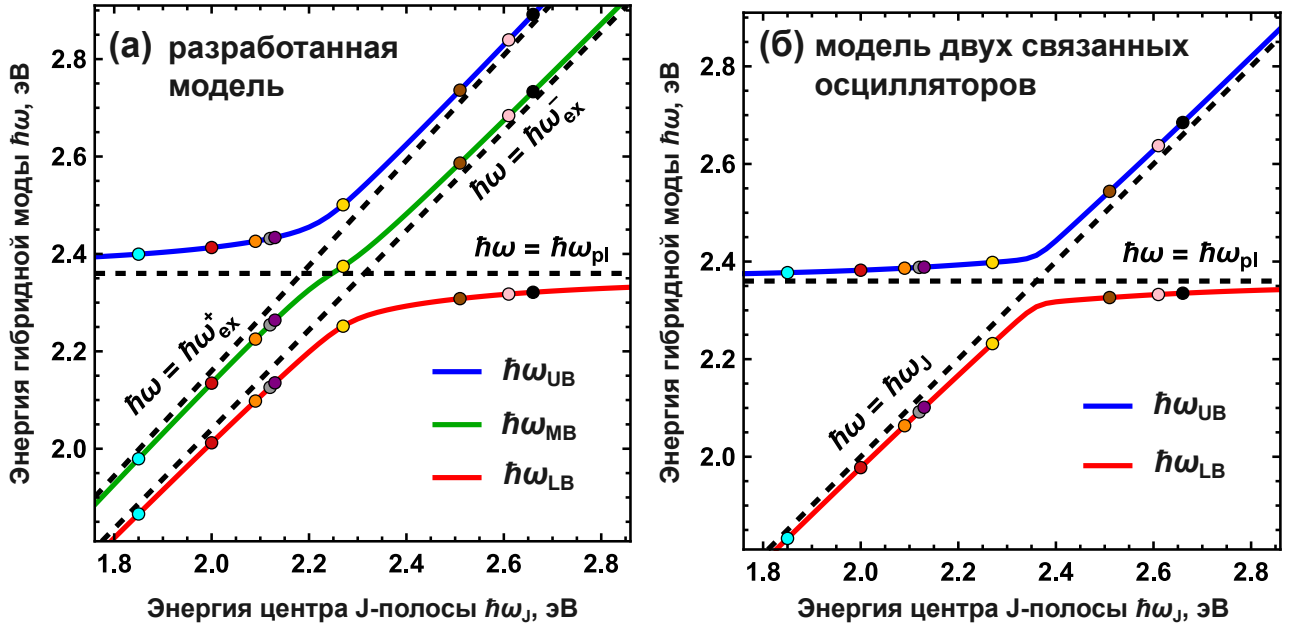


Рис. 3.8: Энергетические ветви гибридных плазмон-экситонных мод наносферы "ядро-оболочка": (а) – разработанная в работе модель (см. формулу (3.40)) и (б) – модель двух связанных осцилляторов (см. формулу (1.30)). Синие, зеленые и красные кривые – верхняя (UB), средняя (MB) и нижняя (LB) энергетические ветви, соответственно. Черные штриховые линии – энергия невозмущенного плазмонного резонанса,  $\hbar\omega_{pl}$ , центральная энергия перехода в J-полосе,  $\hbar\omega_J$ , а также энергии экситонных резонансов оболочки,  $\hbar\omega_{ex}^+$  и  $\hbar\omega_{ex}^-$ . Расчёты выполнены при  $\hbar\omega_{pl} = 2.36$  эВ,  $\hbar\gamma_{pl} = 0.38$  эВ,  $\omega_{ex}^-/\omega_J = 1.02$ ,  $\omega_{ex}^+/\omega_J = 1.08$ ,  $\hbar\gamma_{ex} = 0.04$  эВ,  $\hbar g_+ = \hbar g_- = 100$  мэВ. Цветные маркеры соответствуют значениям  $\hbar\omega_J$  для красителей с аббревиатурами Thia(Ph) (●), Thia(Et) (●), JC1 (●), TDBC (●), PIC (●), DP-OXTC (●), SP-DVTN1AM (●), TC (●) и SP-TN1AM (●) (см. таблицу 1.1).

Поведение энергий гибридных плазмон-экситонных мод в зависимости от энергии перехода в J-полосе красителя,  $\hbar\omega_J$ , продемонстрировано на Рис. 3.8, где результаты разработанной в диссертации теории (а) сравниваются с моделью двух связанных осцилляторов (б). В расчетах были выбраны одинаковые значения обычной константы связи,  $g$ , и двух констант связи,  $g_+$  и  $g_-$ , введенных в диссертации. Важно отметить, что ввиду большого разнообразия J-агрегатов использование того или иного красителя позволяет покрыть практически весь видимый диапазон спектра. На рисунке это показывают маркеры различных цветов, каждый цвет соответствует энергии перехода,  $\hbar\omega_J$ , в J-полосе определенного красителя (см. подпись к Рис. 3.8).

Из сравнения Рис. 3.8а и 3.8б видно, что энергетические ветви, рассчитанные в рамках разработанной здесь теории, демонстрирует качественно иное поведение, чем энергетические ветви в модели двух связанных осцилляторов. В этих двух случаях оказывается существенно различным как само число ветвей гибридных

мод, так и предельные значения, к которым они сходятся при увеличении спектрального расстояния между резонансными частотами,  $\delta = |\omega_{\text{pl}} - \omega_{\text{J}}|$ . Традиционная модель (см. Рис. 3.8б) предсказывает наличие двух энергетических ветвей: верхней (синяя кривая, UB – Upper Branch) и нижней (красная кривая, LB – Lower Branch), со стандартным антипересечением в окрестности резонанса,  $\delta = 0$  [21, 152]. Подобное поведение имеет место во многих областях оптики и квантовой физики [200, 201]. Предельные значения энергий для этих двух ветвей совпадает с энергиями невзаимодействующих плазмонного резонанса,  $\hbar\omega_{\text{pl}}$ , и экситонного перехода,  $\hbar\omega_{\text{J}}$ , в молекулярном J-агрегате.

Использование разработанной в диссертации расширенной модели приводит к появлению трех энергетических ветвей: верхней, нижней и средней (MB – Middle Branch, зеленая кривая на Рис. 3.8а). Две из этих трех энергетических ветвей сходятся к энергиям расщепленных резонансов оболочки,  $\hbar\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\hbar\omega_{\text{ex}}^-$  (см. формулу (3.19)). Как показано в разделе 3.2, они отличаются от  $\hbar\omega_{\text{J}}$  из-за наличия внутренней и внешней границ органического J-агрегатного слоя (см. Рис. 3.2). Третья ветвь асимптотически сходится к энергии плазмонного резонанса,  $\hbar\omega_{\text{pl}}$ . Такое поведение гибридных мод напрямую следует из эффективного гамильтониана (3.29), описывающего ближнепольное взаимодействие дипольного плазмонного резонанса с двумя экситонными резонансами оболочки.

Ниже показано, как изменяются спектры поглощения света гибридными наночастицами при использовании разработанной модели вместо традиционной. Для проведения такого сравнения воспользуемся выражением (1.36) для динамической поляризуемости системы двух связанных точечных диполей [175], находящихся друг от друга на расстоянии  $r$ . Ранее выражение (1.36) для динамической поляризуемости  $\alpha(\omega)$  использовалось для решения задачи о рассеянии света наночастицами в квазистатическом приближении [175, 176]. Отметим, что для систем ”ядро-оболочка”, входящий в (1.36) параметр  $r$  больше не может интерпретироваться как расстояние между плазмонной и экситонной подсистемами и должен рассматриваться просто как некоторый эффективный параметр.

На рисунке 3.9 приведено сравнение результатов расчётов сечения поглощения света двухслойной наносферой с серебряным ядром и оболочкой из J-агрегата красителя. Чтобы продемонстрировать результаты для различных положений экситонного и плазмонного резонансов относительно друг друга, были выбраны три различных значения энергии экситонного перехода  $\hbar\omega_{\text{J}}'$  в поляризуемости единицы объема J-агрегата (см. формулу (3.12)): (а)  $\hbar\omega_{\text{J}}' = 3.14$  эВ ( $\omega_{\text{J}}' = \omega_{\text{pl}}$ ), (б)

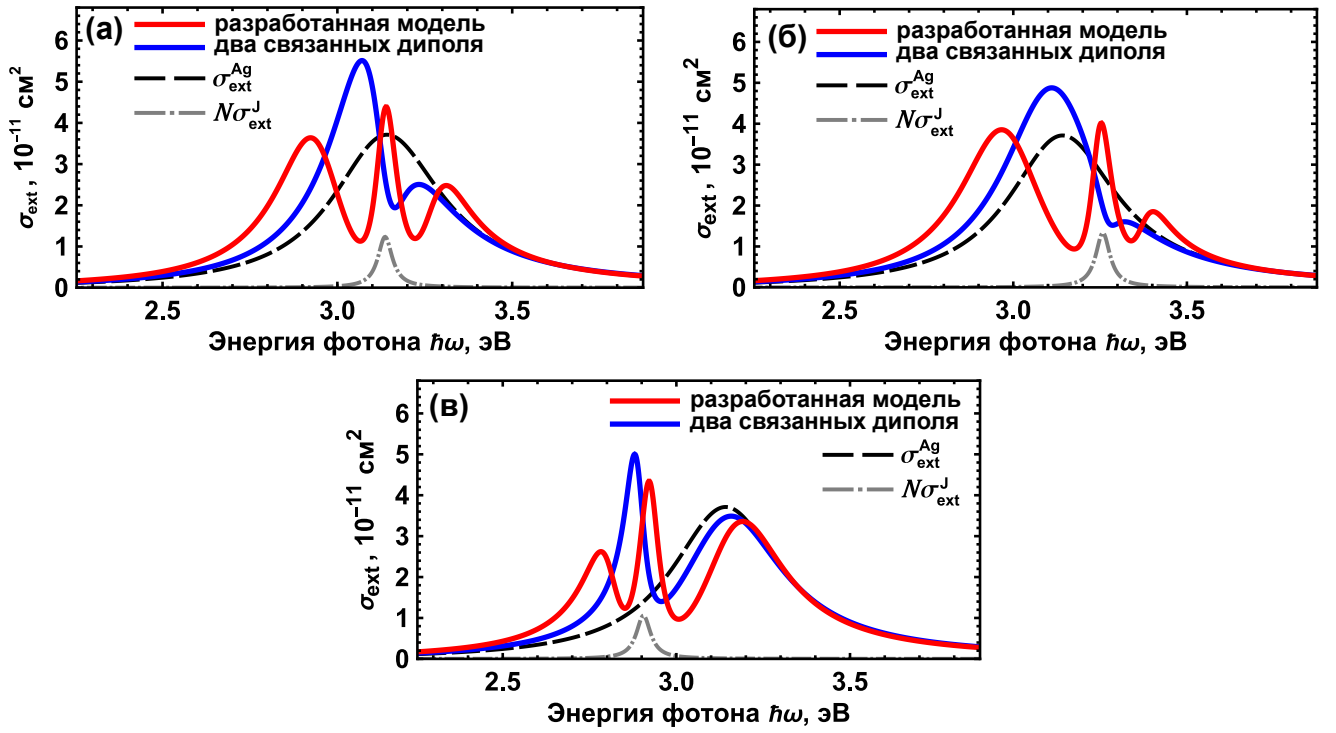


Рис. 3.9: Сечения поглощения света наносферами Ag/J-агрегат в воде, рассчитанные с помощью разработанной модели (красные кривые) и модели двух связанных осцилляторов (синие кривые). Радиус ядра составляет  $R_c = 15$  нм, полный радиус частицы –  $R = 18$  нм. Энергия плазмонного резонанса фиксирована,  $\hbar\omega_{pl} = 3.14$  эВ; энергия экситонного резонанса варьируется: (а)  $\hbar\omega'_j = 3.14$  эВ ( $\omega'_j = \omega_{pl}$ ), (б)  $\hbar\omega'_j = 3.26$  эВ ( $\omega'_j > \omega_{pl}$ ), (в)  $\hbar\omega'_j = 2.91$  эВ ( $\omega'_j < \omega_{pl}$ ). Штриховые кривые – сечения непокрытого серебряного ядра,  $\sigma_{ext}^{Ag}$ . Штрихпунктирные кривые – сумма сечений эквивалентного количества J-агрегатов в растворе,  $N\sigma_{ext}^J$ . Другие параметры, использованные в расчетах:  $\hbar\omega_{pl} = 3.14$  эВ,  $\hbar\gamma_{pl} = 0.383$  эВ,  $\hbar\gamma_{ex} = 0.05$  эВ,  $\tilde{f}_{pl} = 0.12$ ,  $\tilde{f}_J = 0.007$ ,  $\tilde{\alpha}_m^\infty = 3.25$  и  $\tilde{\alpha}_j^\infty = 0.58$ .

$\hbar\omega'_j = 3.26$  эВ ( $\omega'_j > \omega_{pl}$ ) и (в)  $\hbar\omega'_j = 2.91$  эВ ( $\omega'_j < \omega_{pl}$ ). Остальные основные параметры плазмонной и экситонной подсистем выбраны одинаковыми:  $\hbar\omega_{pl} = 3.14$  эВ,  $\hbar\gamma_{pl} = 0.383$  эВ,  $\hbar\gamma_{ex} = 0.05$  эВ,  $\tilde{f}_{pl} = 0.12$ ,  $\tilde{f}_J = 0.007$ ,  $\tilde{\alpha}_m^\infty = 3.25$  и  $\tilde{\alpha}_j^\infty = 0.58$ . Красные и синие кривые на Рис. 3.9 показывают расчеты в рамках разработанной в диссертации модели и модели двух связанных осцилляторов, соответственно. Дополнительно пунктирными кривыми показаны спектры поглощения непокрытого серебряного ядра,  $\sigma_{ext}^{Ag}(\omega)$ , штрихпунктирные кривые показывают суммарное сечение экстинкции J-агрегатов в растворе, взятых в том же количестве, что и в оболочке частицы,  $N\sigma_{ext}^J = 4\pi k_h \text{Im} \{V_{sh} \tilde{\alpha}_J\}$ .

Как следует напрямую из результатов, представленных на Рис. 3.9а–3.9в, общее количество пиков и провалов в спектрах экстинкции гибридной наночастицы оказывается разным для двух рассматриваемых моделей. Разработанная в диссертации модель предсказывает три пика, тогда как традиционная модель двух

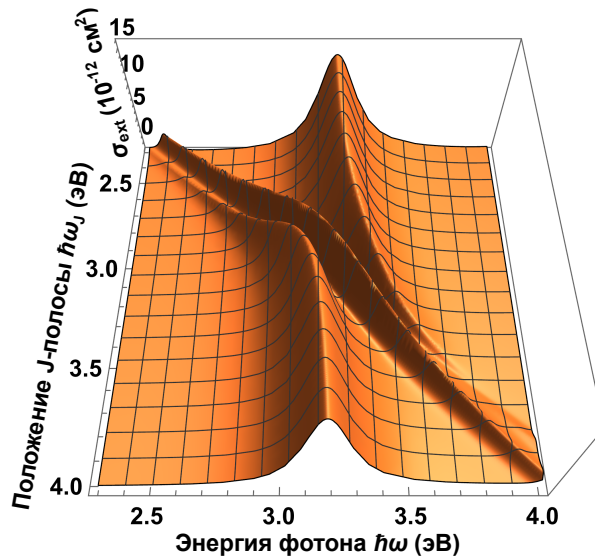


Рис. 3.10: Сечение экстинкции света,  $\sigma_{\text{ext}}$ , двухслойной наночастицей Ag/J-агрегат в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega$ , и от положения центра J-полосы,  $\hbar\omega_J$ . В качестве окружающей среды выбрана вода, радиус ядра  $R_c = 8$  нм, радиус внешней оболочки  $R = 10$  нм, параметры диэлектрической функции (3.3) J-агрегата:  $\hbar\gamma_J = 0.06$  эВ,  $f_J = 0.2$ ,  $\varepsilon_J^\infty = 2$ .

связанных диполей – два пика. Кроме того, положения максимумов спектральных пиков гибридных мод существенно различаются в этих двух случаях. Наиболее заметным отличием является то, что предложенная здесь модель предсказывает наличие выраженного провала экстинкции в окрестности тех значений энергии фотона,  $\hbar\omega$ , для которых модель двух связанных точечных диполей дает интенсивный пик: при  $\hbar\omega = 3.07$  эВ и  $\hbar\omega = 3.23$  эВ (Рис. 3.9а), при  $\hbar\omega = 3.15$  эВ (Рис. 3.9б), а также вблизи  $\hbar\omega = 2.87$  эВ (Рис. 3.9в). Примеры различного поведения спектральных кривых наглядно указывают на неприменимость модели двух связанных точечных диполей для корректного описания спектров экстинкции гибридных наночастиц типа ”ядро-оболочка”. С другой стороны, разработанная в настоящей работе модель обоснована с физической точки зрения, поскольку она правильно учитывает наличие двух экситонных мод оболочки, взаимодействующих с дипольным плазмоном ядра. Наличие трех спектральных пиков поглощения света для двухслойных частиц металл/J-агрегат было показано ранее с помощью квазистатического варианта теории Ми [61, 64], что подтверждает достоверность результата. В отличие от имеющихся работ, разработанный в диссертации подход для наночастиц ”ядро-оболочка” устанавливает взаимосвязь между поведением этих ветвей и величинами констант плазмон-экситонной связи,  $g_+$  и  $g_-$ , введенных полностью обоснованным с физической точки зрения образом.

Обсудим теперь поведение спектральных пиков гибридных мод в зависимости

от величины отстройки,  $\delta\omega = |\omega_{\text{pl}} - \omega_{\text{J}}|$ , между положением плазмонного резонанса и центром J-полосы красителя. Для этого выполнена серия расчетов сечений экстинкции света,  $\sigma_{\text{ext}}$ , двухслойной наносферой с серебряным ядром радиусом  $R_{\text{c}} = 8$  нм и внешней J-агрегатной оболочкой радиусом  $R = 10$  нм. Трёхмерный график на Рис. 3.10 показывает полученные результаты для сечения  $\sigma_{\text{ext}}$  в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega$ , и от положения центра J-полосы,  $\hbar\omega_{\text{J}}$ . Положение плазмонного резонанса серебряного ядра составляет  $\hbar\omega_{\text{pl}} = 3.22$  эВ. При больших значениях отстройки,  $\delta\omega$ , один из спектральных пиков, расположенный вблизи невозмущенной частоты дипольного плазмон-поляритона  $\omega_{\text{pl}}$ , является достаточно интенсивным по сравнению с двумя слабыми расщепленными пиками, расположенными в окрестности собственных частот экситонных мод оболочки  $\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\omega_{\text{ex}}^-$ . Более сложное спектральное поведение реализуется при малых значениях отстройки  $\delta\omega$ , когда центральная частота J-полосы молекулярного агрегата,  $\omega_{\text{J}}$ , практически совпадает с частотой дипольного плазмонного резонанса,  $\omega_{\text{pl}}$ . Как наглядно продемонстрировано в центральной части Рис. 3.10, в этом случае формируются три пика гибридных мод, сравнимых по амплитуде с невозмущенным пиком плазмонного резонанса в серебряном ядре. Видно также, что между этими тремя пиками экстинкции имеются два глубоких провала. Такое спектральное поведение непосредственно следует из анализа эффективного гамильтониана (3.29) с оператором взаимодействия (3.50), описывающего ближнепольную электромагнитную связь дипольного плазмон-поляритона с двумя расщепленными экситонными модами органической оболочки гибридной частицы.

### 3.4.2. Собственные частоты и спектральные положения гибридных мод

Рассмотрим поведение энергетических ветвей гибридных мод для наночастиц Ag/J-агрегат в зависимости от эффективной силы осциллятора в J-полосе красителя (см. формулу (3.3)). Все остальные параметры J-агрегата ( $\omega_{\text{J}}$ ,  $\gamma_{\text{J}}$  и  $\varepsilon_{\text{J}}^{\infty}$ ) выбраны равными соответствующим значениям для красителя ТС [91]. На рисунке 3.11 приведены результаты расчетов собственных энергий гибридных мод (сплошные кривые) и соответствующих положений максимумов в сечениях экстинкции (пунктирные кривые), полученные в рамках аналитической модели эффективного "трехмодового" гамильтониана (см. Раздел 3.3.3). Для сравнения показаны значения сечений экстинкции, полученных с использованием обобщенной теории Ми (цветной график плотности). Собственные частоты гибридных мод, соответствующие верхней, средней и нижней энергетическим ветвям, обозначены

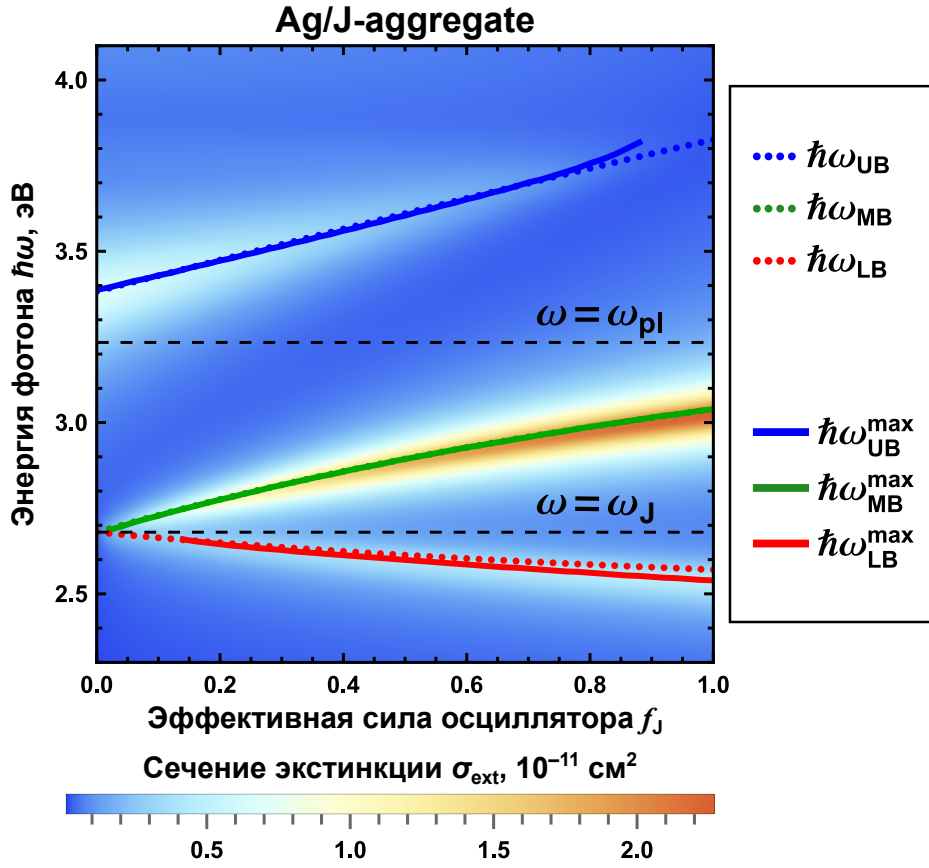


Рис. 3.11: Сечения экстинкции света (цветовая шкала) наносферы Ag/J-агрегат в воде в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega$  (вертикальная ось), и эффективной силы осциллятора J-полосы,  $f_J$  (горизонтальная ось). Красная, зеленая и синяя кривые соответствуют нижней, средней и верхней гибридным модам, полученным с помощью разработанной модели: пунктирные кривые – собственные энергии ( $\hbar\omega_{LB}$ ,  $\hbar\omega_{MB}$ ,  $\hbar\omega_{UB}$ ), сплошные кривые – положения максимумов спектральных пиков ( $\hbar\omega_{LB}^{\max}$ ,  $\hbar\omega_{MB}^{\max}$ ,  $\hbar\omega_{UB}^{\max}$ ). Черные пунктирные кривые – положения резонансов плазмона,  $\hbar\omega_{pl}$ , и центра J-полосы,  $\hbar\omega_J$ . Радиус ядра –  $R_c = 8$  нм, полный радиус –  $R = 10$  нм. Параметры J-агрегата [91]:  $\omega_J = 2.68$  эВ,  $\gamma_J = 0.066$  эВ,  $\varepsilon_J^\infty = 1$ .

как  $\omega_{UB}$ ,  $\omega_{MB}$  и  $\omega_{LB}$ , в то время как  $\omega_{UB}^{\max}$ ,  $\omega_{MB}^{\max}$  и  $\omega_{LB}^{\max}$  указывают положения максимумов спектральных пиков. В дополнение к Рис. 3.11, на Рис. 3.12 показано сравнение спектров экстинкции при четырех отдельных значениях силы осциллятора:  $f_J = 0.1$  (а),  $f_J = 0.2$  (б),  $f_J = 0.5$  (в) и  $f_J = 0.9$  (г).

Как видно из рисунка 3.11, разработанная в диссертации модель, основанная на эффективном гамильтониане (3.29), хорошо описывает поведение всех трех энергетических ветвей: верхней (синяя кривая, UB), средней (зеленая кривая, MB) и нижней (красная кривая, LB). Когда сила осциллятора  $f_J$  равна нулю, нижняя и средняя ветви сходятся к одному и тому же значению частоты,  $\omega_{MB} = \omega_{LB} = \omega_J$ . В области малых значений силы осциллятора,  $0 < f_J \lesssim 0.15$ , нижняя ветвь  $\hbar\omega_{LB}$  не различается в пределах ширины пика средней ветви,  $\hbar\omega_{MB}$ , что выражено крас-

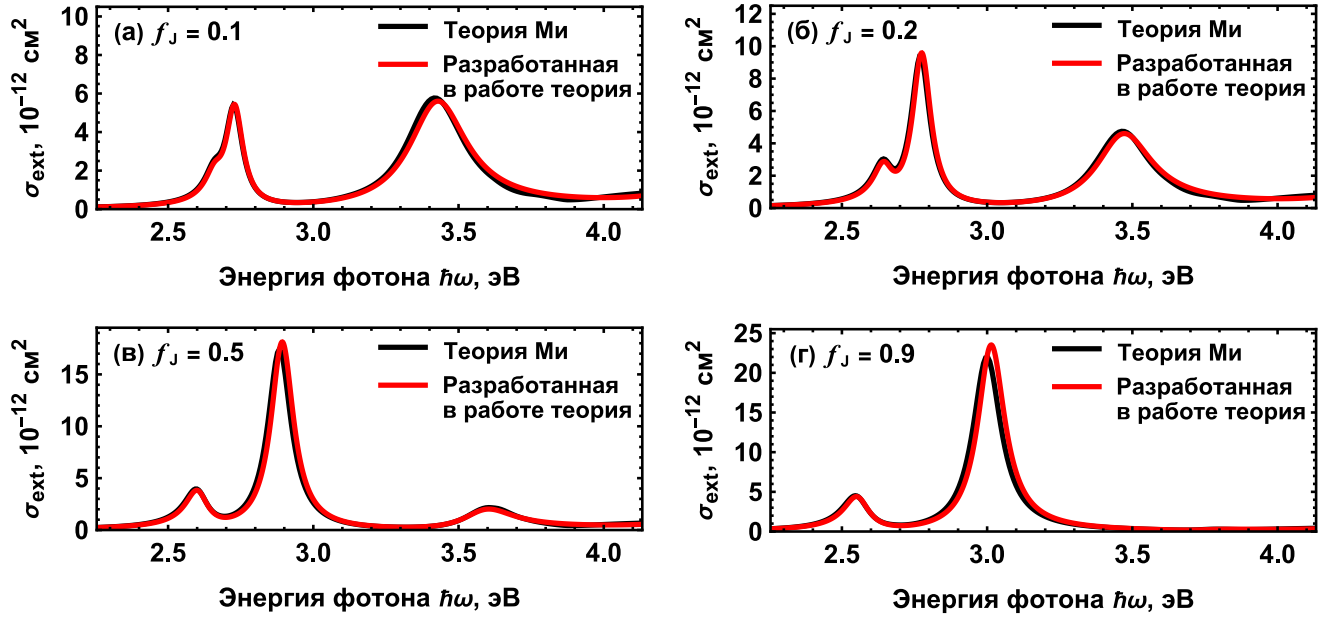


Рис. 3.12: Сечения экстинкции наносфер Ag/J-агрегат в водном растворе в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega$ . Красная и черная кривые получены с использованием разработанной в диссертации модели и обобщенной теории Ми, соответственно. Показаны результаты для четырех значений силы осциллятора перехода в J-полосе:  $f_J = 0.1$  (а),  $f_J = 0.2$  (б),  $f_J = 0.5$  (в),  $f_J = 0.9$  (г). Остальные параметры диэлектрической проницаемости и радиусы ядра и оболочки такие же, как на Рис. 3.11.

ным пунктиром на Рис. 3.11 (см. также Рис. 3.12а при  $f_J = 0.1$ ). Такое поведение обусловлено тем, что величина расщепления экситонных мод оболочки уменьшается с уменьшением  $f_J$ . При больших значениях силы осциллятора,  $f_J \gtrsim 0.15$ , красные и зеленые кривые расщепляются (см. Рис. 3.12б) и достигают энергий  $\hbar\omega_{\text{MB}} = 2.35$  эВ и  $\hbar\omega_{\text{LB}} = 2.16$  эВ при  $f_J = 1$ . Показано, что во всем исследованном диапазоне сил осцилляторов,  $0 < f_J \leq 1$  для нижней и средней ветвей положения собственных частот гибридных мод близки к положениям максимумов соответствующих пиков,  $\omega_{\text{LB}} \approx \omega_{\text{LB}}^{\text{max}}$  и  $\omega_{\text{MB}} \approx \omega_{\text{MB}}^{\text{max}}$ .

Что касается верхней энергетической ветви,  $\hbar\omega_{\text{UB}}$ , то при  $f_J \approx 0$  она находится на частоте плазмонного резонанса,  $\omega_{\text{UB}} = \omega_{\text{pl}}$ , и с увеличением  $f_J$  она смещается в сторону УФ-диапазона, постепенно увеличивая свою отстройку от центральной частоты J-полосы красителя,  $\omega_J$ . Такое поведение находится в согласии с тем обстоятельством, что увеличение силы осциллятора приводит к более высокой эффективности плазмон-экситонной связи и к увеличению расщепления собственных частот гибридных мод [см. формулу (3.60) для  $g_+$  и  $g_-$ ]. Заметим, что для верхней ветви совпадение собственной частоты и положения максимума спектрального пика,  $\omega_{\text{UB}} = \omega_{\text{UB}}^{\text{max}}$ , имеет место в широком диапазоне сил осцилляторов

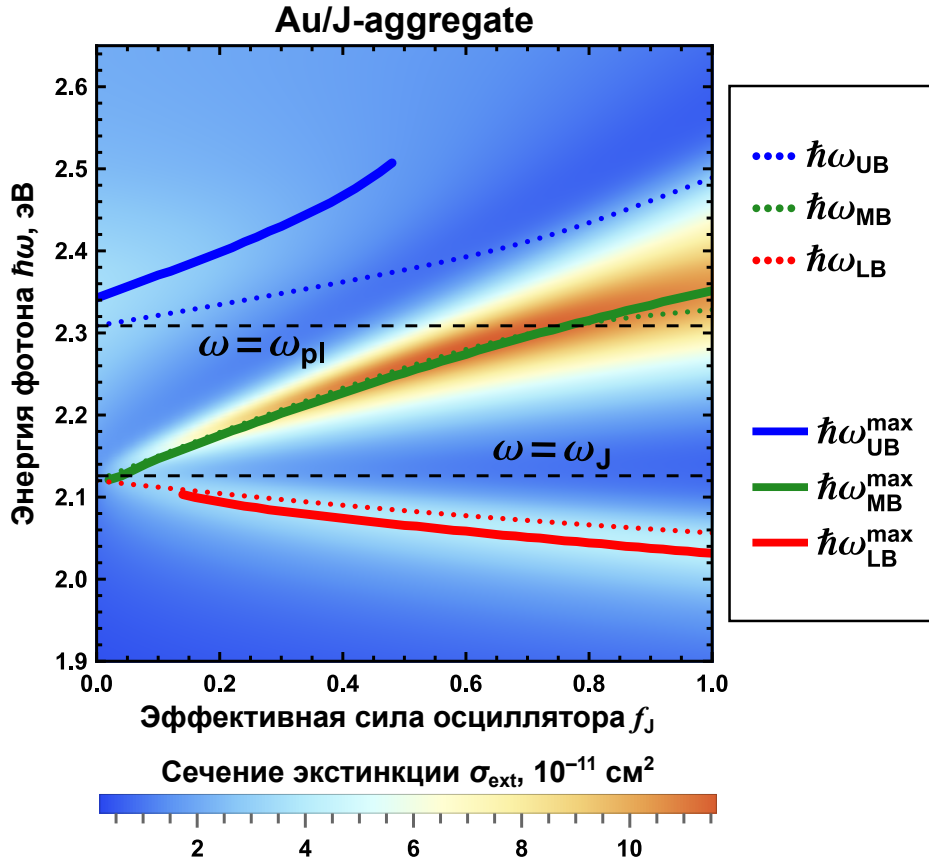


Рис. 3.13: Сечения экстинкции света (цветовая шкала) наносферы Au/J-агрегат в воде в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega$  (вертикальная ось), и эффективной силы осциллятора J-полосы,  $f_J$  (горизонтальная ось). Красная, зеленая и синяя кривые соответствуют нижней, средней и верхней гибридным модам, полученным с помощью разработанной модели: пунктирные кривые – собственные энергии ( $\hbar\omega_{LB}$ ,  $\hbar\omega_{MB}$ ,  $\hbar\omega_{UB}$ ), сплошные кривые – положения максимумов спектральных пиков ( $\hbar\omega_{LB}^{\max}$ ,  $\hbar\omega_{MB}^{\max}$ ,  $\hbar\omega_{UB}^{\max}$ ). Черные пунктирные кривые – положения резонансов плазмона,  $\hbar\omega_{pl}$ , и центра J-полосы,  $\hbar\omega_J$ . Радиус ядра –  $R_c = 10$  нм, полный радиус –  $R = 12$  нм. Параметры J-агрегата [34, 62]:  $\omega_J = 2.13$  эВ,  $\gamma_J = 0.033$  эВ,  $\varepsilon_J^\infty = 2.3$ .

$0 < f_J \lesssim 0.8$  (см. Рис. 3.11). Небольшое расхождение между  $\omega_{UB}$  и  $\omega_{UB}^{\max}$  наблюдается лишь в узком диапазоне  $0.8 \lesssim f_J \lesssim 1$ . Одновременно с этим из изображенных на рисунках 3.11в и 3.11г спектров экстинкции видно, что квазистатическая формула (3.36) продолжает корректно описывать форму всех спектральных пиков, и что амплитуда верхнего пика становится очень малой.

Результаты расчетов спектров поглощения света двухслойными металлоорганическими наночастицами с золотым ядром показаны на Рис. 3.13. Параметры  $\omega_J$ ,  $\gamma_J$  и  $\varepsilon_J^\infty$  выбраны равными соответствующим значениям для J-агрегата красителя PIC [34, 62], в то время как сила осциллятора  $f_J$  варьировалась от 0 до 1, как и на Рис. 3.11. В отличие от случая частиц Ag/J-агрегат, межзонные переходы в системе Au/J-агрегат оказывают значительное влияние на спектры поглощения

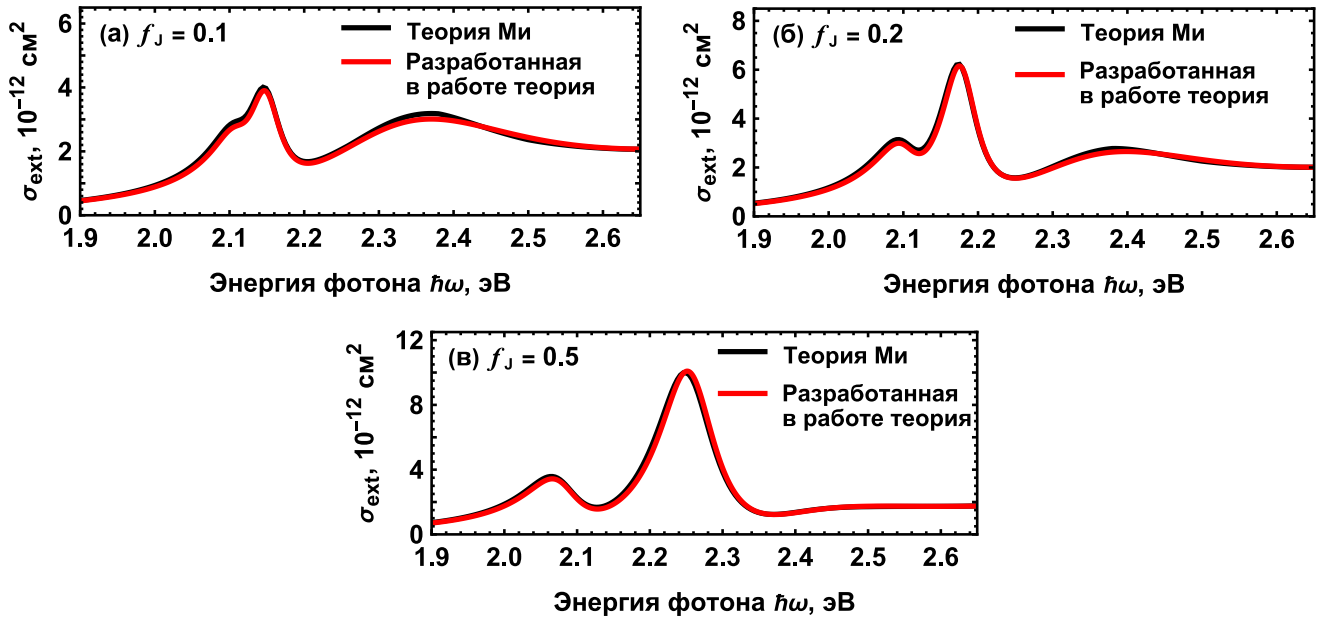


Рис. 3.14: Сечения экстинкции наносфер Au/J-агрегат в водном растворе в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega$ . Красные и черные кривые рассчитаны с использованием разработанной в диссертации модели и обобщенной теории Ми, соответственно. Показаны результаты для четырех значений силы осциллятора перехода в J-полосе:  $f_J = 0.1$  (а),  $f_J = 0.2$  (б),  $f_J = 0.5$  (в). Остальные параметры диэлектрических проницаемостей и радиусы ядра и оболочки такие же, как на Рис. 3.13.

света даже вблизи частоты плазмонного резонанса ( $\hbar\omega_{\text{pl}}^{\text{Au}} = 2.32$  эВ). Поэтому для описания собственных энергий гибридных мод этой системы использовался обобщенный эффективный гамильтониан (см. раздел 3.3.5), который позволяет успешно учитывать вклад межзонных переходов в золотом ядре.

Качественное поведение энергетических ветвей частицы Au/J-агрегат оказывается аналогичным случаю гибридных наночастиц с серебряным ядром (см. Рис. 3.14а и 3.14б). Однако в случае золотого ядра возникает специфическая особенность, которая состоит в значительном отклонении положения максимума,  $\hbar\omega_{\text{UB}}^{\text{max}}$ , спектрального пика верхней гибридной моды (см. сплошную синюю кривую на Рис. 3.13) от соответствующего значения собственной частоты,  $\hbar\omega_{\text{UB}}$  (см. пунктирную синюю кривую на Рис. 3.13). Величина этого отклонения увеличивается от 0.02 эВ до 0.12 эВ с увеличением силы осциллятора от  $f_J = 0$  до  $f_J = 0.5$ . Как видно из Рис. 3.14в, когда сила осциллятора превышает  $f_J \approx 0.5$ , амплитуда спектрального пика верхней энергетической ветви уменьшается настолько, что становится неразличимой на фоне вклада межзонных переходов. Причина этого состоит в том, что в соответствующем спектральном диапазоне  $\hbar\omega \gtrsim 2.4$  эВ преобладающий вклад в поляризуемость золотого ядра обусловлен вкладом связанных,

а не свободных электронов.

Значительное отклонение  $\omega_{\text{UV}}^{\text{max}}$  от  $\omega_{\text{UV}}$  приводит к тому, что при значениях силы осциллятора  $0.5 \lesssim f_{\text{J}} \lesssim 1.0$  в окрестности собственной частоты верхней гибридной моды,  $\omega = \omega_{\text{UV}}$ , возникает спектральный провал, а не пик, которого можно было бы ожидать (см. Рис. 3.13). Выявленная особенность не является ошибкой или следствием приближенного описания диэлектрической проницаемости золота. Она демонстрирует фактическую разницу между частотами  $\omega_{\text{UV}}$  и  $\omega_{\text{UV}}^{\text{max}}$ , которая более заметна в случае золотого ядра, чем в случае серебряного. Это подтверждается хорошим соответствием между положениями спектральных максимумов, рассчитанных на основе формулы (3.36), и результатами по сечениям экстинкции, полученными с помощью теории Ми (см. Рис. 3.14). Ранее существенное различие между собственными частотами гибридных мод и соответствующими положением максимумов спектральных пиков изучалось в работах [202, 203], посвященных плазмон-экситонным димерам. Причина этого известного эффекта состоит в деструктивной интерференции волн, рассеянных ядром и оболочкой частицы. В отличие от разработанного в диссертации подхода, традиционный способ определения эффективности плазмон-экситонной связи в системах ядро-оболочка, основанный на подборе одной константы связи  $g$  для наилучшего описания спектральных пиков, оказывается принципиально непригоден в случае, когда положения максимумов пиков существенно отличается от собственных частот гибридных мод.

### 3.4.3. Зависимости констант плазмон-экситонной связи от параметров наночастицы

В этом разделе выполнен анализ зависимостей констант плазмон-экситонной связи,  $g_+$  и  $g_-$ , от геометрических параметров двухслойных наносфер Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат, а также от оптических констант материалов, составляющих эти наночастицы. Сначала представим результаты расчётов констант связи по формулам (3.57) в зависимости от эффективной силы осциллятора,  $f_{\text{J}}$ , перехода в J-полосе красителя (см. Рис. 3.15). На рисунке показаны значения констант для наночастиц Ag/J-агрегат (а) и Au/J-агрегат (б). Размеры наночастиц и параметры диэлектрической проницаемости металлического ядра (Ag или Au) и оболочки из J-агрегата выбраны такими же, как и в расчетах спектров экстинкции, показанных на Рис. 3.11 и 3.13.

Из рисунка 3.15 видно, что константы  $g_+$  и  $g_-$  растут с увеличением силы осциллятора  $f_{\text{J}}$ . Кроме того, как следует из сравнения фиолетовых и оранжевых

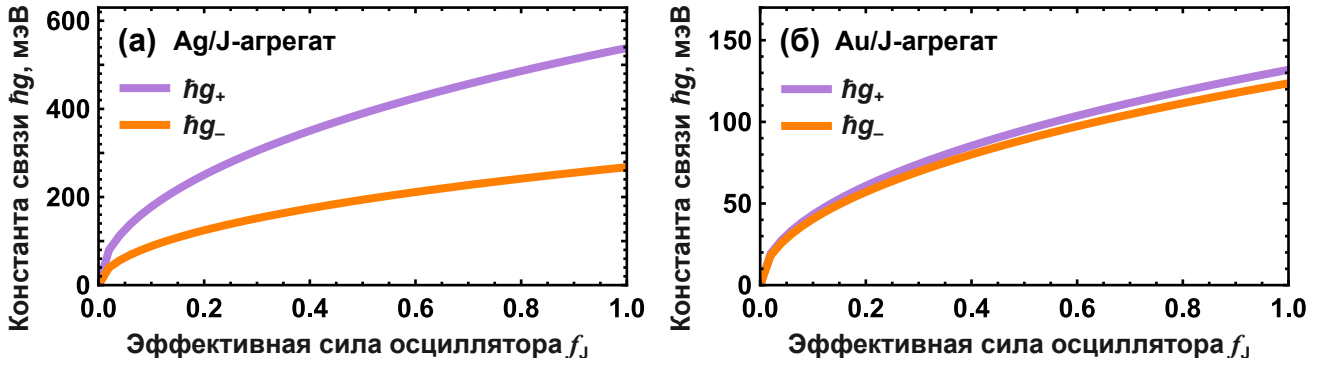


Рис. 3.15: Константы плазмон-экситонной связи,  $g_+$  и  $g_-$ , в наносферах (а) Ag/J-агрегат и (б) Au/J-агрегат в зависимости от эффективной силы осциллятора  $f_J$  в J-полосе красителя. Расчеты выполнены по формуле (3.73). Размеры и диэлектрические проницаемости ядра и оболочки выбраны такими же, как на Рис. 3.11 и 3.13.

кривых, величина  $g_+$  существенно превышает  $g_-$  для наночастицы Ag/J-агрегат. Например, при  $f_J = 1$  расчеты приводят к значениям  $\hbar g_+ = 0.47$  эВ и  $\hbar g_- = 0.21$  эВ. Напротив, в случае частиц с золотым ядром (см. Рис. 3.15б) величины  $g_+$  и  $g_-$  близки друг к другу во всем рассматриваемом диапазоне  $f_J$ . В частности, при  $f_J = 1$  наши расчеты дают  $\hbar g_+ = 0.13$  эВ и  $\hbar g_- = 0.12$  эВ. Еще одним важным результатом является то, что обе константы плазмон-экситонной связи,  $g_+$  и  $g_-$ , оказываются приблизительно в два раза больше для наночастиц Ag/J-агрегат, чем для Au/J-агрегат.

Результаты расчетов, представленные на Рис. 3.16 и 3.17, демонстрируют зависимости  $g_+$  (Рис. 3.16а и 3.17а) и  $g_-$  (Рис. 3.16б и 3.17б) от отношения  $R_c/R$  радиуса ядра к полному радиусу гибридной наночастицы. На этих рисунках величина  $R_c/R$  варьировалась от 0.5 до 1. Предел  $R_c/R \rightarrow 1$  отвечает случаю плазмонной наночастицы с отсутствующей органической оболочкой, толщина которой стремится в этом случае к нулю,  $l_J = R - R_c \rightarrow 0$ . Ограничение исследованного диапазона снизу величиной  $R_c/R = 0.5$  обусловлено тем, что наибольший интерес в нанофотонике представляют гибридные наночастицы с радиусом ядра от 5–10 нм до 100–300 нм и достаточно тонким органическим слоем толщиной  $\ell$  от 1 до 5 нм. Поэтому поведение констант  $g_+$  и  $g_-$  при  $R_c/R \lesssim 0.75$ , изображенное на Рис. 3.16 и 3.17 пунктирными кривыми, относится к случаям очень толстых оболочек, которые в значительной мере являются гипотетическими.

Расчеты, результаты которых приведены на Рис. 3.16, выполнены по формулам (3.57) для помещенной в водный раствор частицы с серебряным ядром и внешней оболочкой, состоящей из J-агрегата с параметрами  $\hbar\omega_J = 3.07$  эВ,  $\hbar\gamma_J = 0.06$  эВ,  $f_J = 0.5$ . Оранжевые сплошные, зеленые штрихпунктирные, синие пунктирные и

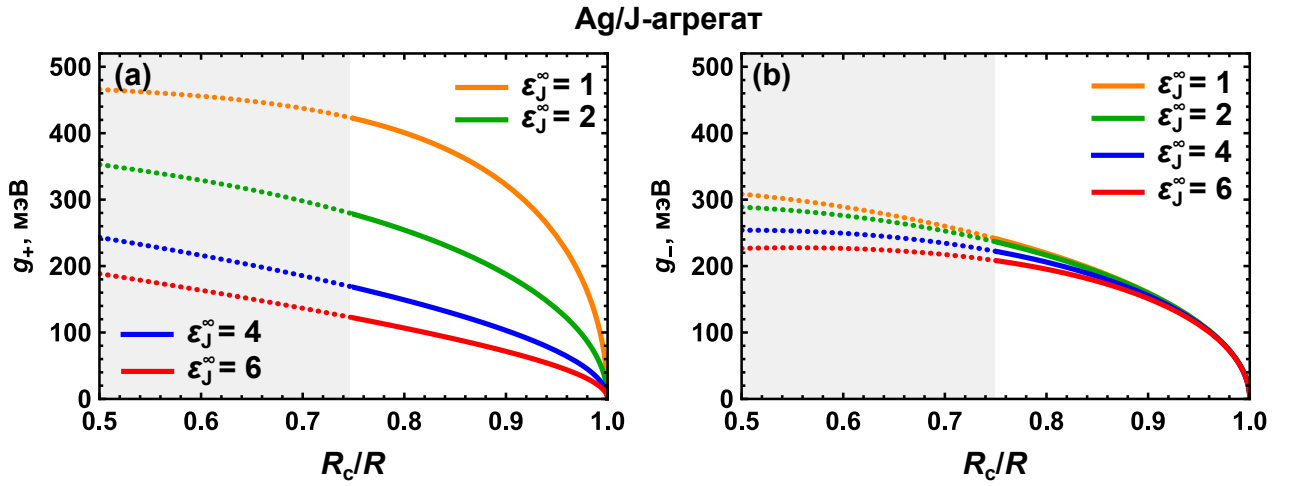


Рис. 3.16: Результаты расчетов констант плазмон-экситонной связи,  $\hbar g_+$  (а) и  $\hbar g_-$  (б), для частиц Ag/J-агрегат в зависимости от отношения,  $R_c/R$ , радиуса ядра,  $R_c$ , к полному радиусу частицы,  $R = 10$  нм. Оранжевые, зеленые, синие и красные кривые – результаты расчетов при различных значениях диэлектрической проницаемости J-агрегата вдали от резонанса:  $\varepsilon_J^\infty = 1, 2, 4$  и  $6$ , соответственно. В расчетах также используются следующие значения параметров J-агрегата:  $\hbar\omega_J = 3.07$  эВ,  $\hbar\gamma_J = 0.06$  эВ,  $f_J = 0.5$ , и диэлектрической константы окружающей среды:  $\varepsilon_h = 1.77$ .

красные штриховые кривые соответствуют результатам, полученным для различных значений диэлектрической проницаемости молекулярного агрегата вдали от J-полосы:  $\varepsilon_J^\infty = 1, 2, 4$  и  $6$  соответственно. Видно, что величины обеих констант стремятся к нулю при уменьшении толщины оболочки красителя, а при увеличении толщины оболочки они, наоборот, возрастают. Важно отметить, что значения констант связи,  $g_+$  и  $g_-$ , по-разному зависят от величины фоновой диэлектрической проницаемости J-агрегата: для  $g_+$  эта зависимость является гораздо более сильной, чем для  $g_-$ . Так, например, для кривых, представленных на Рис. 3.16а, значения  $\hbar g_+$  при  $R_c/R$  оказываются равными 0.42 эВ, 0.28 эВ, 0.17 эВ и 0.12 эВ при  $\varepsilon_J^\infty = 1, 2, 4$  и  $6$ , соответственно. Что касается константы связи  $\hbar g_-$ , то ее соответствующие значения оказываются равными 0.24 эВ, 0.23 эВ, 0.22 эВ и 0.21 эВ. Важно, что обе константы  $g_+$  и  $g_-$  уменьшаются с ростом величины  $\varepsilon_J^\infty$ .

Расчеты показывают, что аналогичные зависимости констант связи,  $g_+$  и  $g_-$ , от параметров гибридной наночастицы реализуются и в случае золотого ядра (см. Рис. 3.17). Однако следует обратить внимание на то, что для частиц с золотым ядром абсолютные величины констант связи оказываются примерно вдвое более низкими, чем в случае серебряного ядра. Это объясняется, главным образом, более высоким значением силы осциллятора плазмонного резонанса (см. формулу (3.73)) в серебряном ядре,  $\tilde{f}_{pl}^{Ag} = 0.14$ , по сравнению с золотым ядром,  $\tilde{f}_{pl}^{Au} = 0.05$ .

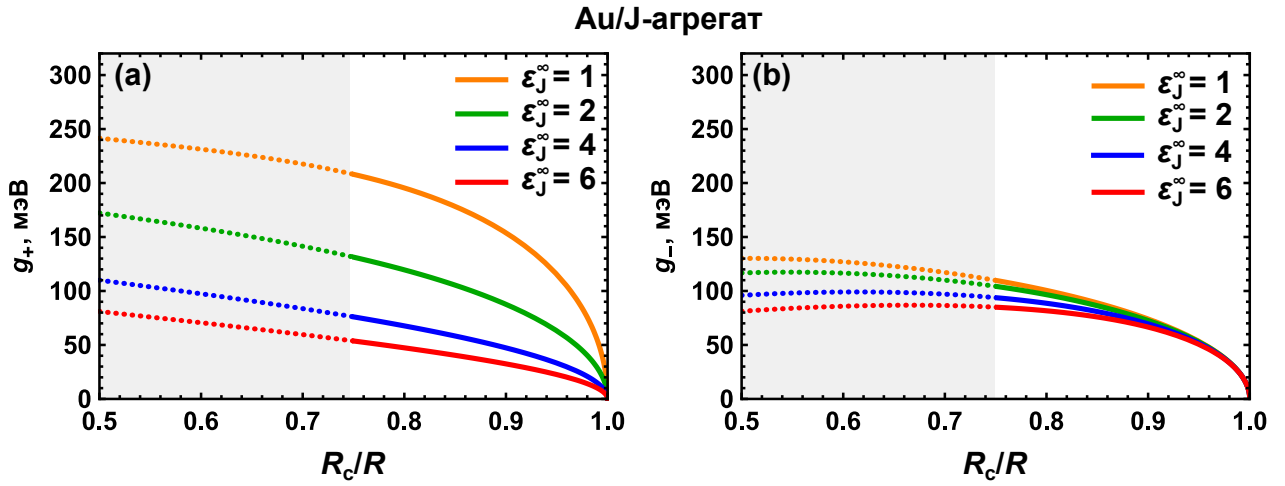


Рис. 3.17: Результаты расчетов энергии плазмон-экситонной связи,  $\hbar g_+$  (а) и  $\hbar g_-$  (б), для частиц Au/J-агрегат в зависимости от отношения,  $R_c/R$ , радиуса ядра,  $R_c$ , к полному радиусу частицы,  $R = 15$  нм. Оранжевые, зеленые, синие и красные кривые – результаты расчетов при различных значениях диэлектрической проницаемости J-агрегата вдаль от резонанса:  $\epsilon_J^\infty = 1, 2, 4$  и  $6$  соответственно. Другие параметры, используемые в расчетах:  $\hbar\omega_J = 2.3$  эВ,  $\hbar\gamma_J = 0.06$  эВ,  $f_J = 0.5$ ,  $\epsilon_h = 1.77$ .

На рисунке 3.18 отдельно проведен анализ зависимостей отношения констант  $g_+/g_-$  от параметров системы Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат. Поскольку величина  $g_+$  чувствительна к  $\epsilon_J^\infty$  в значительно большей мере, чем  $g_-$ , отношение этих констант сильно зависит от  $\epsilon_J^\infty$ . При низких значениях  $\epsilon_J^\infty \sim 1 - 1.5$  оно достигает значений  $1.5 - 2.2$  в случае серебряного ядра и  $1.3 - 1.6$  для золотого ядра. При  $\epsilon_J^\infty \sim 2 - 3$  константы  $g_+$  и  $g_-$  имеют близкие друг к другу значения, причем их отношение может быть меньше единицы вплоть до 0.7. Отметим также, что различие в константах связи для систем с серебряным ядром оказывается несколько большим, чем в системах с золотым ядром. Полученные результаты подтверждают, что корректное описание эффектов плазмон-экситонной связи с системами "ядро-оболочка" требует использования двух констант связи,  $g_+$  и  $g_-$ , отражающих взаимодействие обеих экситонных мод оболочки с дипольным плазмоном в ядре, поскольку обе эти константы имеют один порядок величины.

#### 3.4.4. Анализ применимости различных способов определения эффективности плазмон-экситонной связи

В этом разделе продемонстрировано, что разработанная теория с двумя константами плазмон-экситонной связи,  $g_+$  и  $g_-$ , успешно воспроизводит спектры экстинкции наносфер металл/J-агрегат, рассчитанные с использованием точных решений уравнений Максвелла. С этой целью результаты разработанной теории сравниваются с точными расчетами, выполненными в рамках обобщенной теории

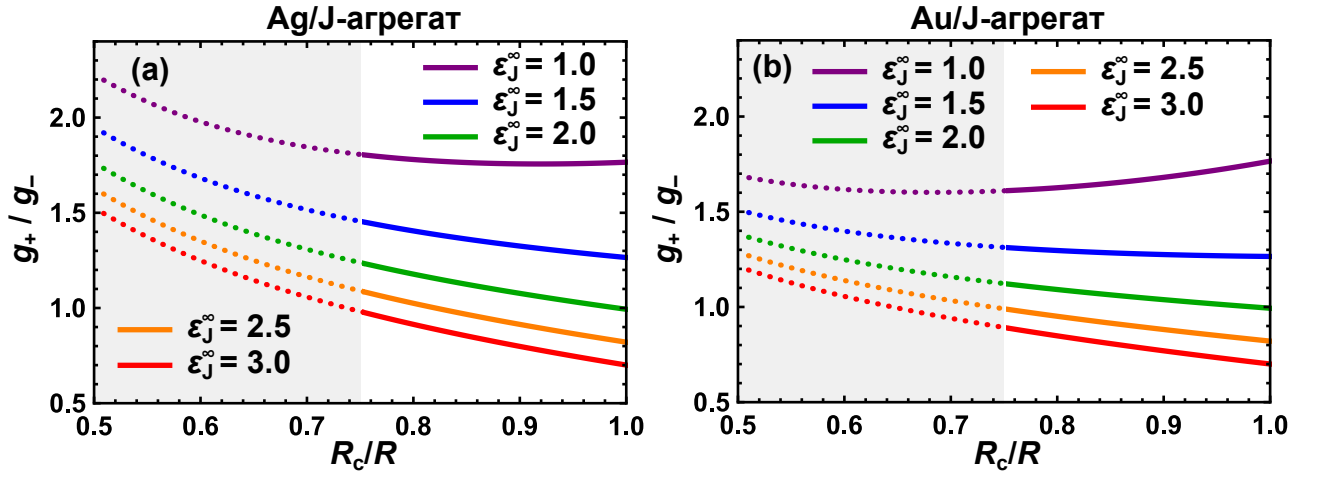


Рис. 3.18: Отношение констант связи  $g_+/g_-$  в наночастицах (а) Ag/J-агрегат и (б) Au/J-агрегат в зависимости от отношения  $R_c/R$  радиуса ядра к полному радиусу частицы. Фиолетовые, синие, зеленые, оранжевые и красные кривые – результаты расчетов при различных значениях диэлектрической проницаемости J-агрегата вдали от резонанса:  $\varepsilon_J^\infty = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$  и  $3.0$  соответственно. Параметры расчетов:  $\hbar\omega_J = 3.04$ ,  $f_J = 0.22$ ,  $R = 16$  нм.

Ми для двух концентрических сфер. В качестве конкретных примеров рассмотрим металлоорганические наночастицы трех типов: частицу с серебряным ядром и оболочкой J-агрегата порфиринового красителя ТСРР и частицу с золотым ядром и оболочками J-агрегатов цианиновых красителей РИС и ТДВС. J-агрегаты этих красителей обладают пиками поглощения в существенно различных диапазонах видимой области спектра:  $\hbar\omega_J = 2.95$  эВ (фиолетовый свет) для ТСРР и  $\hbar\omega_J = 2.12 - 2.13$  эВ (желтый свет) для РИС и ТДВС. Более того, для выбранных систем Ag/ТСРР, Au/РИС и Au/ТДВС реализуются относительно небольшие отстройки центральной частоты J-полосы от пиков плазмонных резонансов серебряных и золотых наносфер. Интерес к анализу именно таких гибридных наночастиц определяется тем, что в их оптических спектрах формируются три пика гибридных мод высокой интенсивности (см. Рис. 3.10). Расчеты выполнены с использованием общего вида эффективного гамильтониана плазмонного ядра (3.68) и оператора плазмон-экситонного взаимодействия (3.72), что обеспечивает корректный учет межзонных переходов в диэлектрических функциях металлов.

На рисунке 3.19а приведены результаты расчетов сечений экстинкции  $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$  для двухслойной наночастицы Ag/ТСРР в водном растворе, выполненных двумя различными методами. Красные штриховые кривые демонстрируют результаты, полученные с использованием формулы (3.36) данной диссертации, а черные сплошные кривые – расчеты, проведенные в рамках обобщенной теории Ми. Радиус ядра и полный радиус частицы составляют, соответственно,  $R_c = 10$  нм и

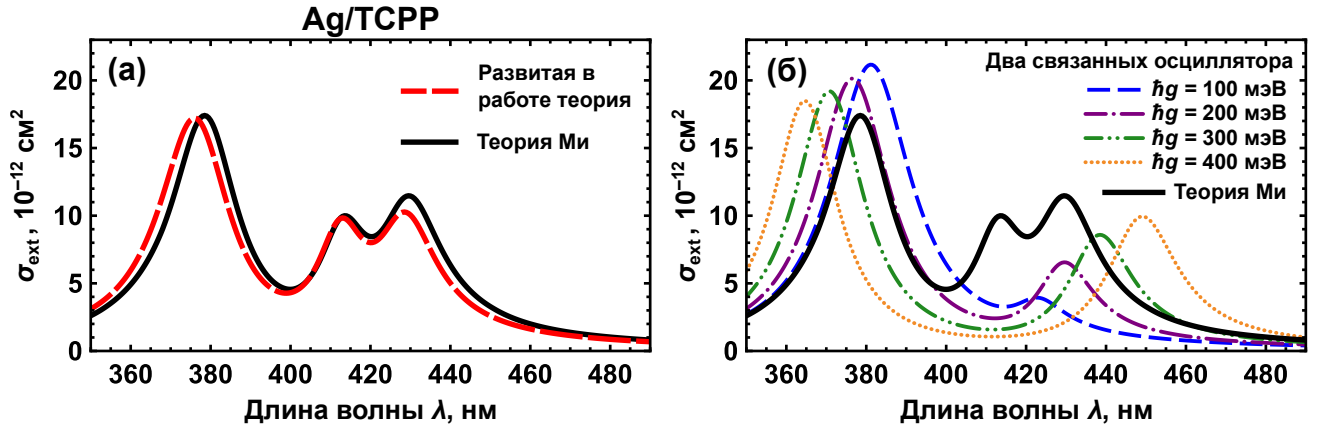


Рис. 3.19: Сечения экстинкции,  $\sigma_{\text{ext}}$ , двухслойных наночастиц с серебряным ядром и внешней оболочкой J-агрегата красителя ТСРР в водном растворе в зависимости от длины световой волны,  $\lambda$ , в вакууме. Радиус ядра  $R_c = 10$  нм, полный радиус частицы  $R = 12$  нм. Параметры J-агрегата:  $\hbar\omega_J = 2.95$  эВ,  $\hbar\gamma_J = 0.1$  эВ,  $\varepsilon_J = 2$ ,  $f_J = 0.15$  [98]. (а) Сравнение результатов расчетов в рамках развитой в работе теории (красная штриховая кривая) и обобщенной теории Ми (сплошная черная кривая). (б) Сравнение результатов, полученных в рамках теории Ми (черная кривая) и модели двух связанных осцилляторов (цветные кривые). Синяя штриховая, фиолетовая и зеленая штрихпунктирная и оранжевая пунктирная кривые соответствуют выбору различных величин константы связи,  $\hbar g = 100, 200, 300$  и  $400$  мэВ.

$R = 12$  нм. Сравнение двух кривых показывает, что предложенная здесь аналитическая теория хорошо воспроизводит поведение спектра экстинкции, предсказываемое точной теорией Ми. Важно отметить, что разработанная в диссертации теория обеспечивает надежное количественное описание всех трех спектральных пиков гибридных мод (UB, MB и LB), положения максимумов которых составляют  $\lambda_{\text{UB}} = 379$  нм,  $\lambda_{\text{MB}} = 414$  нм и  $\lambda_{\text{LB}} = 430$  нм. Это соответствует следующим значениям энергии фотонов:  $\hbar\omega_{\text{UB}} = 3.28$  эВ,  $\hbar\omega_{\text{MB}} = 3.00$  эВ и  $\hbar\omega_{\text{LB}} = 2.89$  эВ. Квазистатическое приближение в этих условиях дает малое расхождение с точными расчетами по теории Ми, не превышающее во всем исследованном диапазоне 2%, что подтверждает оправданность пренебрежения эффектами запаздывания. Эффекты пространственной дисперсии также не оказывают влияния на спектры поглощения и не требуют никакой корректировки предложенной модели. В самом деле, расчеты по формулам из статьи [204] показывают, что уже при радиусе серебряного ядра в  $R_c = 10$  нм эти эффекты приводят к сдвигу положения максимума спектрального пика всего на 1.5 нм. Для величин двух констант плазмон-экситонной связи, рассчитанных по аналитическим формулам (3.73), для частицы Ag/ТСРР получены значения  $\hbar g_+ = 131$  мэВ и  $\hbar g_- = 108$  мэВ.

В дополнение к этому проведено сравнение результатов разработанной теории

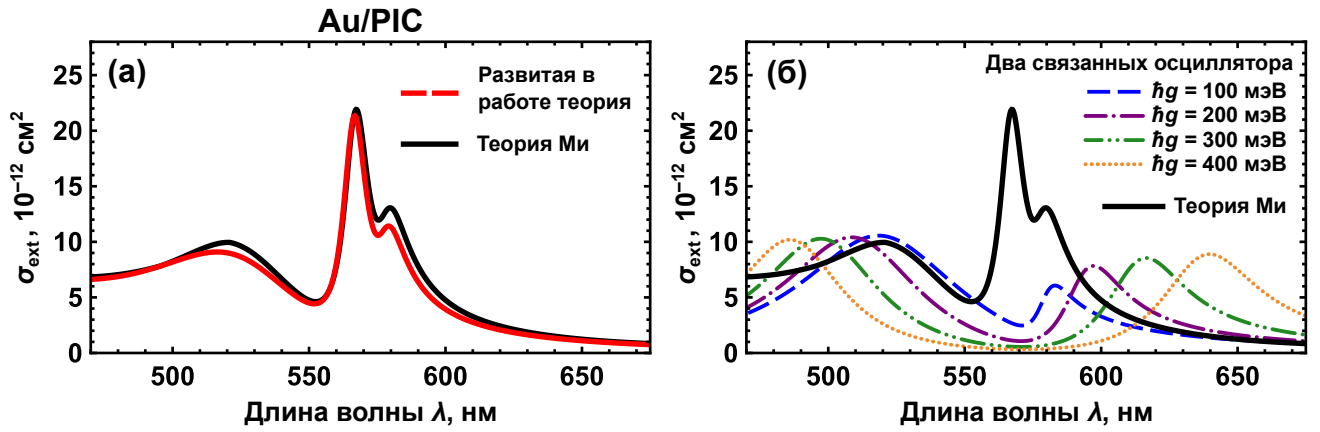


Рис. 3.20: Сечения экстинкции света,  $\sigma_{\text{ext}}$ , двухслойных наночастиц с золотым ядром и внешней оболочкой J-агрегата красителя PIC в водном растворе в зависимости от длины световой волны,  $\lambda$ , в вакууме. Радиус ядра  $R_c = 15$  нм, полный радиус частицы  $R = 18$  нм. Параметры J-агрегата:  $\hbar\omega_J = 2.16$  эВ,  $\hbar\gamma_J = 0.033$  эВ,  $\varepsilon_J = 1.85$ ,  $f_J = 0.10$  [62, 92]. (а) Сравнение результатов расчетов в рамках развитой в работе теории (красная штриховая кривая) и обобщенной теории Ми (сплошная черная кривые). (б) Сравнение результатов, полученных в рамках теории Ми (черная кривая) и модели двух связанных осцилляторов (цветные кривые). Синяя штриховая, фиолетовая и зеленая штрихпунктирная и оранжевая пунктирная кривые соответствуют выбору различных величин константы связи,  $\hbar g = 100, 200, 300$  и  $400$  мэВ.

с расчетами, выполненными в рамках модели двух связанных осцилляторов [25, 172] (см. Раздел 1.4.4). Для того, чтобы попытаться достичь согласия результатов этих модельных расчетов с результатами точных расчетов в рамках теории Ми, значения константы связи,  $\hbar g$ , варьировались в достаточно широких пределах от 100 до 400 мэВ. Тем не менее, использование этой упрощенной модели не позволило обеспечить даже качественного описания поведения спектров экстинкции. Это непосредственно следует из сравнения черной сплошной кривой (обобщенная теория Ми) с набором цветных кривых, соответствующих разным значениям  $\hbar g$  (модель двух связанных осцилляторов), на Рис. 3.19б. Можно сделать вывод, что для рассмотренного здесь примера частиц Ag/ТСРР традиционная модель двух связанных осцилляторов с одной константой связи не может быть использована для корректного определения эффективности плазмон-экситонного взаимодействия. В то же время использование разработанного в статье аналитического подхода со строго обоснованными константами связи  $g_+$  и  $g_-$  дает надежный способ определения эффективности электромагнитной связи дипольного плазмон-поляритона с двумя расщепленными экситонными модами в системах "ядро-оболочка".

Этот вывод остается справедливым и в случае гибридных наносфер с золотым ядром, что продемонстрировано на примерах частиц с внешними слоями J-

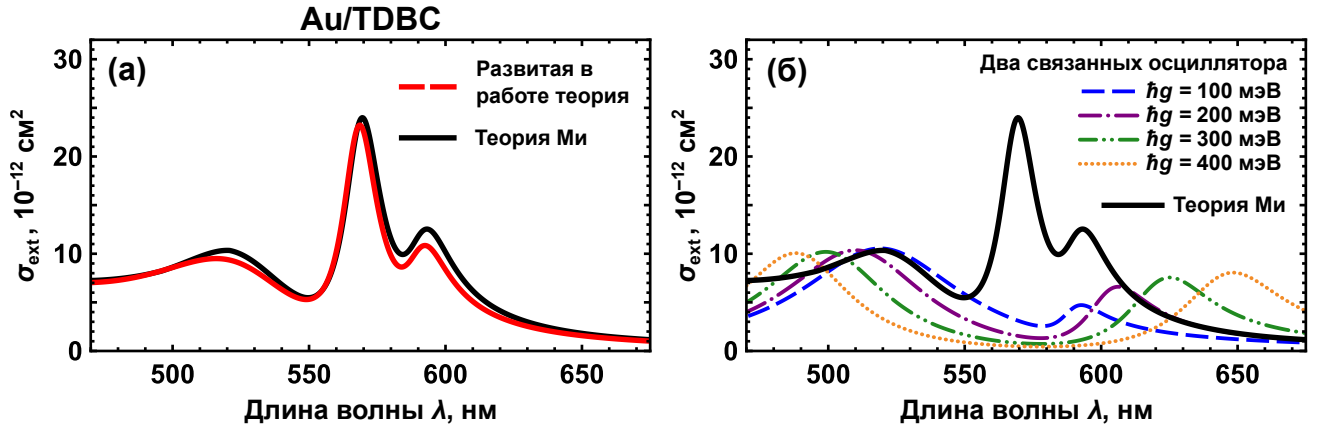


Рис. 3.21: Аналогично Рис. 3.20, но для частиц с внешней оболочкой J-агрегата красителя TDBC. Параметры J-агрегата:  $\hbar\omega_J = 2.12$  эВ,  $\hbar\gamma_J = 0.048$  эВ,  $\varepsilon_J = 2.3$ ,  $f_J = 0.22$  [97].

агрегатов красителей PIC (см. Рис. 3.20) и TDBC (см. Рис. 3.21) при значениях радиуса ядра  $R_c = 15$  нм и полного радиуса  $R = 18$  нм. Из рисунков 3.20а и 3.21а видно, что в этих случаях спектры экстинкции содержат три спектральных пика. В случае частиц Au/PIC их максимумы расположены на длинах волн  $\lambda_{UV} = 520$  нм,  $\lambda_{MB} = 567$  нм и  $\lambda_{LB} = 580$  нм. Для частиц Au/TDBC соответствующие длины волн составляют  $\lambda_{UV} = 520$  нм,  $\lambda_{MB} = 569$  нм и  $\lambda_{LB} = 593$  нм. Наибольшей интенсивностью в обоих случаях обладает средний пик (MB), который отсутствует при описании спектров экстинкции в рамках модели двух связанных осцилляторов (см. Рис. 3.20б и 3.21б). Для частиц Au/PIC константы плазмон-экситонной связи оказались равными  $\hbar g_+ = 42$  мэВ и  $\hbar g_- = 36$  мэВ, в случае Au/TDBC их значения составили  $\hbar g_+ = 56$  мэВ и  $\hbar g_- = 55$  мэВ. Использование разработанной в диссертации теории с этими константами связи обеспечивает очень хорошее совпадение результатов с соответствующими расчетами, проведенными в рамках обобщенной теории Ми. В то же время, как и в предыдущем случае частицы Ag/ТСРР, модель двух связанных осцилляторов не позволяет добиться удовлетворительного описания сечений экстинкции наночастиц Au/PIC и Au/TDBC даже при варьировании константы  $g$  в широких пределах (от 100 мэВ до 400 мэВ).

### 3.5. Выводы и перспективы

Предложен новый способ характеристики эффективности плазмон-экситонной связи в наносферах «ядро-оболочка». Ключевым новым моментом является то, что для относительно небольших частиц ( $R \lesssim \lambda/2\pi$ ) электромагнитная связь локализованного в ядре частицы дипольного плазмона осуществляется с двумя экситонными модами во внешней органической оболочке. Показано, что для рас-

смотренных примеров расщепление J-полосы красителя на два экситонных резонанса достигает 100–150 мэВ, что существенно превосходит характерную ширину J-полосы,  $\sim 50$  мэВ. Это естественным образом приводит к появлению в теории двух констант связи,  $g_+$  и  $g_-$ , характерные величины которых отличаются друг от друга в 1.5 – 2.2 раза в случае серебряного ядра и в 1.3 – 1.6 раз для золота.

На ряде примеров наночастиц Ag/J-агрегат и Au/J-агрегат продемонстрировано, что построенная теория дает надежные результаты по сечениям экстинкции света,  $\sigma_{\text{ext}}$ , в тех случаях, когда традиционные модели плазмон-экситонной связи с одной константой  $g$  оказываются неприменимыми. Применимость разработанной теории подтверждена хорошим количественным согласием ее результатов с расчетами, проведенными на основе точных решений уравнений Максвелла.

Получены аналитические выражения для констант связи  $g_+$  и  $g_-$ , через исходные параметры диэлектрических функций металла, J-агрегата и окружающей среды, а также объемы ядра и оболочки. Выполнен тщательный анализ эффективности плазмон-экситонной связи в гибридных наночастицах с серебряным или золотым ядром и J-агрегатной оболочкой красителя. Показано, что величины констант связи оказываются приблизительно в 2 раза выше для гибридных частиц с серебряным ядром по сравнению с аналогичными частицами с золотым ядром. Установлено, что конкретные значения констант связи сильно зависят от оптических констант материалов ядра, оболочки и окружающей среды, от отношения их объемов ядра и оболочки и от режима плазмон-экситонной связи. Для исследованных в диссертации наносфер Ag/ТСРР, Au/РІС и Au/ТDВС значения константы  $\hbar g_+$  связи плазмона с верхней экситонной модой оболочки составляют, соответственно, 131 мэВ, 42 мэВ и 56 мэВ, а величины константы  $\hbar g_-$  связи с нижней экситонной модой оказываются равными 108 мэВ, 36 мэВ и 55 мэВ.

Возможные дальнейшие обобщения разработанной теории включают случаи, когда на спектральные свойства более крупных нано- и субмикронных гибридных наночастиц оказывают существенное влияние поверхностные плазмон-поляритоны более высокой степени мультипольности, чем дипольные. Ещё одним потенциальным обобщением разработанной теории является ее распространение на случай плазмон-экситонной связи в наночастицах "ядро-оболочка" вытянутой или сплюснутой формы (в наностержнях, нанодисках, нанопризмах и др.), в которых могут возбуждаться продольные и поперечные резонансы с различными собственными частотами.

Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в статьях [177, 205].

## Глава 4. Расчеты и анализ оптических свойств трехслойных металлоорганических наночастиц

В этой главе продолжено изучение эффектов плазмон-экситонной связи в гибридных металлоорганических наночастицах. Однако объектами исследования здесь выступают трехслойные частицы различного типа: (i) частицы с диэлектрическим или полупроводниковым ядром, покрытые двойной оболочкой металл/J-агрегат, (ii) частицы с металлическим ядром, внешней J-агрегатной оболочкой и промежуточным пассивным диэлектрическим слоем, (iii) частицы с биметаллическим ядром из серебра и золота и J-агрегатной оболочкой. Проведен широкий комплекс численных расчетов для ряда конкретных наночастиц с таким составом и геометрическими параметрами, которые не изучались ранее. В отличие от предыдущей главы, здесь рассмотрение не ограничено условиями применимости квазистатического приближения, т.е. расчеты выполнены на основе обобщенной теории Ми для многослойных сфер и учитывают вклад мультиполей высокого порядка в формирование оптических спектров плазмон-экситонной системы.

Одна из основных целей этой части диссертации состоит в том, чтобы провести детальный анализ влияния параметров указанных трехслойных систем на характер их спектров поглощения и рассеяния света, а также найти новые примеры систем с наиболее яркими проявлениями различных эффектов плазмон-экситонной связи. Результаты, полученные в этой главе, могут быть востребованы при создании наноматериалов с заданными оптическими свойствами, поскольку варьирование состава и размеров трехслойных частиц открывает более широкие возможности для проявления эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в спектрах поглощения и рассеяния света по сравнению с двухслойными частицами.

Все представленные в Главе 4 результаты расчетов сечений поглощения и рассеяния света трехслойными наночастицами получены с использованием обобщенной теории Ми для трех концентрических сфер (см. раздел 1.4.1) в комбинации с локальными диэлектрическими функциями составляющих частицу материалов.

#### 4.1. Гибридные моды частиц диэлектрик/металл/J-агрегат

Привлекательным для нанофотоники и ряда ее приложений классом гибридных наночастиц являются так называемые металлические наноболочки [122, 148, 157, 206–210], состоящие из диэлектрического (как правило, кварцевого) ядра и достаточно тонкого золотого или серебряного внешнего слоя (см. Рис. 4.1a). Характерная особенность таких композитных наночастиц состоит в том, что варьируя отношение толщины,  $\ell_m = R_2 - R_1$ , металлического слоя к полному радиусу частицы,  $R_2$ , можно эффективно подстраивать положение максимума плазмонного резонанса такой гибридной наносферы под заданную частоту. Следует подчеркнуть, что у однокомпонентных металлических наносфер с радиусом  $R \lesssim \lambda/(2\pi)$ , напротив, положение плазмонного резонанса определяется оптическими константами металла и слабо зависит от геометрического размера частицы. Соответственно, композитные трехслойные наночастицы, состоящие из диэлектрического ядра и двойной внешней оболочки металл/J-агрегат, имеют важное практическое преимущество перед двухслойными наночастицами из-за возможности обеспечения малой отстройки частоты плазмонного резонанса от положения центра J-полосы красителя. Это позволяет добиться выполнения резонансного условия,  $\omega_{p1} = \omega_J$ , для реализации в системе режима сильной плазмон-экситонной связи.

Оптические свойства трехслойных наночастиц с диэлектрическим ядром, промежуточным металлическим слоем и внешней оболочкой красителя, способного к формированию J-агрегатов, исследовались в относительно небольшом числе работ. Так, в работе [94] проводился анализ спектров экстинкции и плазмон-экситонной связи золотых наноболочек с кварцевым ядром и внешним слоем молекулярных J-агрегатов красителя NK2567 с невысокой силой осциллятора перехода  $f_J = 0.02$ . Авторы [211] использовали краситель с широкими полосами поглощения. В отличие от указанных работ, в диссертации расчеты оптических свойств систем  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{J}$ -агрегат и  $\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{J}$ -агрегат проводились с использованием красителя TDVC, молекулярные агрегаты которого обладают одновременно значительной силой осциллятора в J-полосе,  $f_J = 0.22$ , и малой шириной,  $\hbar\gamma_J = 0.048$  мэВ, поскольку именно такие характеристики являются более привлекательными для потенциальных приложений в нанофотонике. Результаты для плазмон-экситонных наночастиц сравниваются с соответствующими результатами для наноболочек диэлектрик/металл без внешнего органического покрытия.

На рисунке 4.1 изображен схематический вид исследуемых двухслойных и трех-

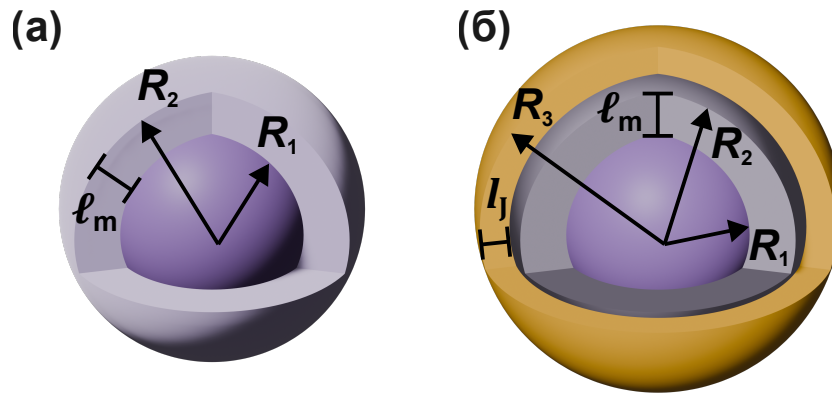


Рис. 4.1: Схематическое изображение (а) неорганической нанооболочки, состоящей из диэлектрического ядра с радиусом  $R_1$ , покрытого слоем металла радиусом  $R_2$ ; (б) гибридной нанооболочки с внешним органическим J-агрегатным слоем радиусом  $R_3$ . Толщина металлической оболочки  $\ell_m = R_2 - R_1$ ; толщина органического слоя  $\ell_j = R_3 - R_2$ .

слоенных наносфер. Двухслойная частица (см. Рис. 4.1а) состоит из диэлектрического ядра радиусом  $R_1$  и внешнего металлического слоя толщиной  $\ell_m = R_2 - R_1$ . Гибридная трехслойная наночастица (см. Рис. 4.1б) дополнительно обладает внешней J-агрегатной оболочкой с радиусом  $R_3$ . Материалы, из которых состоят концентрические сферические слои, предполагаются однородными и изотропными с комплексными частотно-зависимыми диэлектрическими функциями  $\varepsilon_d(\omega)$  и  $\varepsilon_m(\omega)$ . В качестве окружающей частицы среды выбрана вода.

Поведение спектральных пиков гибридных плазмон-экситонных мод продемонстрировано на примере частиц  $\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{TDBC}$  с радиусом золотой промежуточной оболочки  $R_2 = 10$  нм и толщиной J-агрегатного внешнего слоя  $\ell_j = 1$  нм (см. Рис. 4.2). Рисунок 4.2а показывает спектры фотопоглощения трехслойных частиц (сплошные кривые) при различных значениях толщины золотого слоя  $\ell_{\text{Au}}$  от 0 до 4 нм, при этом толщина и радиус внешнего органического слоя остается неизменной. Для сравнения приведены спектры металлических нанооболочек  $\text{SiO}_2/\text{Au}$  без внешнего J-агрегатного слоя (штриховые кривые). При нулевой толщине металла система фактически представляет собой двухслойную частицу  $\text{SiO}_2/\text{TDBC}$ , соответственно, фиолетовая кривая ( $\ell_{\text{Au}} = 0$ ) демонстрирует два экситонных резонанса оболочки с энергиями  $\hbar\omega_{\text{ex}}^+ = 2.21$  эВ и  $\hbar\omega_{\text{ex}}^- = 2.12$  эВ. Спектральные положения пиков гибридных мод плазмон-экситонной наночастицы отдельно изображены на рис. 4.2б в зависимости от энергии плазмонного резонанса,  $\hbar\omega_{\text{pl}}$ . Для построения рисунка 4.2б спектры поглощения были вычислены при существенно большем количестве значений толщины металла, чем показано на Рис. 4.2а.

Из рисунка видно, что по мере увеличения толщины  $\ell_{\text{Au}}$  металлического слоя

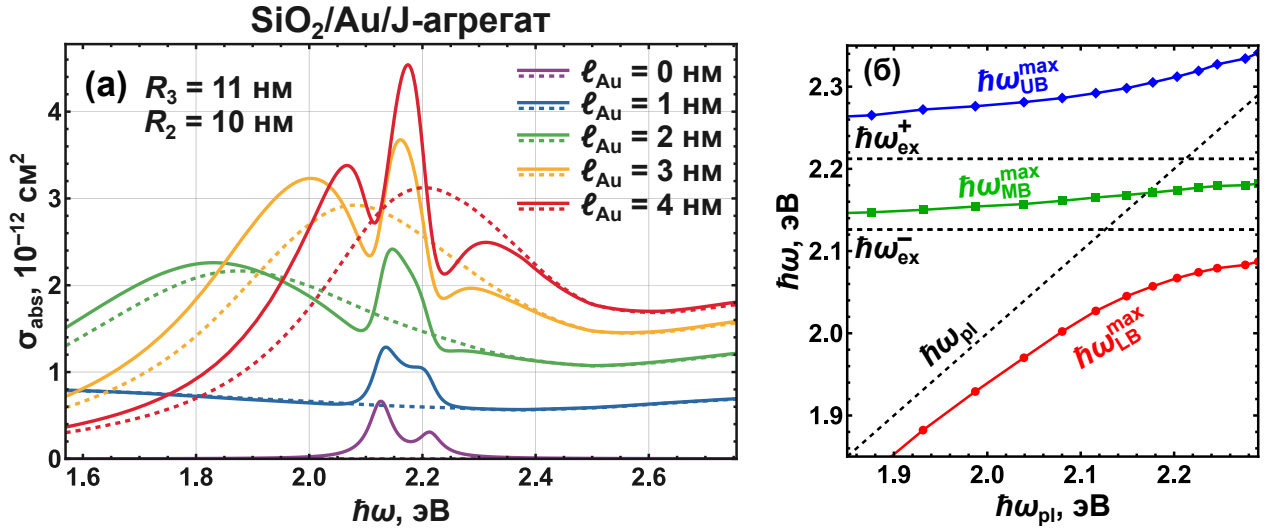


Рис. 4.2: (а) Сечения поглощения света,  $\sigma_{\text{abs}}$ , наночастицами SiO<sub>2</sub>/Au/J-агрегат красителя TDBC в воде в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega$ . Полный радиус частицы  $R_3 = 11 \text{ нм}$ , внешний радиус промежуточной золотой оболочки  $R_2 = 10 \text{ нм}$ , толщина  $\ell_{\text{Au}}$  золотой оболочки варьируется от 0 до 4 нм. Сплошные кривые – результаты для трехслойных частиц, штриховые кривые – результаты для частиц SiO<sub>2</sub>/Au без J-агрегатного слоя. (б) Положения максимумов,  $\hbar\omega_{\text{UB}}^{\text{max}}$ ,  $\hbar\omega_{\text{MB}}^{\text{max}}$  и  $\hbar\omega_{\text{LB}}^{\text{max}}$ , спектральных пиков гибридных мод трехслойной частицы в зависимости от положения,  $\hbar\omega_{\text{pl}}$ , плазмонного резонанса наноболочки SiO<sub>2</sub>/Au.

от 0 до 4 нм плазмонный резонанс (см. штриховые кривые на 4.2а) постепенно сдвигается из ближней ИК-области спектра к положению плазмонного резонанса однородной золотой наносферы,  $\hbar\omega_{\text{pl}}^{\text{Au}} = 2.32 \text{ эВ}$ . Можно наблюдать, что при уменьшении отстройки плазмонного резонанса от экситонных резонансов оболочки система переходит из режима слабой связи (см. синюю кривую на Рис. 4.2а), при которой ее спектр близок к суперпозиции спектров плазмонной и экситонной подсистем, к режиму сильной связи (см. желтую и красную кривые на Рис. 4.2а), при которой в спектре поглощения формируются провалы вблизи экситонных резонансов оболочки,  $\hbar\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\hbar\omega_{\text{ex}}^-$ . Такое поведение положений максимумов спектральных пиков гибридных плазмон-экситонных мод соответствует переходу в область двойного антипересечения кривой плазмонного резонанса с двумя экситонными резонансами оболочки (см. Рис. 4.2б). Расчеты показывают, что дальнейшее увеличение толщины металла не приводит к существенным изменениям режима связи по сравнению со случаем  $\ell_{\text{Au}} = 4 \text{ нм}$ , поскольку плазмонный резонанс золотой наноболочки не может быть сдвинут в область высоких энергий дальше, чем положение плазмонного резонанса однородной золотой сферы.

При использовании серебра в качестве материала промежуточного слоя общее поведение энергетических ветвей гибридных мод остается похожим на случай зо-

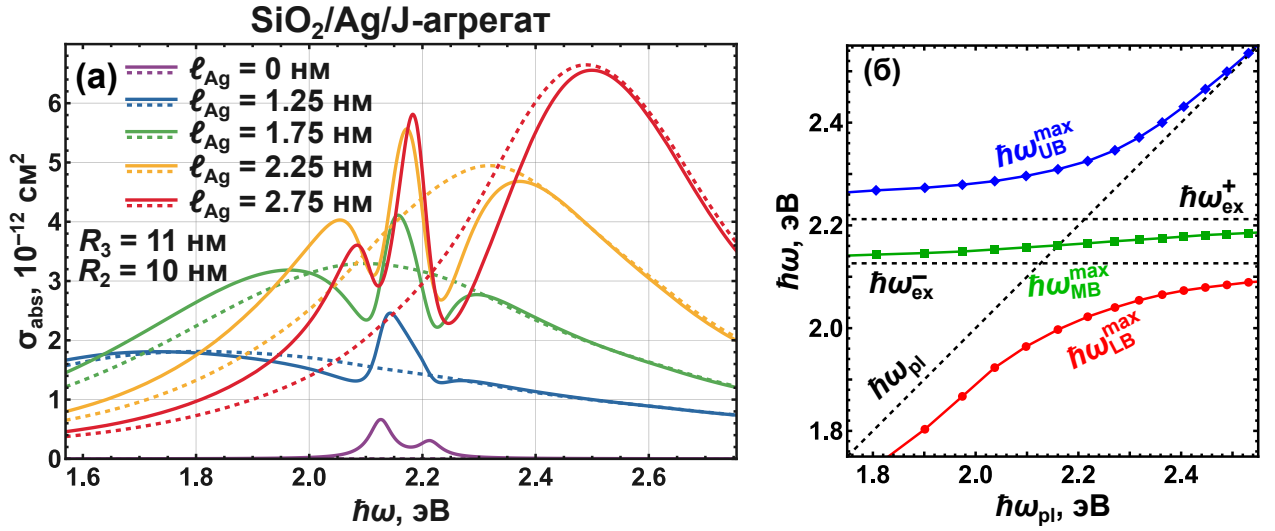


Рис. 4.3: (а) Сечения поглощения света,  $\sigma_{\text{abs}}$ , наночастицами SiO<sub>2</sub>/Ag/J-агрегат красителя TDBC в воде в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega$ . (б) Энергетические ветви гибридных мод частицы,  $\hbar\omega_{\text{UB}}$ ,  $\hbar\omega_{\text{MB}}$ ,  $\hbar\omega_{\text{LB}}$ , в зависимости от положения,  $\hbar\omega_{\text{pl}}$ , плазмонного резонанса наноболочки SiO<sub>2</sub>/Ag. Обозначения аналогичны тем, что используются на Рис. 4.2.

лота, но возникают важные количественные различия. Как видно из результатов расчетов сечений поглощения света для частиц SiO<sub>2</sub>/Ag/TDBC, представленных на Рис. 4.3а, по мере увеличения толщины,  $\ell_{\text{Ag}}$ , промежуточного серебряного слоя плазмонный пик перемещается из ближнего ИК-диапазона в видимый диапазон и постепенно приближается к положению плазмонного резонанса серебряного шара,  $\hbar\omega_{\text{pl}}^{\text{Ag}} \approx 3.2$  эВ. В отличие от золота, плазмонный резонанс серебряных наноболочек достигает малых отстроек от экситонных резонансов оболочки,  $\hbar\omega_{\text{ex}}^+$  и  $\hbar\omega_{\text{ex}}^-$ , при меньших значениях толщины  $\ell_{\text{Ag}}$ . Соответственно, переход от режима слабой к сильной плазмон-экситонной связи в этом случае происходит при увеличении толщины серебра от 0 до  $\sim 2$  нм, в то время как дальнейший рост  $\ell_{\text{Ag}}$ , напротив, снова возвращает систему в режим слабой связи. Это видно также из поведения энергетических ветвей гибридных мод, изображенных на Рис. 4.3б.

#### 4.2. Оптические спектры частиц полупроводник/металл/J-агрегат

Использование полупроводниковых материалов в качестве ядра наночастиц с двойной оболочкой металл/J-агрегат предоставляет дополнительные возможности по настройке частоты плазмонного резонанса за счет различных значений их диэлектрической проницаемости в видимом диапазоне. Ранее в работе [63] проводились расчеты спектров поглощения и рассеяния света для трехслойных частиц Si/Ag/TC и GaN/Ag/TC с полупроводниковым ядром (Si и GaN) и внешней оболочкой J-агрегата красителя TC, J-полоса которого лежит в коротковолновой ча-

сти видимого диапазона ( $\lambda_J = 407$  нм). Однако ввиду того, что плазмонный резонанс металлических наноболочек сдвинут в красную область спектра [94], в данном разделе детально исследованы оптические свойства ранее не исследованных гибридных наночастиц, состоящих из полупроводникового ядра, промежуточного серебряного слоя и внешней оболочки J-агрегата цианинового красителя TDVC, J-полоса которого значительно сдвинута в красную область по сравнению с ТС ( $\lambda = 585$  нм). Основной целью здесь является выявление новых закономерностей в поведении оптических спектров исследуемых гибридных органических/неорганических систем и анализ реализуемых режимов плазмон-экситонной связи. Выполнена серия численных расчетов эффективных сечений поглощения и рассеяния света такими частицами при различных значениях их геометрических параметров и для трех различных материалов полупроводникового ядра: кристаллического кремния (Si), фосфида галлия (GaP) и селенида цинка (ZnSe).

Расчеты сечений поглощения и рассеяния света трехслойными частицами полупроводник/металл/J-агрегат выполнены с использованием справочных данных [212] для действительных и мнимых частей диэлектрических функций полупроводниковых материалов (Si, GaP и ZnSe) в видимом и ближнем ИК-диапазонах. В качестве металлической компоненты использовалось серебро и золото, их диэлектрическая функция  $\varepsilon_m(\omega, R_1, R_2)$  была рассчитана на основе экспериментальных данных [121] с учетом размерного эффекта Крейбига (см. раздел 1.2.1). Локальная диэлектрическая функция  $\varepsilon_J(\omega)$  изотропного J-агрегата TDVC описывается формулой (3.3) с эффективной силой осциллятора  $f_J = 0.22$ , энергией перехода в J-полосе  $\hbar\omega_J = 2.12$  эВ, шириной полосы  $\hbar\gamma = 48$  мэВ и фоновой диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_J^\infty = 2.3$  [21]. Отметим, что J-полоса расположена в области слабого поглощения исследуемых полупроводниковых материалов.

#### 4.2.1. Спектры фотопоглощения

Продемонстрируем, что выбор конкретного полупроводникового материала в качестве ядра частиц полупроводник/металл/J-агрегат оказывает существенное влияние на их спектральные свойства. Результаты расчетов сечений поглощения света представлены на Рис. 4.4 для частиц Si/Au/TDVC (а), GaP/Au/TDVC (б) и ZnSe/Au/TDVC (в). Полный радиус частиц выбран равным  $R_3 = 22$  нм, внешний радиус золотой промежуточной оболочки –  $R_2 = 20$  нм, толщина внешнего слоя TDVC –  $l_J = 2$  нм. Для частиц с такими размерами сечения поглощения света значительно превосходят по величине сечения рассеяния,  $\sigma_{\text{abs}} \gg \sigma_{\text{scat}}$ .

С целью перестройки спектрального положения плазмонного резонанса толщина золотого слоя варьировалась от  $\ell_{\text{Au}} = 0$  до 10 нм, радиус полупроводникового ядра при этом изменялся от значения  $R_1 = 20$  до 10 нм. Как видно из штриховых кривых на Рис. 4.4, которые изображают спектры наноболочек полупроводник/металл без J-агрегата, при увеличении толщины  $\ell_{\text{Au}}$  максимум спектрального пика плазмонного резонанса смещается из ближней ИК-области спектра в сторону более коротких волн, а также происходит рост его амплитуды. Фиолетовые кривые показывают спектр поглощения частиц полупроводник/J-агрегат без металла, соответственно, они указывают положение и амплитуды двух экситонных резонансов оболочки. Сравнение результатов расчетов, приведенных на Рис. 4.4, наглядно демонстрирует, что спектральное положение и интенсивность дипольного плазмонного резонанса в значительной мере зависит не только от толщины золотой промежуточной оболочки, но и от выбора материала ядра.

Для частиц с кремниевым ядром (см. Рис. 4.4а) увеличение толщины,  $\ell_{\text{Au}}$ , золотого слоя до значения  $\ell_{\text{Au}} = 4$  нм не приводит к заметному изменению поведения сечения поглощения света по сравнению с простой суперпозицией спектров экситонной оболочки (фиолетовая кривая) и плазмонной системы (голубая штриховая кривая). Такое поведение обычно интерпретируют в терминах режима слабой плазмон-экситонной связи. Для частиц с ядром из фосфида галлия (см. Рис. 4.4б) при толщине золота  $\ell_{\text{Au}} = 8$  нм и  $\ell_{\text{Au}} = 10$  нм изменяется форма пиков в окрестности экситонных резонансов оболочки. Наконец, для трехслойных частиц с ядром из селенида цинка (см. Рис. 4.4в) при толщине оболочки,  $\ell_{\text{Au}} = 10$  нм, вблизи положения максимума,  $\lambda_{\text{ex}} = 585$  нм, J-полосы возникают ярко выраженные спектральные провалы. Это указывает на возникновение в системе режима сильной плазмон-экситонной связи, причем соответствующие провалы в спектрах поглощения света часто интерпретируются как эффект индуцированной прозрачности (подробнее см. [21]).

Наряду с анализом свойств трехслойных наночастиц полупроводник/металл/J-агрегат с золотой промежуточной оболочкой в диссертации также выполнена серия расчетов для случая, когда в качестве металлической компоненты выступает слой серебра. Результаты расчета сечений поглощения света,  $\sigma_{\text{abs}}$ , наночастицами полупроводник/Ag/TDBC с малым радиусом серебряной промежуточной оболочки ( $R_2 = 20$  нм) приведены на Рис. 4.5а–4.5в. Следует отметить, что использование серебра или золота в качестве промежуточного слоя гибридной трехслойной частицы с полупроводниковым ядром и внешним J-агрегатным слоем кардиналь-

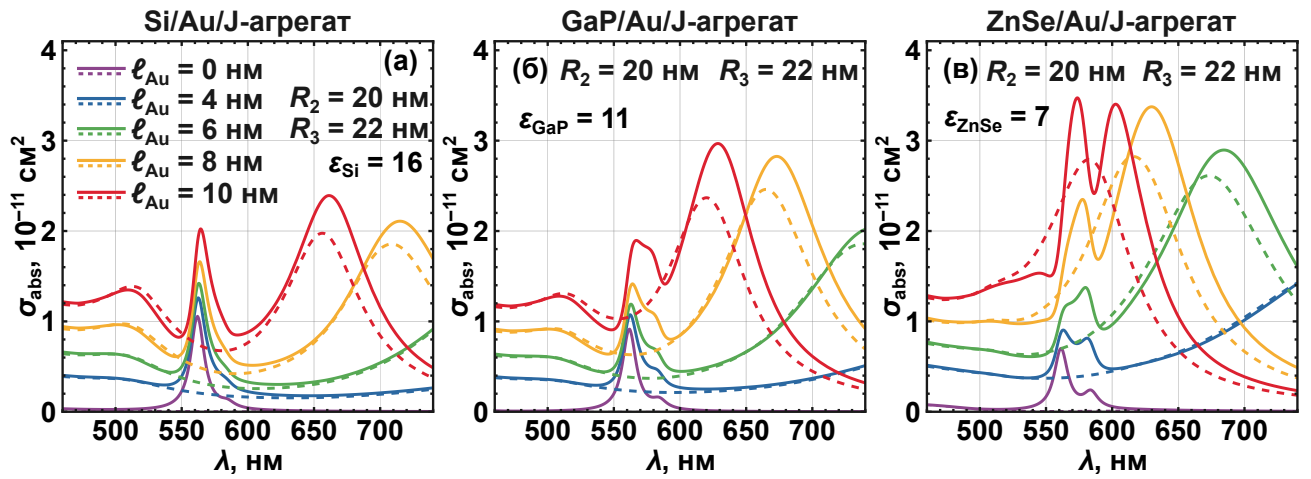


Рис. 4.4: Сечения поглощения света,  $\sigma_{\text{abs}}$ , гибридными частицами полупроводник/золото/J-агрегат красителя TDBC в зависимости от длины волны  $\lambda$ . В качестве ядра выбраны полупроводники (а) Si, (б) GaP и (в) ZnSe. Сплошные цветные кривые показывают величину  $\sigma_{\text{abs}}$  при различных толщинах золотой оболочки:  $l_{\text{Au}} = 0$  (фиолетовая),  $l_{\text{Au}} = 4$  нм (синяя),  $l_{\text{Au}} = 6$  нм (зеленая),  $l_{\text{Au}} = 8$  нм (желтая),  $l_{\text{Au}} = 10$  нм (красная). Внешние радиусы золотой оболочки и J-агрегатного слоя равны, соответственно,  $R_2 = 20$  нм и  $R_3 = 22$  нм. Штриховые кривые – спектры наноболочек полупроводник/золото без органического слоя.

но изменяет характер спектрального распределения сечения поглощения света в зависимости от толщины металла (см. Рис. 4.5 и 4.4). Это в первую очередь определяется тем, что плазмонный резонанс серебряных наноболочек расположен на меньших длинах волн, чем плазмонный резонанс золотых наноболочек с такими же геометрическими параметрами. Такая особенность позволяет в случае серебра обеспечить выполнение резонансного условия,  $|\omega_{\text{pl}} - \omega_{\text{J}}| \approx 0$ , при использовании более тонкого металлического слоя, чем в случае золота.

Выбор материала ядра существенным образом влияет на характер спектра поглощения света при одних и тех же геометрических параметрах системы (см. кривые одинаковых цветов на Рис. 4.5а – 4.5в) за счет различных значений диэлектрической проницаемости в рассматриваемой области спектра:  $\epsilon_{\text{Si}} = 16$ ,  $\epsilon_{\text{GaP}} = 11$ ,  $\epsilon_{\text{ZnSe}} = 7$  на длине волны  $\lambda_{\text{J}} = 585$  нм. В более наглядном виде это показано на Рис. 4.6, где отдельно изображены сечения поглощения при толщине серебряного слоя  $l_{\text{Ag}} = 6$  нм. Для частиц Si/Ag/J-агрегат с  $\epsilon_{\text{Si}} = 16$  (Рис. 4.6а) реализуется режим слабой связи, поскольку спектр гибридной системы (зеленая кривая) близок к суперпозиции спектров плазмонной и экситонной подсистем. Уменьшение диэлектрической проницаемости ядра до  $\epsilon_{\text{GaP}} = 11$  в случае частиц GaP/Ag/J-агрегат (Рис. 4.6б) несколько сдвигает плазмонный резонанс ближе к длинам волн двух экситонных резонансов оболочки, но связь еще остается слабой. Наконец,

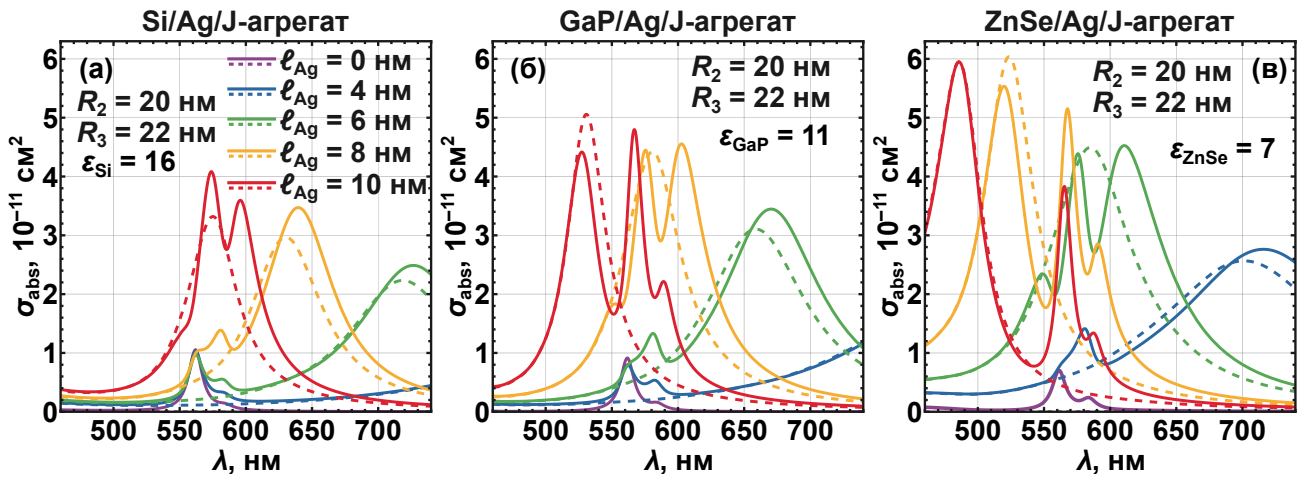


Рис. 4.5: Сечения поглощения света,  $\sigma_{\text{abs}}$ , гибридными полупроводник/серебро/J-агрегат кра- сителя TDBC как функция длины волны  $\lambda$ . В качестве ядра выбраны полупроводники (а) Si, (б) GaP и (в) ZnSe. Сплошные цветные кривые показывают величину  $\sigma_{\text{abs}}$  при различных значениях толщины,  $\ell_{\text{Ag}}$ , серебряной оболочки от 0 до 10 нм. Внешние радиусы серебряной оболочки и J-агрегатного слоя равны, соответственно,  $R_2 = 20$  нм и  $R_3 = 22$  нм. Штриховые кривые – спектры наноболочек полупроводник/серебро без органического слоя.

для частиц ZnSe/Ag/J-агрегат с  $\epsilon_{\text{ZnSe}} = 7$  (Рис. 4.6в) формируются провалы по- глощения вблизи положений экситонных резонансов оболочки, что соответствует режиму сильной плазмон-экситонной связи.

Обратим внимание на еще одно проявление плазмон-экситонной связи, которое наиболее ярким образом показано на примерах частиц GaP/Ag/TDBC и ZnSe/ Ag/TDBC на Рис. 4.5 при толщине серебряного промежуточного слоя  $\ell_{\text{Ag}} = 10$  нм. Соответствующие спектры поглощения отдельно изображены на Рис. 4.7а и 4.7б. Результаты расчетов спектров трехслойных частиц (см. красные кривые) де- монстрируют появление в окрестности длин волн  $\lambda_{\text{ex}}^+ = 561$  нм и  $\lambda_{\text{ex}}^- = 584$  нм двух пиков поглощения, которые отсутствовали в спектрах частиц GaP/Ag и ZnSe/Ag без внешнего органического покрытия (см. черные штриховые кривые). Указан- ные длины волн соответствуют положениям экситонных резонансов J-агрегатной оболочки, покрывающей полупроводниковое ядро без металла (см. фиолетовые кривые). Для демонстрации роли серебряного слоя в формировании этих двух пиков при длинах волн  $\lambda_{\text{ex}}^+$  и  $\lambda_{\text{ex}}^-$  проведено сравнение их амплитуды с амплиту- дами экситонных пиков поглощения в спектрах двухслойных частиц GaP/TDBC и ZnSe/TDBC. Из рисунка видно, что наличие промежуточного серебряного слоя толщиной  $\ell_{\text{Ag}} = 10$  нм приводит к увеличению интенсивности пиков при  $\lambda_{\text{ex}}^+$  и  $\lambda_{\text{ex}}^-$  в 4.0 и 4.3 раза соответственно. Таким образом, плазмон-экситонная связь приводит в данном случае к сильному возрастанию поглощения на длинах волн

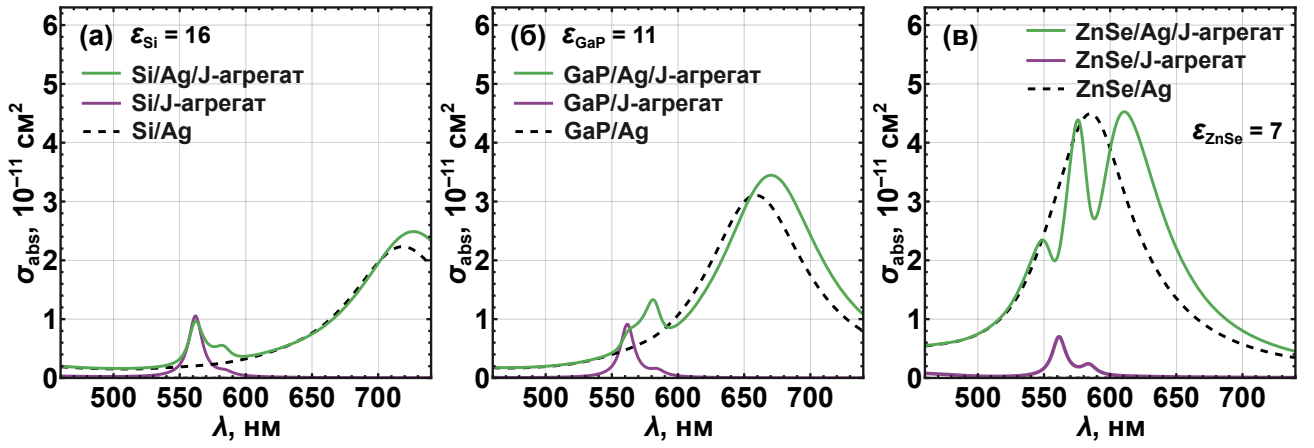


Рис. 4.6: Сечения поглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , света гибридными наночастицами с серебряной промежуточной оболочкой и внешним слоем J-агрегата красителя TDBC, в зависимости от длины световой волны,  $\lambda$ . В качестве материала ядра выбраны полупроводники: (а) Si, (б) GaP, (в) ZnSe. Зеленые кривые – спектры трехслойных частиц, фиолетовые кривые – спектры частиц полупроводник/TDBC без металлического промежуточного слоя, черные штриховые кривые – спектры частиц полупроводник/Ag без J-агрегата. Радиусы ядра, промежуточной и внешней оболочек равны, соответственно,  $R_1 = 14$  нм,  $R_2 = 20$  нм и  $R_3 = 22$  нм.

экситонных резонансов J-агрегатной оболочки.

#### 4.2.2. Спектры рассеяния света

Использование полупроводниковых материалов в качестве ядра приводит к возникновению в рассеянии света новых спектральных эффектов по сравнению со случаем частиц с диэлектрическим ядром. Качественные различия в характере сечений рассеяния,  $\sigma_{\text{scat}}$ , показаны на Рис. 4.8 на примерах трехслойных гибридных наночастиц с внешней J-агрегатной оболочкой TDBC, золотым промежуточным слоем и полупроводниковым ядром Si (Рис. 4.8а), GaP (Рис. 4.8б) и ZnSe (Рис. 4.8в) в сравнении с соответствующими сечениями для аналогичных частиц с кварцевым ядром, SiO<sub>2</sub> (Рис. 4.8г).

В случае наночастиц с кварцевым ядром широкий пик рассеяния расположен на границе видимого и ближнего ИК-диапазонов. Он обусловлен эффектом плазмонного резонанса, поэтому его положение и интенсивность в значительной мере определяются толщиной,  $\ell_{\text{Au}}$ , золотого слоя (см. цветные кривые на Рис. 4.8г). При значениях толщины  $\ell_{\text{Au}}$  от 0 до 12 нм максимум плазмонного пика находится на значительном спектральном расстоянии от максимума J-полосы,  $\lambda_J = 585$  нм. Поэтому влияние экситонного резонанса на поведение сечения рассеяния,  $\sigma_{\text{scat}}$ , гибридной системы SiO<sub>2</sub>/Au/TDBC оказывается слабым, что видно из сравнения сплошных и штриховых кривых одинакового цвета на Рис. 4.8г. Плазмон-

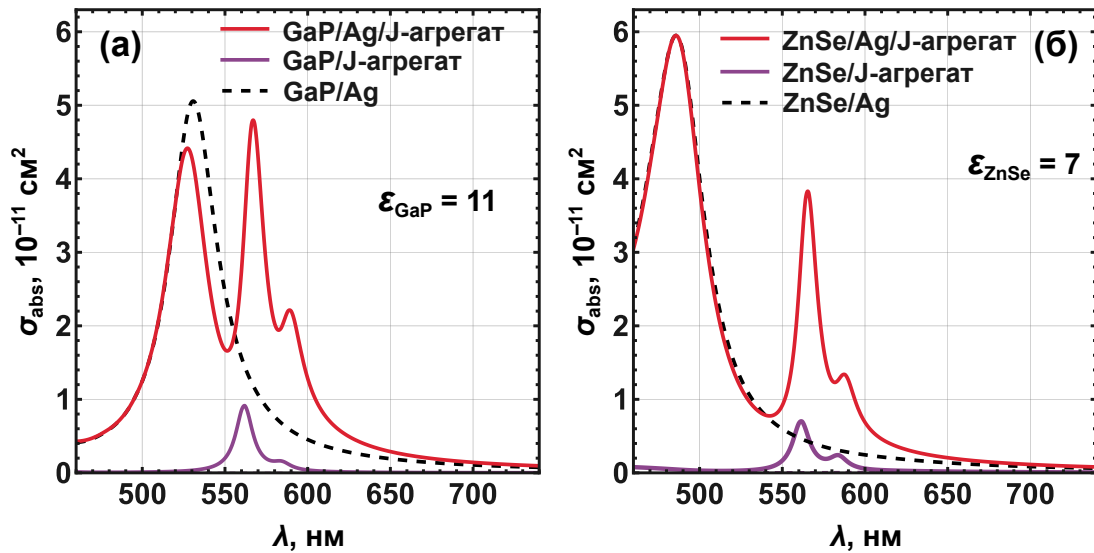


Рис. 4.7: Сечения поглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , света гибридными наночастицами с серебряной промежуточной оболочкой и внешним слоем J-агрегата красителя TDVC в зависимости от длины световой волны,  $\lambda$ . В качестве материала ядра выбраны полупроводники (а) GaP и (б) ZnSe. Красные кривые – спектры трехслойных частиц, фиолетовые кривые – спектры частиц полупроводник/TDVC без металлического промежуточного слоя, черные штриховые кривые – спектры частиц полупроводник/Ag без J-агрегата. Радиусы ядра, промежуточной и внешней оболочек равны, соответственно,  $R_1 = 10$  нм,  $R_2 = 20$  нм и  $R_3 = 22$  нм.

экситонная связь проявляется в этом случае лишь в виде сравнительно слабого асимметричного пика рассеяния в окрестности  $\lambda = \lambda_J$ .

Качественно иная ситуация имеет место для частиц с полупроводниковым ядром. Так, например, для наночастиц с кремниевым ядром пик рассеяния лежит в области  $\lambda$  от 450 нм до 650 нм (Рис. 4.8а), в случае ядра фосфида галлия – от 400 нм до 600 нм (Рис. 4.8б), а для селенида цинка – от 300 нм до 500 нм (Рис. 4.8в). Как видно из рисунков 4.8а и 4.8б, для систем Si/Au/TDVC и GaP/Au/TDVC J-полоса агрегатов красителя перекрывается со спектральными пиками двухслойной нанооболочки полупроводник/Au. В результате этого перекрытия увеличение толщины промежуточного золотого слоя приводит к формированию в спектрах рассеяния света глубоких провалов вблизи резонансной длины волны J-агрегата,  $\lambda_{\text{ex}} = 585$  нм. Этот эффект соответствует режиму сильной плазмон-экситонной связи, реализуемого благодаря использованию полупроводниковых материалов.

Сравнение штриховых кривых различных цветов на Рис. 4.8а–4.8в показывает, что максимальное значение сечения рассеяния нанооболочками полупроводник/металл существенно зависит от толщины золотого слоя,  $\ell_{\text{Au}}$ , и, соответственно, от радиуса полупроводникового ядра. Видно, что с увеличением  $\ell_{\text{Au}}$  максимальное значение сечения рассеяния уменьшается. Это связано с тем, что в

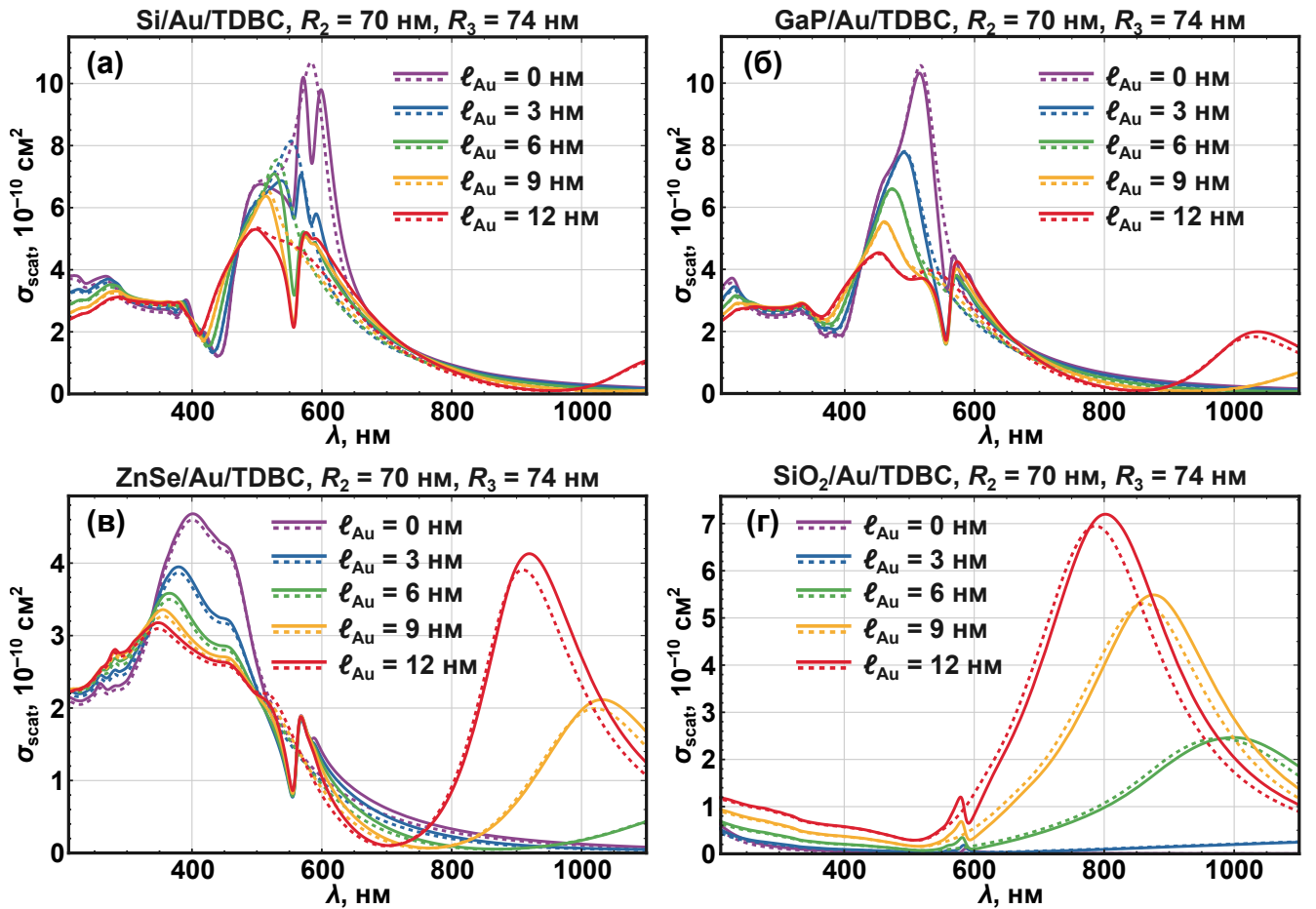


Рис. 4.8: Сечения рассеяния,  $\sigma_{\text{scat}}$ , света гибридными трехслойными наночастицами с золотой промежуточной оболочкой, покрытой внешним слоем J-агрегата красителя TDBC, в зависимости от длины волны,  $\lambda$ . В качестве ядра выбраны полупроводники (а) Si; (б) GaP; (в) ZnSe; и диэлектрик (г)  $\text{SiO}_2$ . Цветные кривые показывают величину  $\sigma_{\text{scat}}$  при различных значениях толщины золотой оболочки:  $l_{\text{Au}} = 0$  (фиолетовая),  $l_{\text{Au}} = 3$  нм (синяя),  $l_{\text{Au}} = 6$  нм (зеленая),  $l_{\text{Au}} = 9$  нм (желтая),  $l_{\text{Au}} = 12$  нм (красная). Цветные штриховые кривые – спектры двухслойных наноболочек без J-агрегатного слоя. Внешний радиус золотой промежуточной оболочки и J-агрегатного внешнего слоя равны  $R_2 = 70$  нм и  $R_3 = 74$  нм соответственно.

окрестности этих максимумов золото рассеивает свет менее эффективно, чем полупроводник с высоким показателем преломления, но при этом более эффективно поглощает. Соответственно, изменение толщины золотого слоя в значительной мере изменяет спектральные проявления ближнепольной связи этой металлической наноболочки с внешним J-агрегатным слоем. Наиболее наглядно это иллюстрирует пример частиц Si/Au/TDBC (Рис. 4.8а), для которых рост  $l_{\text{Au}}$  приводит к очень существенному изменению формы спектральных пиков гибридных плазмон-экситонных мод при сохранении режима сильной связи (наличия провалов в спектре рассеяния по сравнению с частицами без J-агрегатной оболочки).

На рисунке 4.8в на примере частиц ZnSe/Au/TDBC показано, что благодаря

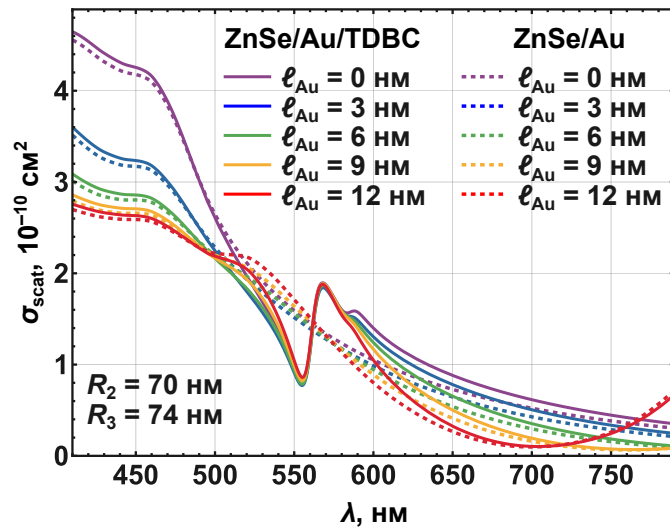


Рис. 4.9: Сечение рассеяния света наночастицами ZnSe/Au/TDBC в зависимости от длины световой волны  $\lambda$  при различных значениях толщины,  $\ell_{\text{Au}}$ , промежуточного золотого слоя. Внешние радиусы золотого слоя и J-агрегатной оболочки выбраны равными  $R_2 = 70$  нм и  $R_3 = 74$  нм.

J-агрегатной оболочке красителя в спектрах рассеяния формируется хорошо различимый асимметричный контур в окрестности максимума J-полосы,  $\lambda_J = 585$  нм. Поведение спектра рассеяния в этой области отдельно изображено на Рис. 4.9. Оно может быть успешно описано с помощью известной формулы Фано (1.18), используемой в ряде работ по нанофотонике (см. раздел 1.4.2). Амплитуда пика и глубина провала, соответствующие этой асимметричной особенности, приблизительно в два раза превышают амплитуду пика гибридной моды наночастицы SiO<sub>2</sub>/Au/TDBC такого же размера (см. Рис. 4.8г), расположенного в области длин волн  $\lambda \approx 550 - 600$  нм. Значение параметра асимметрии  $q$  было найдено с помощью подстановки в формулу (1.18) сечений рассеяния трехслойной гибридной частицы ZnSe/Au/TDBC и двухслойной частицы ZnSe/Au в качестве  $\sigma$  и  $\sigma_0$  соответственно. Оказалось, что наилучшее соответствие формулы Фано с результатами теории Ми в окрестности асимметричного контура достигается при значении  $q = -1.0$  и коэффициенте взаимодействия  $\eta = 0.45$  (см. формулу (1.18)). Отрицательный знак параметра асимметрии отражает тот факт, что провал контура Фано в данном случае расположен на более коротких длинах волн, чем пик. Отметим, что аналогичные асимметричные контуры присутствуют и в случае частиц Si/Au/TDBC и GaP/Au/TDBC, как показано на Рис. 4.8а и 4.8б при  $\ell_{\text{Au}} = 12$  нм (см. красные кривые), однако значения параметра асимметрии для ядра из кремния,  $q = -0.5$ , и фосфида галлия,  $q = -0.7$ , оказываются более низкими по абсолютной величине, чем для ядра из селенида цинка.

Важно, что при перестройке длины волны от  $\lambda = 555$  нм (провал) до  $\lambda = 567$  нм (пик) сечение рассеяния света частицей ZnSe/Au/TDBC возрастает в 2.3 раза. Это означает, что использование J-агрегатного слоя, покрывающего металлическую наноболочку, обеспечивает резкую дисперсионную особенность в спектре: в то время как характерные ширины пиков рассеяния частицами ZnSe/Au без J-агрегатного покрытия составляют более 100 нм, резкий рост сечения рассеяния в окрестности асимметричного пика частицы ZnSe/Au/TDBC происходит на существенно меньших масштабах,  $\Delta\lambda = 12$  нм, порядка ширины J-полосы красителя.

#### 4.2.3. Проявление плазмон-экситонной связи в спектрах поглощения и рассеяния света

Рассмотрим теперь различия в поведении сечения поглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , и рассеяния,  $\sigma_{\text{scat}}$ , света трехслойными наночастицами с двойной оболочкой Ag/J-агрегат. На Рис. 4.10 приведены результаты расчетов сечений поглощения и рассеяния света частицами Si/Ag/TDBC, GaP/Ag/TDBC и ZnSe/Ag/TDBC. Для наглядного сравнения выбраны частицы радиусом  $R_3 = 74$  нм, при котором эффективные сечения поглощения и рассеяния имеют близкие характерные величины. Радиусы ядра и серебряной оболочки равнялись при этом  $R_1 = 58$  нм и  $R_2 = 70$  нм. Из Рис. 4.10 видно, что для рассмотренных систем в разных областях спектра доминируют разные фотопроцессы. В области длин волн  $\lambda \lesssim 700$  нм величина максимума сечения рассеяния света,  $\sigma_{\text{scat}}$ , заметно превосходит максимум сечения поглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$  для систем Si/Ag/TDBC и GaP/Ag/TDBC (до 2.5 раз и 1.9 раз, соответственно). Для системы ZnSe/Ag/TDBC величины  $\sigma_{\text{abs}}$  и  $\sigma_{\text{scat}}$  оказываются близкими друг к другу в окрестности J-полосы TDBC,  $\lambda_J = 585$  нм.

Рисунок 4.10 демонстрирует, что для исследованных частиц плазмон-экситонная связь проявляется в сечениях поглощения и рассеяния света качественно различным образом. Это следует из сравнения поведения сплошных кривых, соответствующих трехслойным частицам полупроводник/Ag/TDBC, со штриховыми кривыми, рассчитанными для наноболочек полупроводник/серебро в отсутствие J-агрегата, в окрестности положения максимума J-полосы,  $\lambda_J = 585$  нм. В поглощении света плазмон-экситонная связь проявляется в возникновении двух дополнительных пиков в окрестности длин волн нижнего и верхнего экситонных резонансов оболочки (см. красные кривые на Рис. 4.10). В спектре рассеяния света всеми тремя частицами (с ядром из Si, GaP и ZnSe) наблюдается асимметричный контур (см. синие кривые на Рис. 4.10). Он описывается в рамках формулы Фано (1.18) с параметрами асимметрии  $q \approx -0.6$  (Si/Ag/TDBC),  $q \approx -0.8$

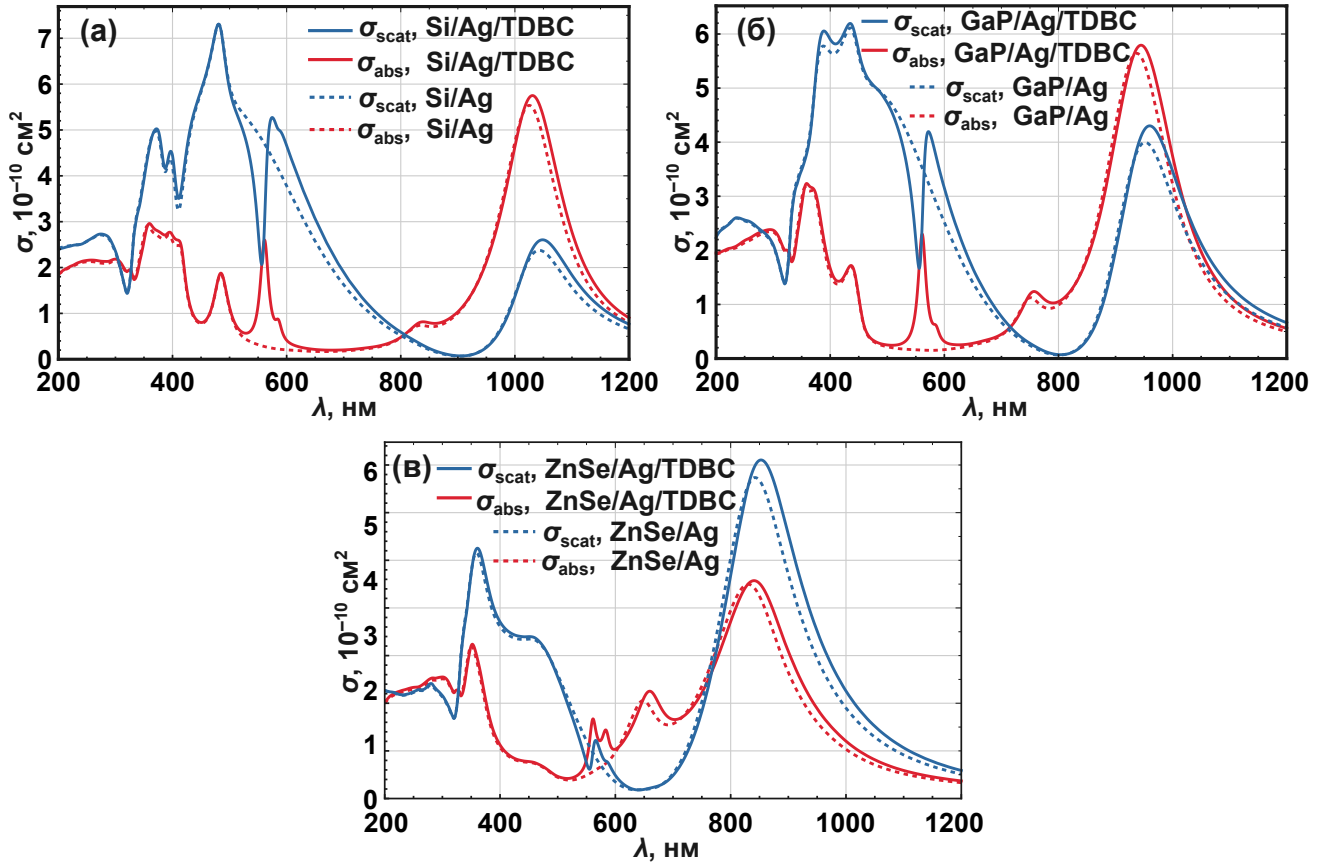


Рис. 4.10: Сравнение сечений поглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$  (красные сплошные кривые), и рассеяния,  $\sigma_{\text{scat}}$  (синие сплошные кривые), света гибридными трехслойными наночастицами с серебряной промежуточной оболочкой, покрытой внешним слоем J-агрегата красителя TDBC, в зависимости от длины волны,  $\lambda$ . В качестве ядра выбраны полупроводники (а) Si; (б) GaP; (в) ZnSe. Штриховые кривые показывают спектры соответствующих нанооболочек без органического покрытия. Величины внешнего радиуса ядра, серебряного слоя и J-агрегатной оболочки равны соответственно,  $R_1 = 58$  нм,  $R_2 = 70$  нм,  $R_3 = 74$  нм.

(GaP/Ag/TDBC) и  $q \approx -1.0$  (ZnSe/Ag/TDBC). Заметим, что размах  $\Delta\sigma_{\text{scat}}$  между минимумом и максимумом асимметричного контура оказывается несколько меньше для частиц ZnSe/Ag/TDBC, чем для частиц ZnSe/Au/TDBC, рассмотренных в предыдущем разделе. Он составляет  $\Delta\sigma_{\text{scat}} = 1.0 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup> для ZnSe/Au/TDBC и  $\Delta\sigma_{\text{scat}} = 0.6 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup> для ZnSe/Ag/TDBC при одинаковых радиусах ядра ( $R_1 = 58$  нм), металлического слоя ( $R_2 = 70$  нм) и J-агрегатной оболочки ( $R_3 = 74$  нм) этих частиц.

### 4.3. Поглощение света частицами Au/прослойка/J-агрегат

Эффективным способом управления эффективностью ближнепольной электромагнитной связи металлического ядра и внешней J-агрегатной оболочки является использование пассивного промежуточного слоя (spacer), который обеспечивает

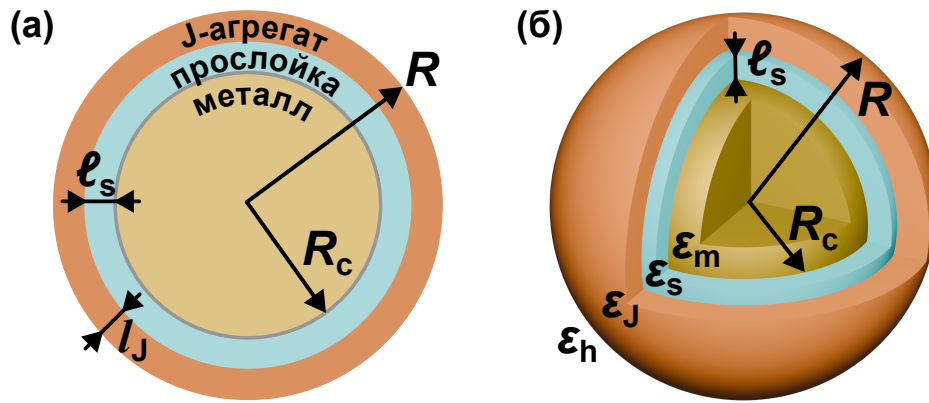


Рис. 4.11: Схематическое изображение наночастицы металл/прослойка/J-агрегат с радиусом ядра  $R_c$ , толщиной прослойки  $l_s$  и полным радиусом  $R$ . Толщина внешней J-агрегатной оболочки  $l_J$ . Диэлектрические проницаемости ядра, прослойки, оболочки и окружающей среды –  $\epsilon_m$ ,  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_J$  и  $\epsilon_h$  соответственно.

пространственное разделение металла и J-агрегата [35–37, 62, 63]. В этом разделе приведены результаты численных расчетов эффективных сечений поглощения,  $\sigma_{\text{abs}}$ , света видимого диапазона трехслойными сферическими наночастицами с золотым ядром, покрытым промежуточным пассивным органическим слоем варьируемой толщины,  $l_s$ , и внешним слоем упорядоченных молекулярных J-агрегатов красителя (см. Рис. 4.11). Задача здесь состоит в установлении основных закономерностей и особенностей в спектральном поведении сечений  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  при различных значениях геометрических параметров исследуемой гибридной частицы, Au/прослойка/J-агрегат, и оптических констант составляющих ее материалов. Ранее подобного рода теоретический анализ проводился для наночастиц с серебряным ядром [213], плазмонный резонанс которого находится в коротковолновой части видимого диапазона, где расположены J-полосы лишь сравнительно небольшого числа агрегатов красителей. Необходимость отдельного исследования случая золотого ядра обусловлена тем, что для золота плазмонный резонанс расположен в центральной части видимого диапазона ( $\hbar\omega_{\text{pl}} = 2.37$  эВ при  $R_c = 10$  нм и  $\hbar\omega_{\text{pl}} = 2.27$  эВ при  $R_c = 50$  нм), для которого существует больше J-агрегатов с узкими экситонными полосами,  $\hbar\gamma_J \sim 50$  мэВ (см. Таб. 1.1). Это открывает больше возможностей реализации режима сильной плазмон-экситонной связи.

Расчеты сечений поглощения трехслойных металлоорганических наночастиц, Au/прослойка/J-агрегат, выполнены в рамках обобщенной теории Ми для трех concentрических сфер (см. раздел 1.4.1) в комбинации с использованием частотно- и размерно-зависимой диэлектрической функции,  $\epsilon_{\text{Au}} = \epsilon_{\text{Au}}(\omega, R_c)$  золотого ядра радиуса  $R_c$  (см. раздел 1.2.1). В качестве окружающей среды взята вода. Ди-

электрическая проницаемость промежуточного пассивного слоя частицы выбрана равной  $\varepsilon_s = 2.56$ . Это соответствует хлориду тетраметиламмония (ТМА), часто используемому в качестве промежуточного слоя такого рода трехслойных наночастиц [36, 37, 63]. Для диэлектрической функции  $\varepsilon_J(\omega)$  внешней J-агрегатной оболочки использована стандартная изотропная модель (3.3).

Поскольку режим плазмон-экситонной связи в значительной мере определяется величиной разности частот,  $\Delta\omega = |\omega_{\text{pl}} - \omega_J|$ , между плазмонным резонансом и экситонным переходом в J-агрегате, расчеты проведены для двух значений центральной частоты J-полосы красителя:  $\hbar\omega_J = 1.92$  эВ и  $\hbar\omega_J = 2.32$  эВ ( $\lambda_J = 645$  нм и  $\lambda_J = 535$  нм, соответственно). В первом случае значение  $\hbar\omega_J = 1.92$  эВ обеспечивает достаточно большую частотную отстройку,  $\Delta\omega$ , центра J-полосы красителя от дипольного плазмонного резонанса золотой наносферы. Во втором случае спектральное положение центра J-полосы,  $\hbar\omega_J = 2.32$  эВ, почти совпадает с положением плазмонного пика золотого ядра частицы, так что  $\Delta\omega \approx 0$ . Значения параметров  $\hbar\gamma_J = 0.03$  эВ и  $\varepsilon_J^\infty = 2.56$  в обоих случаях выбирались одинаковыми, соответствующими характерным значениям для цианиновых красителей.

Сравнительный анализ результатов расчетов сечений поглощения света частицами Au/ТМА/J-агрегат проведен для трех значений эффективной силы осциллятора перехода,  $f_J$ , в J-полосе красителя:  $f_J = 0.02, 0.10$  и  $0.41$ . Расчеты выполнены для двух значений радиуса золотого ядра частицы,  $R_c = 10$  нм и  $R_c = 50$  нм. Толщины J-агрегатной оболочки составляли при этом, соответственно,  $l_J = 1$  нм и  $l_J = 5$  нм. Варьирование толщины прослойки,  $l_s$ , осуществлялось от 0 до 4 нм в случае  $R_c = 10$  нм и от 0 до 20 нм в случае  $R_c = 50$  нм.

На рисунке 4.12 приведены результаты расчётов сечений поглощения света наносферами Au/прослойка/J-агрегат в случае, когда центральная частота J-полосы выбрана равной  $\hbar\omega_J = 1.92$  эВ ( $\lambda_J = 645$  нм). В такой ситуации спектральная отстройка,  $\Delta\lambda$ , максимума J-полосы от плазмонного резонанса золотого ядра достаточно велика: для ядра радиусом  $R_c = 10$  нм она составляет  $\Delta\lambda = 121$  нм (Рис. 4.12а–4.12в), а для  $R_c = 50$  нм она равняется  $\Delta\lambda = 119$  нм (Рис. 4.12г–4.12е). Видно, что для малой силы осциллятора  $f_J = 0.02$  (см. Рис. 4.12а и 4.12г) результирующий спектр представляет собой суперпозицию спектров отдельных подсистем и состоит из двух пиков, обозначенных на рисунках номерами I и II. Такое поведение характерно для режима слабой плазмон-экситонной связи [32, 37, 61, 63, 143]. Увеличение силы осциллятора до значения  $f_J = 0.10$  приводит к заметному сдвигу в коротковолновую область спектральных пика II, но довольно

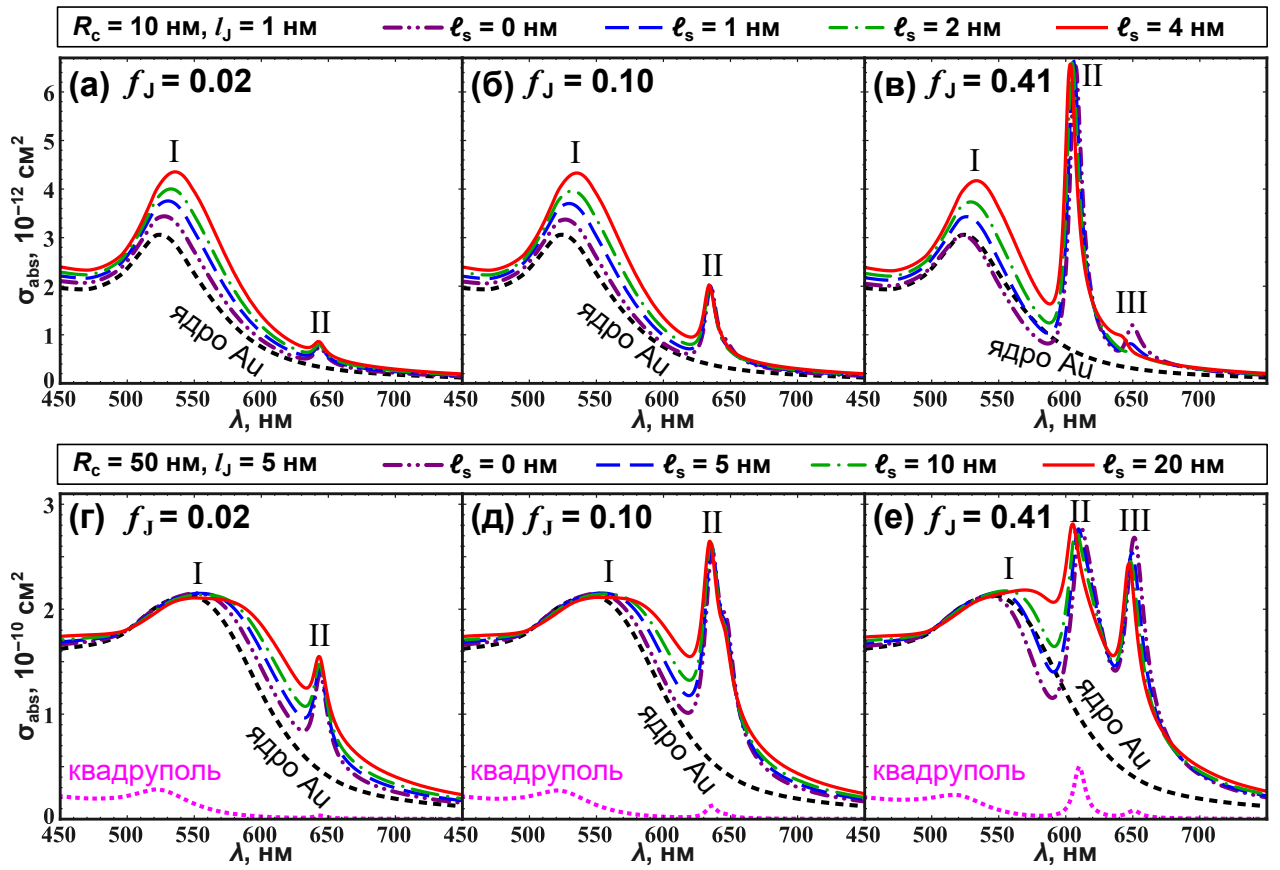


Рис. 4.12: Сечения поглощения света,  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ , наносферами Au/TMA/J-агрегат в воде в случае большой отстройки,  $\Delta\lambda = |\lambda_{\text{pl}} - \lambda_{\text{J}}|$ , положения центра J-полосы,  $\lambda_{\text{J}} = 645$  нм, от пика дипольного плазмонного резонанса,  $\lambda_{\text{pl}} = 524$  нм (а)–(в) и  $\lambda_{\text{pl}} = 546$  нм (г)–(е). Расчёты выполнены при трех значениях силы осциллятора перехода в J-полосе:  $f_{\text{J}} = 0.02$  (а) и (г);  $f_{\text{J}} = 0.10$  (б) и (д);  $f_{\text{J}} = 0.41$  (в) и (е). Значения радиуса ядра и толщины J-агрегатной оболочки:  $R_{\text{c}} = 10$  нм,  $l_{\text{J}} = 1$  нм (а)–(в);  $R_{\text{c}} = 50$  нм,  $l_{\text{J}} = 5$  нм (г)–(е). Толщина прослойки  $l_{\text{s}}$  варьировалась от 0 до 4 нм [(а)–(в)] и от 0 до 20 нм [(г)–(е)] (см. легенду). Черные штриховые кривые – сечения поглощения непокрытых золотых ядер. Розовые кривые – вклады квадрупольных мод в спектры поглощения частиц Au/J-агрегат (при  $l_{\text{s}} = 0$ ).

слабо влияет на положение пика I (см. Рис. 4.12б и 4.12д). Дальнейший рост силы осциллятора до  $f_{\text{J}} = 0.41$  приводит к ещё большему сдвигу пика II в коротковолновую область спектра (см. Рис. 4.12в и 4.12е). Помимо этого, вблизи  $\lambda \approx 650$  нм возникает новый спектральный пик III. Для частиц с радиусом ядра  $R_{\text{c}} = 10$  нм он является существенно более слабым, чем пики I и II (см. Рис. 4.12в). В случае  $R_{\text{c}} = 50$  нм он сопоставим по амплитуде с пиками I и II (см. Рис. 4.12е), причем проявляется как в дипольном, так и в квадрупольном членах.

Обратим внимание, что положения и амплитуды пиков I и II различным образом зависят от толщины  $l_{\text{s}}$  промежуточного слоя, что иллюстрируют кривые различных цветов на Рис. 4.12. Видно, что для частиц малого радиуса (см. Рис.

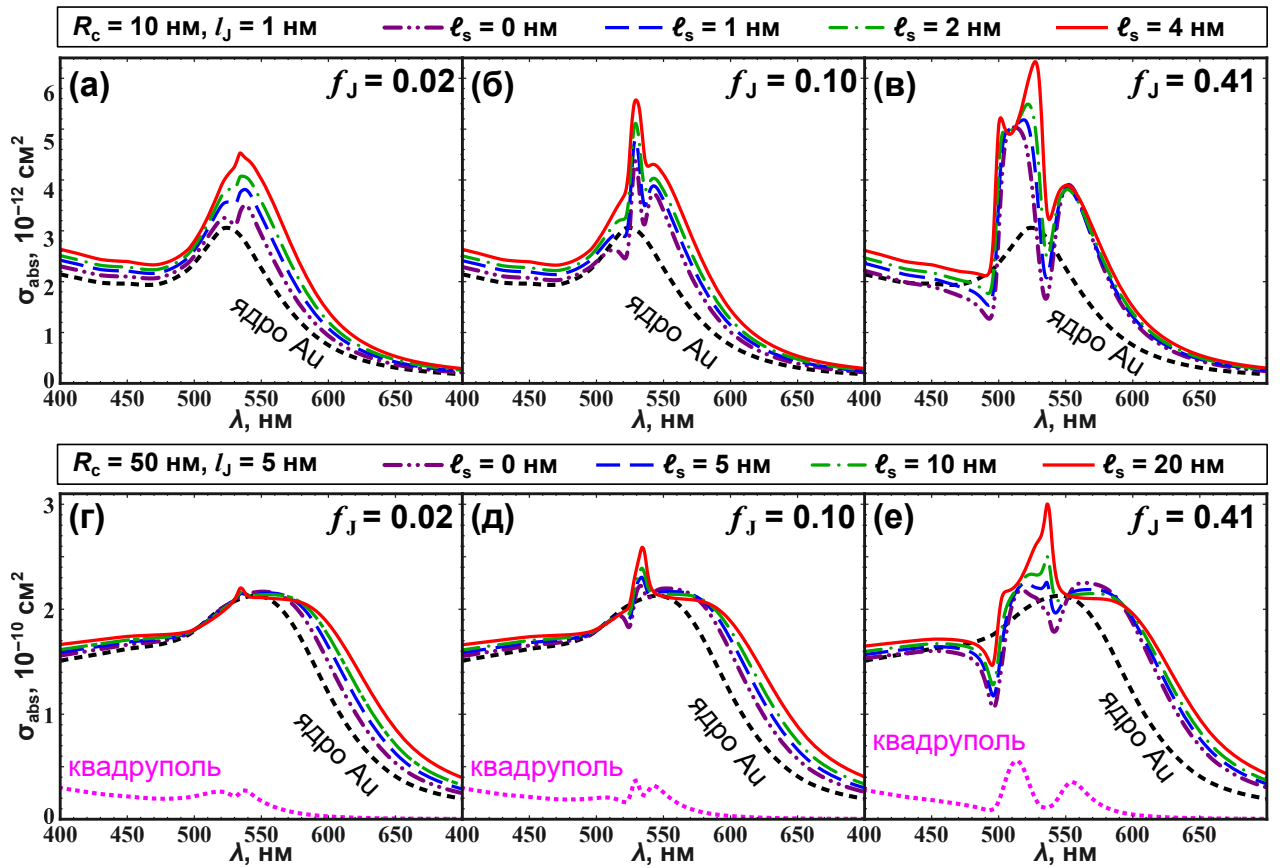


Рис. 4.13: Сечения поглощения света,  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ , трехслойными наносферами, Au/TMA/J-агрегат, в случае малой отстройки  $\Delta\lambda = |\lambda_{\text{pl}} - \lambda_J|$  плазмонного резонанса от положения максимума J-полосы,  $\lambda_J = 535$  нм. Расчёты выполнены для тех же геометрических параметров и сил осцилляторов  $f_J$ , что и на Рис. 4.12; используются те же обозначения кривых.

4.12а–4.12в) наличие пассивной диэлектрической прослойки между плазмонными и экситонными подсистемами приводит к увеличению сечения поглощения в окрестности максимума спектрального пика I, тогда как амплитуда и положение пика II слабо зависит от толщины прослойки  $l_s$ . Для гибридных частиц Au/прослойка/J-агрегат большего радиуса (см. Рис. 4.12г–4.12е) увеличение толщины промежуточного слоя практически не модифицирует сечения вблизи исходных резонансов, однако уменьшает величину провала между максимумами пиков I и II. Результаты расчётов наглядно демонстрируют, что наличие пассивной диэлектрической прослойки в трёхслойной металлоорганической наночастице приводит к заметному перераспределению величины сечения поглощения по спектру.

На рисунке 4.13 приведены результаты расчётов сечения поглощения света частицами Au/прослойка/J-агрегат в случае малого спектрального расстояния между максимумами плазмонного резонанса и J-полосы, т.е. когда система находится в условиях квазирезонанса  $\Delta\lambda \approx 0$ . Это приводит к существенно иному характеру спектров изучаемой наночастицы по сравнению с рассмотренным выше слу-

чаем большой отстройки  $\Delta\lambda$ . Для малой силы осциллятора,  $f_J = 0.02$ , спектр поглощения гибридной частицы незначительно отличается от спектра непокрытого золотого ядра (см. Рис. 4.13а и 4.13г). Для частиц с радиусом  $R_c = 10$  нм плазмон-экситонная связь приводит к образованию неглубокого провала в спектре между  $\lambda_{pl} = 524$  нм и  $\lambda_J = 535$  нм, который исчезает при увеличении толщины прослойки,  $\ell_s$  (см. Рис. 4.13а). В то же время, для частиц с большим радиусом ядра,  $R_c = 50$  нм, увеличение  $\ell_s$  главным образом проявляется в сдвиге пика плазмонного резонанса в длинноволновую область, а спектральная особенность вблизи  $\lambda_J = 535$  нм имеет малую амплитуду (см. Рис. 4.13г).

Когда сила осциллятора равна  $f_J = 0.10$ , в спектре поглощения гибридной частицы образуются явно выраженные пики и провалы в диапазоне 500 – 600 нм (см. Рис. 4.13б и 4.13д). В частности, при  $\ell_s = 0$  спектр таких частиц с малым радиусом ядра ( $R_c = 10$  нм) содержит три пика и два провала (см. фиолетовую кривую на Рис. 4.13б), а спектр частиц с большим радиусом ядра ( $R_c = 50$  нм) содержит провал и пик на фоне пика плазмонного резонанса (см. фиолетовую кривую на Рис. 4.13д). Сравнение кривых различных цветов демонстрирует, что по мере увеличения толщины прослойки  $\ell_s$  происходит сглаживание спектральных провалов и определенное упрощение поведения результирующего сечения поглощения. При больших толщинах прослойки,  $\ell_s = 4$  нм при  $R_c = 10$  нм и  $\ell_s = 20$  нм при  $R_c = 50$  нм, вид спектров сводится к суперпозиции сдвинутых плазмонного пика и J-полосы, что можно интерпретировать как переход к режиму слабой связи.

При дальнейшем увеличении силы осциллятора до  $f_J = 0.41$  модификация спектров гибридных частиц по сравнению со спектром золотых ядер становится весьма существенной, а поведение сечения в зависимости от толщины  $\ell_s$  усложняется (см. Рис. 4.13в и 4.13е). Это связано с тем, что при больших значениях силы осциллятора перехода в J-полосе становится существенным расщепление двух экситонных мод оболочки. Для выбранных значений параметров экситонные резонансы оболочки расположены вблизи длин волн  $\lambda_{ex}^+ = 510$  нм и  $\lambda_{ex}^- = 544$  нм, как показывают расчеты спектров поглощения гипотетических двухслойных частиц ТМА/J-агрегат в рамках обобщенной теории Ми. Эти значения длин волн экситонных резонансов оболочки практически одинаковы как для оболочек малого радиуса ( $R = 11$  нм), так и более крупных ( $R = 55$  нм, см. Рис. 4.14).

В случае отсутствия прослойки,  $\ell_s = 0$ , в спектре фотопоглощения гибридной частицы Au/J-агрегат вблизи максимума пика плазмонного резонанса имеет место достаточно глубокий провал, что свидетельствует о сильной плазмон-

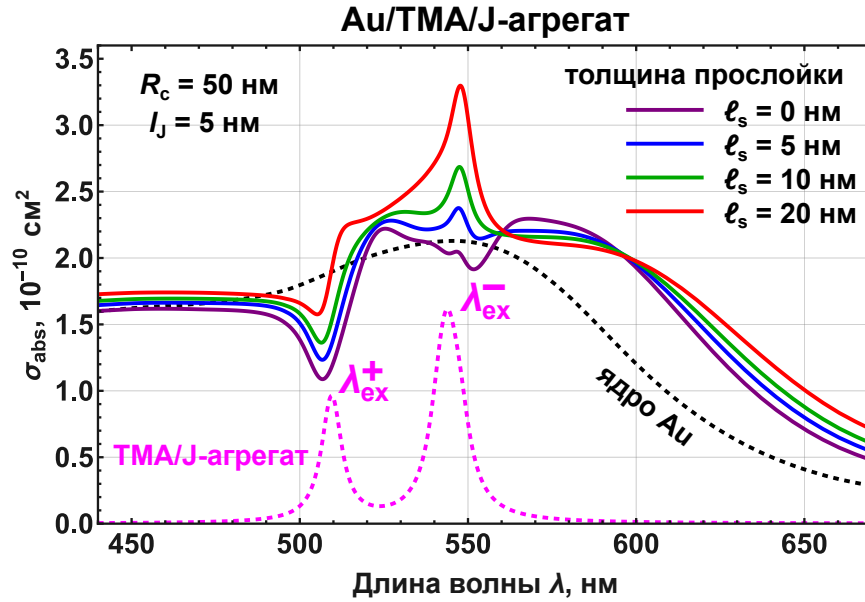


Рис. 4.14: Сечения поглощения света,  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ , трехслойными наносферами, Au/TMA/J-агрегат, в водном растворе. Радиус ядра  $R_c = 50$  нм, толщина внешней J-агрегатной оболочки  $l_J = 5$  нм. Фиолетовая, синяя, зеленая и красная кривые – расчеты при толщине прослойки  $l_s = 0, 5, 10$  нм и  $20$  нм, соответственно. Черная пунктирная кривая – спектр непокрытого золотого ядра, розовая пунктирная кривая – спектр гипотетической частицы TMA/J-агрегат с той же агрегатной оболочкой, что и в частице Au/TMA/J-агрегат.

экситонной связи (см. фиолетовые кривые на Рис. 4.13в и 4.13е). Для  $R_c = 10$  нм по мере утолщения промежуточного слоя формируется новый провал вблизи  $\lambda = 510$  нм (см. Рис. 4.13в). Следует подчеркнуть, что при больших размерах частицы Au/прослойка/J-агрегат её спектральное поведение определяется связью экситона как с дипольным, так и с квадрупольным плазмонами, на что указывают розовые пунктирные кривые на Рис. 4.13г–4.13е. Отметим наиболее принципиальное различие в поведении спектральных кривых фотопоглощения вблизи положений экситонных резонансов оболочки, показанное на Рис. 4.13е и в увеличенном виде на Рис. 4.14. В случае более крупных частиц,  $R_c = 50$  нм, при увеличении толщины прослойки от  $l_s = 0$  до  $l_s = 20$  нм вблизи длины волны  $\lambda_{\text{ex}}^-$  вместо провала возникает асимметричный пик (см. Рис. 4.14,  $\lambda \approx 530 - 550$  нм), а вблизи длины волны  $\lambda_{\text{ex}}^+$  провал в поглощении сохраняется даже для толстой прослойки (см. Рис. 4.14,  $\lambda \approx 500 - 520$  нм).

Таким образом, для гибридных наночастиц Au/TMA/J-агрегат показано, что в зависимости от геометрических параметров, а также приведенной силы осциллятора,  $f_J$ , перехода в J-полосе красителя и отстройки  $\Delta\omega = |\omega_{\text{pl}} - \omega_J|$  ее центральной частоты от плазмонного резонанса в системе реализуются различные режимы электромагнитной связи плазмона с верхним и нижним экситонными модами

оболочки. В случае, если сила осциллятора перехода,  $f_J$ , в J-полосе красителя мала, то мало и расщепление между экситонными модами оболочки,  $\lambda_{\text{ex}}^+$  и  $\lambda_{\text{ex}}^-$ , поэтому в случае малых  $f_J$  этот эффект не играет принципиальной роли в физической интерпретации спектров поглощения света. В противоположность этому, для агрегатов красителей с большими значениями  $f_J$  расщепление экситонных мод оболочки превосходит их характерные ширины, и плазмон-экситонная связь проявляется различным образом в окрестности длин волн  $\lambda_{\text{ex}}^+$  и  $\lambda_{\text{ex}}^-$ . Расчеты для частицы Au/TMA/J-агрегат ( $R_c = 50$  нм,  $l_J = 5$  нм) демонстрируют, что в такой ситуации увеличение толщины прослойки приводит к изменению режима связи плазмона с нижним экситонным резонансом оболочки: в окрестности  $\lambda_{\text{ex}}^-$  в отсутствие прослойки ( $\ell_s = 0$ ) наблюдается неглубокий спектральный провал, а в случае толстой прослойки ( $\ell_s = 20$  нм) формируется яркий асимметричный пик. В то же время в окрестности верхнего экситонного резонанса оболочки,  $\lambda_{\text{ex}}^+$ , изменение толщины прослойки от 0 до 20 нм не приводит к изменению режима связи – в спектре фотопоглощения сохраняется провал.

#### 4.4. Поглощение и рассеяние света частицами с биметаллическим ядром и внешней оболочкой красителя с двумя J-полосами

Как правило, в качестве органической компоненты композитных плазмон-экситонных наночастиц различной формы и размеров выступают стандартные молекулярные J-агрегаты цианиновых красителей [30, 51] с одним интенсивным и достаточно узким спектральным пиком (ТС, ОС, TDBC, NK2789 и др.). Практически не изученными объектами, однако, являются гибридные наночастицы, построенные из металлической компоненты и агрегатов более сложных типов. Обсудим оптические свойства гибридных наночастиц сферической формы, построенных из двухслойного биметаллического ядра, покрытого тонким слоем агрегатов смешанного типа, имеющих две ярко выраженные J-полосы поглощения в видимом диапазоне. Для этих целей выбран агрегат, сформированный из смеси двух цианиновых красителей ТС и Thia(Et) [214]. По отдельности каждый из этих красителей часто использовался в качестве органической оболочки гибридных наночастиц [36, 37] и формировал J-агрегаты на поверхности благородных металлов. Поскольку в работах [36, 37, 214] рассматриваемому агрегату смешанного типа не было дано специальной аббревиатуры, в диссертации для краткости вводится обозначение ТС@Thia(Et). В качестве биметаллического ядра композитной системы нами выбрана двухслойная сферическая частица, состоящая из серебра и золота

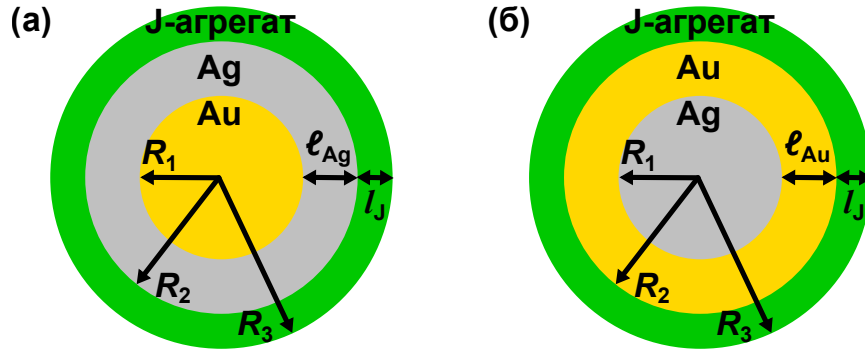


Рис. 4.15: Схематическое изображение частиц с биметаллическим ядром и J-агрегатной оболочкой: (а) – ядро Au/Ag, (б) – ядро Ag/Au. Радиусы внутренней и внешней частей биметаллического ядра обозначены  $R_1$  и  $R_2$ , полный радиус гибридной частицы –  $R_3$ . Толщина промежуточного металлического слоя –  $l_{Au}$  или  $l_{Ag}$ , толщина J-агрегатной оболочки –  $l_J$ .

(см. Рис. 4.15). В отличие от случая однородного ядра, использование биметаллического ядра позволяет настраивать положение и интенсивность спектральных пиков плазмонных резонансов за счет изменения радиусов его внутренней,  $R_1$ , и внешней,  $R_2$ , частей, и таким образом уменьшать отстройку плазмонных и экситонных резонансов для увеличения эффективности их связи.

Численные расчеты сечений поглощения и рассеяния света композитными частицами Au/Ag/TC@Thia(Et) и Ag/Au/TC@Thia(Et) проведены при различных значениях радиусов концентрических сфер. Для описания частотно- и размерно-зависимых диэлектрических функций металлов с учетом эффекта Крейбига [120] рассеяния электронов на границе металла использовались выражения (1.10) и (1.12). Локальная частотно-зависимая диэлектрическая функция смешанного J-агрегата TC@Thia(Et) описывалась с помощью изотропной модели (1.6), причем для воспроизведения асимметричного контура каждой из двух J-полос смешанного агрегата TC@Thia(Et) применялась сумма трех контуров Лоренца. Экспериментальные данные [214] показывают, что при относительной концентрации красителей TC и Thia(Et), равной  $[N_{TC}]:[N_{Thia(Et)}] = 2.95$ , спектральные пики двух экситонных полос поглощения смешанного агрегата TC@Thia(Et) имеют максимумы при существенно различных длинах волн  $\lambda_J^{(1)} = 458$  нм и  $\lambda_J^{(2)} = 604$  нм. Максимумы пиков обеих J-полос близки друг к другу по величине, поэтому выбранный пример позволяет продемонстрировать одновременное проявление эффектов плазмон–экситонной связи в различных участках видимого спектра.

На Рис. 4.16 представлены результаты расчетов сечений рассеяния света наночастицами Au/Ag/TC@Thia(Et) с внешним радиусом двухслойного биметаллического ядра  $R_2 = 70$  нм и толщиной J-агрегатной оболочки  $l_J = 7$  нм. Рас-

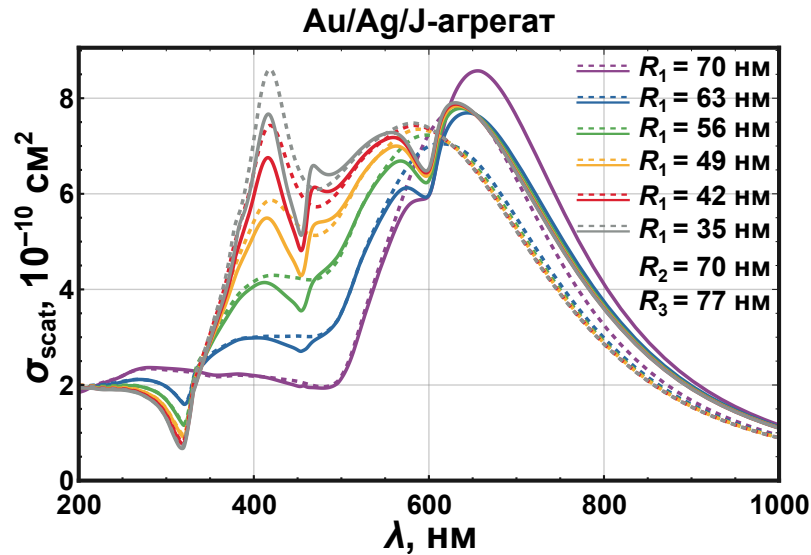


Рис. 4.16: Сечения рассеяния света,  $\sigma_{\text{scat}}$ , композитными наночастицами Au/Ag/TC@Thia(Et) в воде в зависимости от длины волны  $\lambda$  при различных значениях радиуса,  $R_1$ , золотого ядра. Значения радиусов промежуточной серебряной и внешней J-агрегатной оболочек равны, соответственно,  $R_2 = 70$  нм и  $R_3 = 77$  нм. Штриховые линии – сечения рассеяния биметаллических частиц без агрегатного покрытия.

четы проводились при различных значениях толщины промежуточного серебряного слоя,  $\ell_{\text{Ag}} = R_2 - R_1$ , варьируемой от 0 до 35 нм. Видно, что поведение спектров рассеяния как непокрытых биметаллических ядер (штриховые кривые), так и гибридных металлоорганических частиц (сплошные кривые) в значительной мере зависит от толщины серебряного слоя,  $\ell_{\text{Ag}}$ . При малых значениях  $\ell_{\text{Ag}}$  плазмон-экситонная связь проявляется в виде искажения формы плазмонного пика в окрестности J-полосы при  $\lambda_{\text{J}}^{(2)} = 604$  нм, тогда как вблизи другой J-полосы при  $\lambda_{\text{J}}^{(1)} = 458$  нм эта связь практически никак не проявляется. С увеличением толщины  $\ell_{\text{Ag}}$  от 0 до 35 нм картина кардинально изменяется, и в спектре рассеяния гибридной частицы с биметаллическим ядром возникает провал, обусловленный сильной плазмон-экситонной связью в окрестности  $\lambda_{\text{J}}^{(1)}$ . Этот провал отсутствует в случае однородного золотого ядра ( $\ell_{\text{Ag}} = 0$ ). Одновременно с этим происходит сдвиг положения максимума плазмонного резонанса вблизи  $\lambda_{\text{J}}^{(2)}$ , который приводит к усилению плазмон-экситонной связи в этом участке видимого диапазона и к формированию выраженного симметричного провала в спектре рассеяния света.

Качественно иная ситуация наблюдается в случае, когда биметаллическое ядро состоит из внутренней серебряной и внешней золотой частей. На Рис. 4.17 представлены результаты расчетов для частицы Ag/Au/TC@Thia(Et) при значении радиуса  $R_2 = 60$  нм биметаллического ядра Ag/Au и толщине J-агрегатного слоя

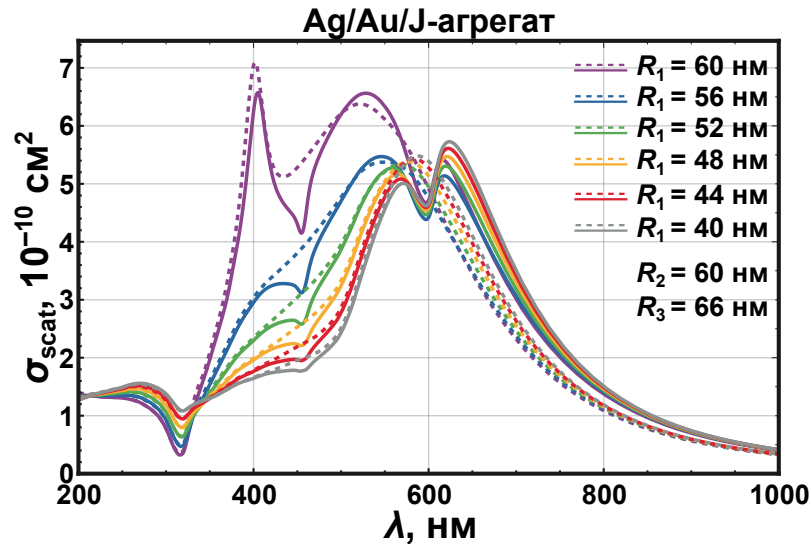


Рис. 4.17: Сечения рассеяния света,  $\sigma_{\text{scat}}$ , композитными наночастицами Ag/Au/TC@Thia(Et) в воде в зависимости от длины волны,  $\lambda$ , при различных значениях радиуса,  $R_1$ , серебряного ядра. Значения радиусов промежуточной золотой и внешней J-агрегатной оболочек равны, соответственно,  $R_2 = 60$  нм и  $R_3 = 66$  нм. Штриховые линии – сечения рассеяния биметаллических частиц без агрегатного покрытия.

$l_J = 6$  нм. Толщина  $l_{\text{Au}}$  золотого слоя варьировалась при этом в диапазоне от 0 до 20 нм. В предельном случае однородного серебряного ядра,  $l_{\text{Au}} = 0$ , плазмон-экситонная связь проявляется в возникновении спектрального провала на длине волны  $\lambda_J^{(2)}$ . Однако при этом в окрестности  $\lambda_J^{(1)}$  не возникает новых особенностей, а лишь становится несколько более глубоким провал, который уже присутствовал в спектре рассеяния непокрытого серебряного ядра. При добавлении золотого слоя толщиной  $l_{\text{Au}} \approx 4\text{--}8$  нм по-прежнему виден провал рассеяния вблизи  $\lambda_J^{(2)}$ , но дополнительно к этому возникает также и провал при  $\lambda_J^{(1)}$ , который отсутствует в спектрах рассеяния биметаллических ядер Ag/Au и свидетельствует о сильной плазмон-экситонной связи на этих длинах волн.

Помимо расчетов сечений рассеяния проведена также серия расчетов сечений поглощения света системами Ag/Au/TC@Thia(Et) и Au/Ag/TC@Thia(Et). Соответствующие результаты представлены на Рис. 4.18 для частиц с внешним радиусом биметаллического ядра  $R_2 = 80$  нм и толщиной J-агрегатной оболочки  $l_J = 8$  нм. Из рисунка видно, что в спектрах фотопоглощения ближнеполюсная электромагнитная связь ядра и оболочки приводит к формированию новых спектральных пиков, а не провалов. Эти новые пики оказываются более интенсивными, если увеличивается размер серебряной компоненты по отношению к золотой, и этот вывод подтверждают результаты расчетов для гибридных наночастиц как с ядром Au/Ag (см. Рис. 4.18а), так и Ag/Au (см. Рис. 4.18б). В частности, из

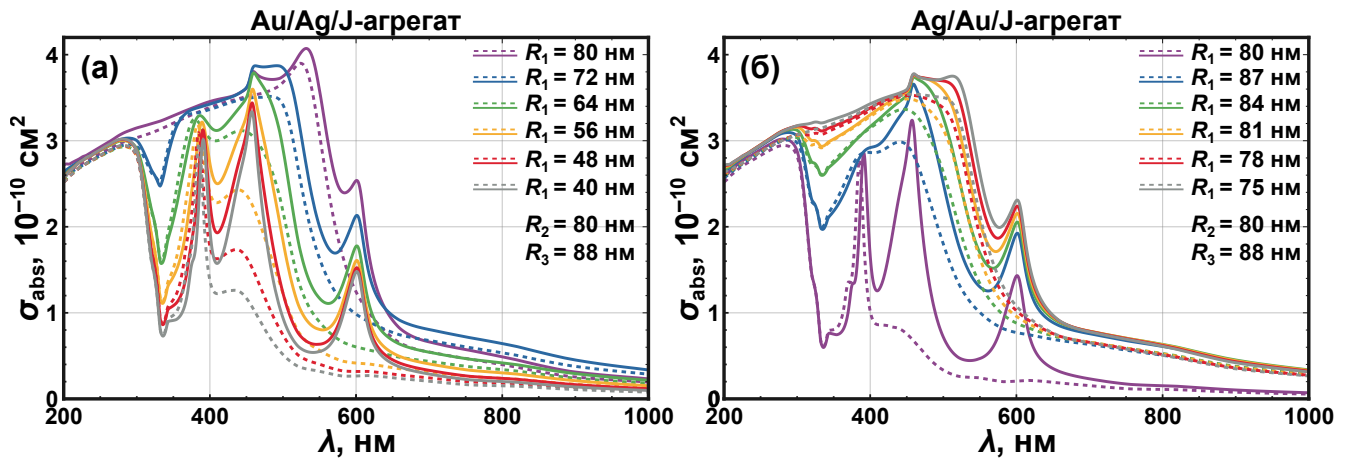


Рис. 4.18: Сечения поглощения света,  $\sigma_{\text{abs}}$ , гибридными наночастицами (а) Au/Ag/TC@Thia(Et) и (б) Ag/Au/TC@Thia(Et) в зависимости от длины волны,  $\lambda$ , при различных значениях радиуса внутренней части ядра,  $R_1$ . Радиусы промежуточной металлической и внешней J-агрегатной оболочек равны, соответственно,  $R_2 = 80$  нм и  $R_3 = 88$  нм. Штриховые линии – сечения поглощения биметаллических ядер без агрегатного покрытия.

Рис. 4.18а видно, что амплитуда этих пиков поглощения оказывается наибольшей в случае толстого серебряного слоя, а Рис. 4.18б показывает их максимальную амплитуду для однородного серебряного ядра без золотого слоя.

Закономерности, установленные для частиц с биметаллическим ядром (Au/Ag и Ag/Au) и внешней оболочкой TC@Thia(Et), демонстрируют, что использование конкретных геометрических параметров двухслойных металлических ядер такой гибридной системы является определяющим фактором для одновременного проявления в спектрах рассеяния провалов, соответствующих сильной связи плазмонного ядра с двумя экситонными резонансами органической оболочки. Показано, что в системах такого рода эффекты сильной плазмон-экситонной связи одновременно проявляются в различных участках видимого диапазона, при этом варьирование соотношения объемов серебряной и золотой частей биметаллического ядра является эффективным способом управления плазмон-экситонной связью. При использовании биметаллического ядра с внутренней серебряной частью, покрытой золотом (Ag/Au), одновременное возникновение двух спектральных провалов рассеяния происходит при малой толщине золотого слоя,  $\ell_{\text{Au}} = 4 - 8$  нм. В то же время для ядер с внутренней золотой частью, покрытой серебром (Au/Ag), наиболее ярким образом одновременное проявление этих эффектов реализуется при толщине серебра  $\ell_{\text{Ag}} = 28 - 35$  нм. Еще одним важным выводом этого раздела является то, что в спектрах фотопоглощения исследованных частиц с радиусом биметаллического ядра  $R_2 = 80$  нм плазмон-экситонная связь приводит к возник-

новению сильных пиков поглощения в окрестности J-полос, причем амплитуда этих пиков максимальна в случае наиболее эффективной связи органической оболочки с серебряной, а не золотой частями двухслойного ядра.

#### 4.5. Основные выводы

Выполнены расчеты спектров фотопоглощения трехслойных наночастиц  $\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{J}$ -агрегат и  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{J}$ -агрегат с внешним слоем агрегата красителя TDVC, имеющим большую силу осциллятора перехода  $f_J \sim 0.22$ , что обеспечивает большие энергетические расщепления,  $\sim 90$  мэВ, двух экситонных мод оболочки. Радиус металлических наноболочек,  $\text{SiO}_2/\text{Au}$  и  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ , выбран равным  $R_2 = 10$  нм, а толщина J-агрегатного слоя –  $l_J = 1$  нм. Исследованы зависимости сечений поглощения света такими частицами от толщины,  $l_m$ , серебряного или золотого промежуточного слоя. Установлены качественные различия в поведении энергетических ветвей гибридных мод частиц в условиях больших и малых расстроек частот плазмонного резонанса относительно центра J-полосы красителя. При увеличении толщины,  $l_m$ , этого слоя от 1 нм до 4 нм наглядно продемонстрирован постепенный переход между режимами слабой и сильной связи дипольного плазмона с двумя экситонными резонансами J-агрегатной оболочки.

Проведен теоретический анализ основных закономерностей, возникающих в спектрах поглощения трехслойных наносфер полупроводник/металл/J-агрегат красителя TDVC в качестве внешней оболочки. В качестве промежуточной оболочки с радиусом  $R_2 = 20$  нм выбраны серебро и золото. Толщина J-агрегатного слоя –  $l_J = 2$  нм. На примере полупроводниковых материалов Si, GaP и ZnSe показано, что использование существенно различных значений диэлектрической проницаемости ядра ( $\epsilon = 16, 11$  и  $7$ , для Si, GaP и ZnSe, соответственно) позволяет при одних и тех же значениях геометрических параметров системы реализовать переход от режима слабой связи, при котором результирующий спектр фотопоглощения системы близок к суперпозиции спектров ее плазмонной и экситонной подсистем, к режиму сильной связи.

Результаты расчетов спектров поглощения света трехслойными наночастицами GaP/Ag/TDVC и ZnSe/Ag/TDVC демонстрируют наличие двух сильных пиков в окрестности длин волн экситонных резонансов J-агрегатной оболочки,  $\lambda_{\text{ex}}^+ = 561$  нм и  $\lambda_{\text{ex}}^- = 584$  нм. Для демонстрации роли промежуточного серебряного слоя в формировании этих пиков проведено сравнение их амплитуд с амплитудами экситонных пиков на соответствующих длинах волн  $\lambda_{\text{ex}}^+$  и  $\lambda_{\text{ex}}^-$  в спектрах поглощения

двухслойных наночастиц GaP/TDBC и ZnSe/TDBC без металлической компоненты. Показано, что наличие промежуточного серебряного слоя толщиной 10 нм приводит к усилению поглощения при  $\lambda_{\text{ex}}^+$  и  $\lambda_{\text{ex}}^-$  в 4.0 и 4.3 раза соответственно.

При проведении расчетов сечений рассеяния света трехслойными наночастицами полупроводник/металл/J-агрегат большого радиуса  $R = 74$  нм найден пример частицы, ZnSe/Au/TDBC, с асимметричным спектральным контуром вблизи максимума J-полосы. Этот спектральный контур успешно описывается известной формулой Фано. Показано, что при перестройке длины волны от 555 нм до 567 нм сечение рассеяния света этой частицей возрастает в 2.3 раза. Характерные ширины пиков рассеяния частицами ZnSe/Au без J-агрегатного покрытия составляют более 100 нм, в то время как для частиц ZnSe/Au/TDBC резкий рост сечения рассеяния в окрестности асимметричного пика происходит на существенно меньших масштабах,  $\Delta\lambda = 12$  нм. Значение параметра асимметрии  $q$  в формуле Фано составляет  $q = -1.0$ .

Для трехслойных наночастиц Au/TMA/TDBC продемонстрировано существенное различие в поведении сечений поглощения вблизи длин волн верхнего,  $\lambda_{\text{ex}}^+ = 510$  нм, и нижнего,  $\lambda_{\text{ex}}^- = 544$  нм, экситонных резонансов оболочки в зависимости от толщины,  $\ell_s$ , пассивной органической прослойки TMA. Установлено, что для наночастиц с радиусом металлического ядра  $R_c = 50$  нм при увеличении толщины  $\ell_s$  от нуля до 20 нм происходит образование спектрального пика в окрестности длины волны,  $\lambda_{\text{ex}}^-$ , нижнего экситонного резонанса. В противоположность этому, в окрестности верхнего экситонного резонанса,  $\lambda_{\text{ex}}^+$ , имеет место ярко выраженный провал, который слабо изменяется с увеличением  $\ell_s$ .

На примере гибридных частиц с биметаллическим ядром Ag/Au, покрытым J-агрегатной оболочкой красителя TC@Thia(Et), продемонстрирована возможность эффективного управления глубиной провала, обусловленного сильной плазмон-экситонной связью, в спектрах рассеяния света за счет изменения соотношения объемов серебра и золота в наночастице.

Результаты выполненных в диссертации расчетов спектров поглощения и рассеяния света трехслойными наночастицами различного состава и размеров, содержащими металлическую и J-агрегатную компоненту, демонстрируют новые возможности реализации тех или иных режимов плазмон-экситонной связи за счет выбора конкретных параметров системы. Основные результаты главы опубликованы в статьях [215—217].

## Заключение

В ходе диссертационной работы получены следующие основные результаты:

1. Разработана теоретическая модель описания процессов поглощения поляризованного и естественно-поляризованного света нитевидными агрегатами с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке. Получены аналитические формулы для коэффициентов поглощения света и линейного дихроизма. Показано, что они содержат известные выражения для линейных J- и H-агрегатов с одной молекулой в ячейке в качестве частных случаев.
2. Впервые дано количественное описание спектров фотопоглощения и линейного дихроизма J-агрегата красителя псевдоизоцианина, исследованных ранее экспериментально в видимом диапазоне. Объяснено семикратное превышение коэффициента поглощения света, поляризованного параллельно оси агрегата, над коэффициентом поглощения света, поляризованного перпендикулярно этой оси, на длине волны максимума J-полосы ( $\lambda_J = 573$  нм).
3. Предложен новый способ характеристики эффективности плазмон-экситонного взаимодействия в наносферах металл/J-агрегат, который для частиц небольших размеров надежно описывает электромагнитную связь дипольного плазмона в ядре с двумя экситонными модами оболочки. Получены аналитические выражения для двух констант связи  $g_+$  и  $g_-$  и показано, что для типичных энергий расщепления экситонных резонансов 100 – 150 мэВ отношение  $g_+/g_-$  варьируется в диапазоне 0.7 – 2.2.
4. Установлено хорошее согласие результатов построенной модели с точными расчетами в рамках теории Ми спектров экстинкции света наносферами Ag/J-агрегат красителя ТСРР и Au/J-агрегат красителей ПИС и ТДВС. Для частиц с серебряным ядром константы плазмон-экситонной связи оказываются в два раза выше, чем для золотого, и составляют  $\hbar g_+ = 0.13$  эВ и  $\hbar g_- = 0.11$  эВ при отношении объема оболочки к полному объему частицы, равном 0.42.
5. Проведены расчеты сечений рассеяния света частицами с полупроводнико-

вым ядром, золотым промежуточным слоем и оболочкой J-агрегата красителя TDVC. Показано, что варьирование толщины золотого слоя позволяет дополнительно к режимам слабой и сильной связи реализовать асимметричный спектральный контур, описываемый формулой Фано с параметром асимметрии  $q$ , равным  $-0.5$ ,  $-0.7$  и  $-1.0$  для материалов ядра Si, GaP и ZnSe при толщинах золотого и J-агрегатного слоев 12 нм и 4 нм и радиусе ядра 60 нм.

6. Проведенные расчеты сечений поглощения и рассеяния света разнообразными трехслойными частицами биметалл/J-агрегат, металл/диэлектрик/J-агрегат и полупроводник/металл/J-агрегат позволили установить геометрические параметры и конкретные составы частиц, при которых реализуются основные режимы плазмон-экситонной связи, определяющие качественно различный характер оптических спектров подобного рода систем.

## Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Владимиру Сергеевичу Лебедеву за указание направления исследований и формулировку конкретной темы диссертации, за постоянную помощь и личную поддержку на протяжении выполнения работы, за активное участие в составлении ее выводов, за совместный анализ результатов и подготовку научных статей. Выражаю искреннюю благодарность старшему научному сотруднику лаборатории "Оптика наноструктур и атомно-молекулярных систем" Отделения оптики ФИАН Алексею Дмитриевичу Кондорскому за большую помощь в овладении современными численными методами расчетов. Я также благодарен ему, Александру Александровичу Нарицу и Константину Сергеевичу Кислову за плодотворное обсуждение результатов диссертации, конструктивные замечания и полезные советы. Автор признателен всем сотрудникам Оптического отдела ФИАН за доброжелательное отношение и интерес к работе.

## Список публикаций автора по теме диссертации

### Статьи в рецензируемых журналах:

1. S. S. Moritaka, V. S. Lebedev / Orientational effects in the polarized absorption spectra of molecular aggregates // Journal of Chemical Physics. — 2024. — Vol. 160. — No. 7. — P. 074901.
2. С. С. Моритака, В. С. Лебедев / Обобщенная аналитическая модель описания спектров поглощения света линейными молекулярными агрегатами // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2023. — Том. 118. — Вып. 11. — С. 794-801.
3. С. С. Моритака, В. С. Лебедев / Роль резонансов оболочки в формировании плазмон-экситонной связи в наночастицах металл/J-агрегат // Квантовая электроника. — 2026. — Том. 56. — №. 2. — С. 112-128.
4. С. С. Моритака, В. С. Лебедев / Анализ спектров экстинкции и режимов ближнепольной электромагнитной связи в плекситонных наночастицах в модели связанных осцилляторов // Квантовая электроника. — 2024. — Том. 54. — №. 6. — С. 362-370.
5. С. С. Моритака, А. В. Мекшун, В. С. Лебедев. / Спектры поглощения и рассеяния света гибридными наноболочками полупроводник/металл/J-агрегат // Квантовая электроника. — 2024. — Том. 54. — №. 8. — С. 501–510.
6. С. С. Моритака, А. В. Мекшун, В. С. Лебедев / Спектры поглощения и рассеяния света наночастицами с биметаллическим ядром Au/Ag и внешней оболочкой с двумя J-полосами молекулярных агрегатов // Краткие сообщения по физике ФИАН. — 2024. — №. 12. — С. 63-72.
7. С. С. Моритака, В. С. Лебедев / Влияние геометрических параметров и оптических констант трехслойных металлоорганических наносфер на поведение их спектров поглощения // Краткие сообщения по физике ФИАН. — 2023. — №. 12. — С. 112-120.

### Тезисы докладов на конференциях:

1. Влияние межзонных переходов в металле на поведение энергетических ветвей гибридных плазмон-экситонных мод наночастиц типа "ядро-оболочка" / С. С. Моритака, В. С. Лебедев // Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» БПИО-2025 (24 – 27 ноября 2025 г., Москва). Сборник тезисов докладов школы молодых ученых БПИО-2025: с. 48-50.
2. Зависимость расщепления гибридных мод наночастиц Металл/J-агрегат от нерезонансных составляющих поляризуемости ядра и оболочки / С. С. Моритака // 67-я Всероссийская научная конференция МФТИ (31 марта – 4 апреля 2025 г., Москва). В сборнике трудов: с. 113-115.
3. Описание оптических спектров плазмонных наночастиц с распределенной экситонной оболочкой в модели связанных диполей / С. С. Моритака, В. С. Лебедев // Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» БПИО-2024 (18 – 22 ноября 2024 г., Москва). Сборник тезисов докладов школы молодых ученых БПИО-2024: с. 60-62.
4. Absorption and nonlinear optical properties of J-aggregates with two molecules in a unit cell / S. Moritaka // VIII International Conference on Ultrafast Optical Science «UltrafastLight-2024» (October 30th – November 2nd, 2024, Moscow). Book of abstracts: p. 116.
5. Описание компонент Давыдовского расщепления в спектрах поглощения поляризованного света трубчатыми молекулярными агрегатами / С. С. Моритака // 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ (1 – 6 апреля 2024 г., Москва). В сборнике трудов: с. 122-124.
6. Поляризационные эффекты в ориентированных агрегатах красителей / С. С. Моритака, В. С. Лебедев / Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» БПИО-2023 (21 – 23 ноября 2023 г., Москва). Сборник тезисов докладов школы молодых ученых БПИО-2023: с. 67-70.
7. Связь геометрии непланарной ячейки молекулярного агрегата с его поляризованным спектром поглощения / С. С. Моритака, А.Д. Кондорский // 65-я

Всероссийская научная конференция МФТИ (3 – 8 апреля 2023 г., Москва).  
В сборнике трудов: с. 119-120.

## Список использованной литературы

1. Beddoes B., Perivolari E., Kaczmarek M., Apostolopoulos V., Fedotov V. A. All-optical switching of liquid crystals at terahertz frequencies enabled by metamaterials // *Optics Express*. — 2023. — Vol. 31, no. 11. — P. 18336–18345.
2. Vats G., Hodges B., Ferguson A. J., Wheeler L. M., Blackburn J. L. Optical Memory, Switching, and Neuromorphic Functionality in Metal Halide Perovskite Materials and Devices // *Advanced Materials*. — 2023. — Vol. 35, no. 37. — P. 2205459.
3. Youngblood N., Ríos Ocampo C. A., Pernice W. H. P., Bhaskaran H. Integrated optical memristors // *Nature Photonics*. — 2023. — Vol. 17, no. 7. — P. 561–572.
4. Миличко В. А., Шалин А. С., Мухин И. С., Ковров А. Э., Красилин А. А., Виноградов А. В., Белов П. А., Симовский К. Р. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития // *Успехи физических наук*. — 2016. — Т. 186, № 8. — С. 801–852.
5. Балыкин В. И. Плазмонный нанолазер: современное состояние и перспективы // *Успехи физических наук*. — 2018. — Т. 188, № 9. — С. 935–963.
6. Popkova A. A., Antropov I. M., Tselikov G. I., Ermolaev G. A., Ozerov I., Kirtaev R. V., Novikov S. M., Evlyukhin A. B., Arsenin A. V., Bessonov V. O., Volkov V. S., Fedyanin A. A. Nonlinear Exciton-Mie Coupling in Transition Metal Dichalcogenide Nanoresonators // *Laser & Photonics Reviews*. — 2022. — Vol. 16, no. 6. — P. 2100604.
7. Baranov D. G., Wersäll M., Cuadra J., Antosiewicz T. J., Shegai T. Novel Nanostructures and Materials for Strong Light–Matter Interactions // *ACS Photonics*. — 2018. — Vol. 5, no. 1. — P. 24–42.

8. Jiang P., Song G., Wang Y., Li C., Wang L., Yu L. Tunable strong exciton-plasmon-exciton coupling in WS<sub>2</sub>-J-aggregates-plasmonic nanocavity // *Optics Express*. — 2019. — Vol. 27, no. 12. — P. 16613–16623.
9. Vasa P. Exciton-surface plasmon polariton interactions // *Advances in Physics: X*. — 2020. — Vol. 5, no. 1. — P. 1749884.
10. Tomiyama T., Mukai I., Yamazaki H., Takeda Y. Optical properties of silver nanowire/polymer composite films: absorption, scattering, and color difference // *Optical Materials Express*. — 2020. — Vol. 10, no. 12. — P. 3202–3214.
11. Will P.-A., Reineke S. Organic light-emitting diodes // *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices (Second Edition)*. — Woodhead Publishing, 2019. — P. 695–726.
12. Zhou Y., ed. *Optoelectronic Organic-Inorganic Semiconductor Heterojunctions*. — Boca Raton : CRC Press, 2021.
13. V. M. Agranovich, Yu. N. Gartstein, M. Litinskaya. Hybrid Resonant Organic-Inorganic Nanostructures for Optoelectronic Applications // *Chemical Reviews*. — 2011. — Vol. 111. — P. 5179.
14. Бункин А. Ф., Михалевич В. Г., Стрельцов В. Н. Вынужденное рассеяние на упругих колебаниях наночастиц в оптическом резонаторе с нанодисперсным заполнением // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. — 2021. — Т. 85, № 6. — С. 794–798.
15. Ben-Shahar Y., Stone D., Banin U. Rich Landscape of Colloidal Semiconductor-Metal Hybrid Nanostructures: Synthesis, Synergetic Characteristics, and Emerging Applications // *Chemical Reviews*. — 2023. — Vol. 123, no. 7. — P. 3790–3851.
16. Kim Y., Barulin A., Kim S., Lee L. P., Kim I. Recent advances in quantum nanophotonics: plexcitonic and vibro-polaritonic strong coupling and its biomedical and chemical applications // *Nanophotonics*. — 2023. — Vol. 12, no. 3. — P. 413–439.
17. Chen C., Chen Y., Fang Z., Ge R., Wu J., Chen X. Hybrid material integration for active photonic applications // *APL Photonics*. — 2024. — Vol. 9, no. 3. — P. 030903.

18. Parola S., Julián-López B., Carlos L. D., Sanchez C. Optical Properties of Hybrid Organic-Inorganic Materials and their Applications // *Advanced Functional Materials*. — 2016. — Vol. 26, no. 36. — P. 6506–6544.
19. Müller-Buschbaum P., Thelakkat M., Fässler T. F., Stutzmann M. Hybrid Photovoltaics – from Fundamentals towards Application // *Advanced Energy Materials*. — 2017. — Vol. 7, no. 16. — P. 1700248.
20. Manuel A. P., Kirkey A., Mahdi N., Shankar K. Plexcitonics – fundamental principles and optoelectronic applications // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2019. — Vol. 7, issue 7. — P. 1821–1853.
21. Лебедев В. С., Кондорский А. Д. Оптика плазмон-экситонных наноструктур: теоретические модели и физические явления в системах металл/J-агрегат // *Успехи физических наук*. — 2025. — Т. 195, № 1. — С. 50–93.
22. Wiederrecht G. P., Wurtz G. A., Bouhelier A. Ultrafast hybrid plasmonics // *Chemical Physics Letters*. — 2008. — Vol. 461, no. 4. — P. 171–179.
23. Todisco F., De Giorgi M., Esposito M., De Marco L., Zizzari A., Bianco M., Dominici L., Ballarini D., Arima V., Gigli G., Sanvitto D. Ultrastrong Plasmon–Exciton Coupling by Dynamic Molecular Aggregation // *ACS Photonics*. — 2018. — Vol. 5, no. 1. — P. 143–150.
24. Kondorskiy A. D., Lebedev V. S. Spectral-band replication phenomenon in a single pair of hybrid metal-organic nanospheres and nanodisks caused by plexcitonic coupling // *Optics Express*. — 2019. — Vol. 27, no. 8. — P. 11783–11799.
25. Krivenkov V., Goncharov S., Nabiev I., Rakovich Y. P. Induced Transparency in Plasmon–Exciton Nanostructures for Sensing Applications // *Laser & Photonics Reviews*. — 2019. — Vol. 13, no. 1. — P. 1800176.
26. Harris N., Blaber M. G., Schatz G. C. Optical Properties of Metal Nanoparticles // *Encyclopedia of Nanotechnology*. — Dordrecht : Springer Netherlands, 2016. — P. 3027–3048.
27. Kondorskiy A. D., Lam N. T., Lebedev V. S. Absorption and Scattering of Light by Silver and Gold Nanodisks and Nanoprisms // *Journal of Russian Laser Research*. — 2018. — Vol. 39, no. 1. — P. 56–66.

28. Noguez C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2007. — Vol. 111, no. 10. — P. 3806–3819.
29. Chen X., Jensen L. Understanding the shape effect on the plasmonic response of small ligand coated nanoparticles // *Journal of Optics*. — 2016. — Vol. 18, no. 7. — P. 074009.
30. Bricks J. L., Slominskii Y. L., Panas I. D., Demchenko A. P. Fluorescent J-aggregates of cyanine dyes: basic research and applications review // *Methods and Applications in Fluorescence*. — 2017. — Vol. 6, no. 1. — P. 012001.
31. Deshmukh A. P., Koppel D., Chuang C., Cadena D. M., Cao J., Caram J. R. Design Principles for Two-Dimensional Molecular Aggregates Using Kasha's Model: Tunable Photophysics in Near and Short-Wave Infrared // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2019. — Vol. 123, no. 30. — P. 18702–18710.
32. Lebedev V., Vitukhnovsky A., Yoshida A., Kometani N., Yonezawa Y. Absorption properties of the composite silver/dye nanoparticles in colloidal solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2008. — Vol. 326, no. 3. — P. 204–209.
33. Balci S. Ultrastrong plasmon–exciton coupling in metal nanoprisms with J-aggregates // *Optics Letters*. — 2013. — Vol. 38, no. 21. — P. 4498–4501.
34. DeLacy B. G., Miller O. D., Hsu C. W., Zander Z., Lacey S., Yagloski R., Fountain A. W., Valdes E., Anquillare E., Soljačić M., Johnson S. G., Joannopoulos J. D. Coherent Plasmon-Exciton Coupling in Silver Platelet-J-aggregate Nanocomposites // *Nano Letters*. — 2015. — Vol. 15, no. 4. — P. 2588–2593.
35. Wurtz G. A., Evans P. R., Hendren W., Atkinson R., Dickson W., Pollard R. J., Zayats A. V., Harrison W., Bower C. Molecular Plasmonics with Tunable Exciton–Plasmon Coupling Strength in J-Aggregate Hybridized Au Nanorod Assemblies // *Nano Letters*. — 2007. — Vol. 7, no. 5. — P. 1297–1303.
36. Yoshida A., Yonezawa Y., Kometani N. Tuning of the Spectroscopic Properties of Composite Nanoparticles by the Insertion of a Spacer Layer: Effect of Exciton-Plasmon Coupling // *Langmuir*. — 2009. — Vol. 25, no. 12. — P. 6683–6689.

37. Yoshida A., Kometani N. Effect of the Interaction between Molecular Exciton and Localized Surface Plasmon on the Spectroscopic Properties of Silver Nanoparticles Coated with Cyanine Dye J-Aggregates // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — Vol. 114, no. 7. — P. 2867–2872.
38. Vitukhnovsky A. G., Lebedev V. S., Selyukov A. S., Vashchenko A. A., Vasiliev R. B., Sokolikova M. S. Electroluminescence from colloidal semiconductor nanoplatelets CdSe in hybrid organic-inorganic light emitting, diode // *Chemical Physics Letters*. — 2015. — Vol. 619. — P. 185–188.
39. García de Arquer F. P., Armin A., Meredith P., Sargent E. H. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors // *Nature Reviews Materials*. — 2017. — Vol. 2. — P. 16100.
40. Kakavelakis G., Kymakis E., Petridis K. 2D Materials Beyond Graphene for Metal Halide Perovskite Solar Cells // *Advanced Materials Interfaces*. — 2018. — Vol. 5. — P. 1800339.
41. Alexoudi T., Kanellos G. T., Pleros N. Optical RAM and integrated optical memories: a survey // *Light: Science & Applications*. — 2020. — Vol. 9. — P. 91.
42. S. Giannini, W.-T. Peng, L. Cupellini, D. Padula, A. Carof, J. Blumberger. Exciton transport in molecular organic semiconductors boosted by transient quantum delocalization // *Nat. Commun.* — 2022. — Vol. 13. — P. 2755.
43. Würthner F. Aggregation-Induced Emission (AIE): A Historical Perspective // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2020. — Vol. 59, no. 34. — P. 14192–14196.
44. Kim J. H., Schembri T., Bialas D., Stolte M., Würthner F. Slip-Stacked J-Aggregate Materials for Organic Solar Cells and Photodetectors // *Advanced Materials*. — 2022. — Vol. 34, no. 22. — P. 2104678.
45. Xu S., Liu H.-W., Huan S.-Y., Yuan L., Zhang X.-B. Recent progress in utilizing near-infrared J-aggregates for imaging and cancer therapy // *Mater. Chem. Front.* — 2021. — Vol. 5, issue 3. — P. 1076–1089.
46. Tian Y., Yin D., Yan L. J-aggregation strategy of organic dyes for near-infrared bioimaging and fluorescent image-guided phototherapy // *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*. — 2023. — Vol. 15, no. 1. — e1831.

47. McRae E. G., Kasha M. Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules // *The Journal of Chemical Physics*. — 2004. — Vol. 28, no. 4. — P. 721–722.
48. Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов // *Успехи физических наук*. — 1964. — Т. 82, № 3. — С. 393–448.
49. Davydov A. S. *Theory of Molecular Excitons*. — Plenum Press, 1971.
50. Kobayashi T. *J-Aggregates*. Vol. 2. — World Scientific, 2012.
51. Шапиро Б. И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей // *Успехи химических наук*. — 2006. — Т. 75, № 5. — С. 484–510.
52. Kobayashi T. *J-Aggregates*. Vol. 1. — World Scientific, 1996.
53. Hestand N. J., Spano F. C. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer // *Chemical Reviews*. — 2018. — Vol. 118, no. 15. — P. 7069–7163.
54. Smirnov M., Ovchinnikov O., Dedikova A., Shapiro B., Vitukhnovsky A., Shatskikh T. Luminescence properties of hybrid associates of colloidal CdS quantum dots with J-aggregates of thiatrimethine cyanine dye // *Journal of Luminescence*. — 2016. — Vol. 176. — P. 77–85.
55. Ma S., Du S., Pan G., Dai S., Xu B., Tian W. Organic molecular aggregates: From aggregation structure to emission property // *Aggregate*. — 2021. — Vol. 2, no. 4. — e96.
56. Otsuki J. Supramolecular approach towards light-harvesting materials based on porphyrins and chlorophylls // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2018. — Vol. 6, issue 16. — P. 6710–6753.
57. Xu Y., Zhao Y., Zhang J., Wang X., Gao S., Wang Z., Qiao W., Wang Z. Y. Tuning of Molecular Aggregation and Photoresponse of Narrow-band Organic Photodetectors // *ACS Applied Electronic Materials*. — 2023. — Vol. 5, no. 4. — P. 2375–2385.
58. Cai J., Zhang X., Guo C., Zhuang Y., Wang L., Li D., Liu D., Wang T. Asymmetric and Halogenated Fused-Ring Electron Acceptor for Efficient Organic Solar Cells // *Advanced Functional Materials*. — 2021. — Vol. 31, no. 31. — P. 2102189.

59. Sun C., Zhao M., Zhu X., Pei P., Zhang F. One-Pot Preparation of Highly Dispersed Second Near-Infrared J-Aggregate Nanoparticles Based on FD-1080 Cyanine Dye for Bioimaging and Biosensing // *CCS Chemistry*. — 2022. — Vol. 4, no. 2. — P. 476–486.
60. Su M., Han Q., Yan X., Liu Y., Luo P., Zhai W., Zhang Q., Li L., Li C. A Supramolecular Strategy to Engineering a Non-photobleaching and Near-Infrared Absorbing Nano-J-Aggregate for Efficient Photothermal Therapy // *ACS Nano*. — 2021. — Vol. 15, no. 3. — P. 5032–5042.
61. Лебедев В. С., Медведев А. С. Эффекты плазмон-экситонного взаимодействия при поглощении и рассеянии света двухслойными наночастицами металл J-агрегат // *Квантовая электроника*. — 2012. — Т. 42, № 8. — С. 701–713.
62. DeLacy B. G., Qiu W., Soljačić M., Hsu C. W., Miller O. D., Johnson S. G., Joannopoulos J. D. Layer-by-layer self-assembly of plexcitonic nanoparticles // *Optics Express*. — 2013. — Vol. 21, no. 16. — P. 19103–19112.
63. Лебедев В. С., Медведев А. С. Оптические свойства трехслойных металлоорганических наночастиц с внешней оболочкой молекулярных J-агрегатов // *Квантовая электроника*. — 2013. — Т. 41, № 11. — С. 1065–1077.
64. Antosiewicz T. J., Apell S. P., Shegai T. Plasmon–Exciton Interactions in a Core–Shell Geometry: From Enhanced Absorption to Strong Coupling // *ACS Photonics*. — 2014. — Vol. 1, no. 5. — P. 454–463.
65. Melnikau D., Samokhvalov P., Sánchez-Iglesias A., Grzelczak M., Nabiev I., Rakovich Y. P. Strong coupling effects in a plexciton system of gold nanostars and J-aggregates // *Journal of Luminescence*. — 2022. — Vol. 242. — P. 118557.
66. Törmä P., Barnes W. L. Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review // *Reports on Progress in Physics*. — 2014. — Vol. 78, no. 1. — P. 013901.
67. Cao E., Lin W., Sun M., Liang W., Song Y. Exciton-plasmon coupling interactions: from principle to applications // *Nanophotonics*. — 2018. — Vol. 7, no. 1. — P. 145–167.

68. Shapiro B. I., Nekrasov A. D., Krivobok V. S., Lebedev V. S. Optical properties of molecular nanocrystals consisting of J-aggregates of anionic and cationic cyanine dyes // *Optics Express*. — 2018. — Vol. 26, no. 23. — P. 30324–30337.
69. Gierschner J., Park S. Y. Luminescent distyrylbenzenes: tailoring molecular structure and crystalline morphology // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2013. — Vol. 1, issue 37. — P. 5818–5832.
70. Sebastian E., Philip A. M., Benny A., Hariharan M. Null Exciton Splitting in Chromophoric Greek Cross (+) Aggregate // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2018. — Vol. 57, no. 48. — P. 15696–15701.
71. Cornil J., Beljonne D., Calbert J.-P., Brédas J.-L. Interchain Interactions in Organic  $\pi$ -Conjugated Materials: Impact on Electronic Structure, Optical Response, and Charge Transport // *Advanced Materials*. — 2001. — Vol. 13, no. 14. — P. 1053–1067.
72. Yuan X., Zhang W., Xie L.-H., Ma J., Huang W., Liu W. Role of Planar Conformations in Aggregation Induced Spectral Shifts of Supramolecular Oligofluorenes in Solutions and Films: A Combined Experimental and MD/TD-DFT Study // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2015. — Vol. 119, no. 32. — P. 10316–10333.
73. Bailey A. D., Deshmukh A. P., Bradbury N. C., Pengshung M., Atallah T. L., Williams J. A., Barotov U., Neuhauser D., Sletten E. M., Caram J. R. Exploring the design of superradiant J-aggregates from amphiphilic monomer units // *Nanoscale*. — 2023. — Vol. 15, issue 8. — P. 3841–3849.
74. Eisele D. M., Cone C. W., Bloemsma E. A., Vlaming S. M., Kwaak C. G. F. van der, Silbey R. J., Bawendi M. G., Knoester J., Rabe J. P., Vanden Bout D. A. Utilizing redox-chemistry to elucidate the nature of exciton transitions in supramolecular dye nanotubes // *Nature Chemistry*. — 2012. — Vol. 4, no. 8. — P. 655–662.
75. von Berlepsch H., Kirstein S., Hania R., Didraga C., Pugžlys A., Böttcher C. Stabilization of Individual Tubular J-Aggregates by Poly(vinyl alcohol) // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Vol. 107, no. 51. — P. 14176–14184.

76. Kameta N., Minamikawa H., Masuda M. Supramolecular organic nanotubes: how to utilize the inner nanospace and the outer space // *Soft Matter*. — 2011. — Vol. 7, issue 10. — P. 4539–4561.
77. Brixner T., Hildner R., Köhler J., Lambert C., Würthner F. Exciton Transport in Molecular Aggregates – From Natural Antennas to Synthetic Chromophore Systems // *Advanced Energy Materials*. — 2017. — Vol. 7, no. 16. — P. 1700236.
78. Misawa K., Ono H., Minoshima K., Kobayashi T. New fabrication method for highly oriented J aggregates dispersed in polymer films // *Applied Physics Letters*. — 1993. — Vol. 63, no. 5. — P. 577–579.
79. Misawa K., Ono H., Minoshima K., Kobayashi T. New model of excitonic bands and molecular arrangement of highly oriented J-aggregates in polymer films prepared by a novel method // *Journal of Luminescence*. — 1994. — Vol. 60/61. — P. 812–815.
80. Weissman A., Klimovsky H., Harel D., Ron R., Oheim M., Salomon A. Fabrication of Dipole-Aligned Thin Films of Porphyrin J-Aggregates over Large Surfaces // *Langmuir*. — 2020. — Vol. 36, no. 4. — P. 844–851.
81. Kondorskiy A. D., Moritaka S. S., Lebedev V. S. Manifestation of the anisotropic properties of the molecular J-aggregate shell in the optical spectra of plexcitonic nanoparticles // *Optics Express*. — 2022. — Vol. 30, no. 3. — P. 4600–4614.
82. Агранович В. М. Теория экситонных состояний при учете запаздывающего взаимодействия между зарядами // *Теория экситонов*. — Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1968. — Гл. 3.
83. Frenkel J. On the Transformation of light into Heat in Solids. I // *Physical Review*. — 1931. — Vol. 37, issue 1. — P. 17–44.
84. Frenkel J. On the Transformation of Light into Heat in Solids. II // *Physical Review*. — 1931. — Vol. 37, issue 10. — P. 1276–1294.
85. Knapp E. Lineshapes of molecular aggregates, exchange narrowing and inter-site correlation // *Chemical Physics*. — 1984. — Vol. 85, no. 1. — P. 73–82.

86. Walczak P. B., Eisfeld A., Briggs J. S. Exchange narrowing of the J band of molecular dye aggregates // *The Journal of Chemical Physics*. — 2008. — Vol. 128, no. 4. — P. 044505.
87. Bednarz M., Malyshev V. A., Knoester J. Intraband relaxation and temperature dependence of the fluorescence decay time of one-dimensional Frenkel excitons: The Pauli master equation approach // *The Journal of Chemical Physics*. — 2002. — Vol. 117, no. 13. — P. 6200–6213.
88. Heijs D. J., Malyshev V. A., Knoester J. Decoherence of Excitons in Multichromophore Systems: Thermal Line Broadening and Destruction of Superradiant Emission // *Physical Review Letters*. — 2005. — Vol. 95, issue 17. — P. 177402.
89. Scheblykin I., Drobizhev M., Varnavsky O., Van der Auweraer M., Vitukhnovsky A. Reorientation of transition dipoles during exciton relaxation in J-aggregates probed by fluorescence anisotropy // *Chemical Physics Letters*. — 1996. — Vol. 261, no. 1. — P. 181–190.
90. Scheblykin I. G., Sliusarenko O. Y., Lepnev L. S., Vitukhnovsky A. G., Van der Auweraer M. Excitons in Molecular Aggregates of 3,3'-Bis-[3-sulfopropyl]-5,5'-dichloro-9-ethylthiacarbocyanine (THIATS): Temperature Dependent Properties // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2001. — Vol. 105, no. 20. — P. 4636–4646.
91. Kometani N., Tsubonishi M., Fujita T., Asami K., Yonezawa Y. Preparation and Optical Absorption Spectra of Dye-Coated Au, Ag, and Au/Ag Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solutions and in Alternate Assemblies // *Langmuir*. — 2001. — Vol. 17, no. 3. — P. 578–580.
92. Uwada T., Toyota R., Masuhara H., Asahi T. Single Particle Spectroscopic Investigation on the Interaction between Exciton Transition of Cyanine Dye J-Aggregates and Localized Surface Plasmon Polarization of Gold Nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2007. — Vol. 111, no. 4. — P. 1549–1552.
93. Bellessa J., Symonds C., Vynck K., Lemaitre A., Brioude A., Beaur L., Plenet J. C., Viste P., Felbacq D., Cambril E., Valvin P. Giant Rabi splitting between localized mixed plasmon-exciton states in a two-dimensional array of nanosize metallic disks in an organic semiconductor // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 80, issue 3. — P. 033303.

94. Fofang N. T., Park T.-H., Neumann O., Mirin N. A., Nordlander P., Halas N. J. Plexcitonic Nanoparticles: Plasmon-Exciton Coupling in Nanoshell-J-Aggregate Complexes // *Nano Letters*. — 2008. — Vol. 8, no. 10. — P. 3481–3487.
95. Шапиро Б. И., Тышкунцова Е. С., Кондорский А. Д., Лебедев В. С. Поглощение света и плазмон-экситонное взаимодействие в трехслойных наностержнях с золотой сердцевиной и внешней оболочкой из молекулярных J- и H-агрегатов красителей // *Квантовая электроника*. — 2015. — Т. 45, № 12. — С. 1153–1160.
96. Melnikau D., Esteban R., Savateeva D., Sánchez-Iglesias A., Grzelczak M., Schmidt M. K., Liz-Marzán L. M., Aizpurua J., Rakovich Y. P. Rabi Splitting in Photoluminescence Spectra of Hybrid Systems of Gold Nanorods and J-Aggregates // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2016. — Vol. 7, no. 2. — P. 354–362.
97. Kondorskiy A. D. Optical spectra of plasmon–exciton core–shell nanoparticles: an anisotropic classical model eliminates discrepancies in experiments // *Chinese Optics Letters*. — 2024. — Vol. 22, no. 9. — P. 093602.
98. Liu S., Hu C., Wei Y., Duan M., Chen X., Hu Y. Transformation of H-Aggregates and J-Dimers of Water-Soluble Tetrakis (4-carboxyphenyl) Porphyrin in Polyion Complex Micelles // *Polymers*. — 2018. — Vol. 10, no. 5. — P. 494.
99. Шапиро Б. И., Некрасов А. Д., Манулик Е. В., Кривобок В. С., Лебедев В. С. Оптические и фотоэлектрические свойства мультихромных J-агрегатов цианиновых красителей // *Квантовая электроника*. — 2018. — Т. 48, № 9. — С. 856–866.
100. Han Z., Bozhevolnyi S. I. Radiation guiding with surface plasmon polaritons // *Reports on Progress in Physics*. — 2013. — Vol. 76, no. 1. — P. 016402.
101. Bohren C. F., Huffmann D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. — New York : John Wiley & Sons, 1998.
102. Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L., Schatz G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Vol. 107, no. 3. — P. 668–677.
103. Климов В. В. *Наноплазмоника*. — Москва : Физматлит, 2009.

104. Bunkin A. F., Davydov M. A., Ivochkin A. Y., Mikhalevich V. G., Pershin S. M., Streltsov V. N. High-resolution four-wave mixing spectroscopy of suspensions: the nonlinear mechanism of a Rayleigh-wing formation // *Laser Physics*. — 2013. — Vol. 24, no. 1. — P. 015702.
105. Kondorskiy A. D., Lebedev V. S. Size and Shape Effects in Optical Spectra of Silver and Gold Nanoparticles // *Journal of Russian Laser Research*. — 2021. — Vol. 42, no. 6. — P. 697–712.
106. Трибельский М. И., Мирошниченко А. Е. Резонансное рассеяние электромагнитных волн малыми металлическими частицами: новый взгляд на старую проблему // *Успехи физических наук*. — 2022. — Т. 192, № 1. — С. 45–68.
107. Barbillon G. *Nanoplasmonics: fundamentals and applications*. — InTech Publisher, 2017.
108. Климов В. В. Управление излучением элементарных квантовых систем с помощью метаматериалов и нанометачастиц // *Успехи физических наук*. — 2021. — Т. 191, № 10. — С. 1044–1076.
109. Лепешов С. И., Краснок А. Е., Белов П. А., Мирошниченко А. Е. Гибридная нанофотоника // *Успехи физических наук*. — 2018. — Т. 188, № 11. — С. 1137–1154.
110. Chen S., Yang Z., Meng L., Li J., Williams C. T., Tian Z. Electromagnetic Enhancement in Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Scattering from Gold Flat Surfaces // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — Vol. 119, no. 9. — P. 5246–5251.
111. Khlebtsov B. N., Burov A. M., Zarkov S. V., Khlebtsov N. G. Surface-enhanced Raman scattering from Au nanorods, nanotriangles, and nanostars with tuned plasmon resonances // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2023. — Vol. 25, issue 45. — P. 30903–30913.
112. Lee H., Lee D. Y., Kang M. G., Koo Y., Kim T., Park K.-D. Tip-enhanced photoluminescence nano-spectroscopy and nano-imaging // *Nanophotonics*. — 2020. — Vol. 9, no. 10. — P. 3089–3110.
113. Chen Q., Nan X., Chen M., Pan D., Yang X., Wen L. Nanophotonic Color Routing // *Advanced Materials*. — 2021. — Vol. 33, no. 49. — P. 2103815.

114. Diedenhofen S. L., Kufer D., Lasanta T., Konstantatos G. Integrated colloidal quantum dot photodetectors with color-tunable plasmonic nanofocusing lenses // *Light: Science & Applications*. — 2015. — Vol. 4, issue 1. — e234.
115. Смирнов Б. М. Металлические наноструктуры: от кластеров к нанокатализу и сенсорам // *Успехи физических наук*. — 2017. — Т. 187, № 12. — С. 1329–1364.
116. Lee C., Lawrie B., Pooser R., Lee K.-G., Rockstuhl C., Tame M. Quantum Plasmonic Sensors // *Chemical Reviews*. — 2021. — Vol. 121, no. 8. — P. 4743–4804.
117. Koch W., Holthausen M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
118. Inouye H., Tanaka K., Tanahashi I., Hirao K. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticle system // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 57, issue 18. — P. 11334–11340.
119. Gaponenko S. *Introduction to Nanophotonics*. — Cambridge University Press, 2010.
120. Kreibig U., Vollmer M. *Theoretical Considerations // Optical Properties of Metal Clusters*. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1995. — P. 13–201.
121. Johnson P. B., Christy R. W. Optical Constants of the Noble Metals // *Physical Review B*. — 1972. — Vol. 6, issue 12. — P. 4370–4379.
122. Хлебцов Н. Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // *Квантовая электроника*. — 2008. — Т. 38, № 6. — С. 504–529.
123. Creighton J. A., Eadon D. G. Ultraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. — 1991. — Vol. 87, no. 24. — P. 3881–3891.
124. Lebedev V. S., Medvedev A. S. Absorption and Scattering of Light by Hybrid Metal/J-Aggregate Nanoparticles: Plasmon–Exciton Coupling and Size Effects // *Journal of Russian Laser Research*. — 2013. — Vol. 34, no. 4. — P. 303–322.

125. Gallop N. P., Maslennikov D. R., Mondal Navendu and Goetz K. P., Dai Z., Schankler A. M., Sung W., Nihonyanagi S., Tahara T., Bodnarchuk M. I., Kovalenko M. V., Vaynzof Y., Rappe A. M., Bakulin A. A. Ultrafast vibrational control of organohalide perovskite optoelectronic devices using vibrationally promoted electronic resonance // *Nature Materials*. — 2024. — Vol. 23, no. 1. — P. 88–94.
126. Highly luminescent scintillating hetero-ligand MOF nanocrystals with engineered Stokes shift for photonic applications // *Nature Communications*. — 2022. — Vol. 13, issue 1. — P. 3504.
127. Derepko V., Ovchinnikov O., Smirnov M., Grevtseva I., Kondratenko T., Selyukov A., Turishchev S. Y. Plasmon-exciton nanostructures, based on CdS quantum dots with exciton and trap state luminescence // *Journal of Luminescence*. — 2022. — Vol. 248. — P. 118874.
128. Wang Z., Meng X., Kildishev A. V., Boltasseva A., Shalaev V. M. Nanolasers Enabled by Metallic Nanoparticles: From Spasers to Random Lasers // *Laser & Photonics Reviews*. — 2017. — Vol. 11, no. 6. — P. 1700212.
129. Rodrigues F., Rodrigues C., Santos J., Rodrigues C., Teixeira A. Photonic Integrated Circuits for Passive Optical Networks: Outlook and Case Study of Integrated Quasi-Coherent Receiver // *Photonics*. — 2023. — Vol. 10, no. 2. — P. 182.
130. Казанцев Д. В., Кузнецов Е. В., Тимофеев С. В., Шелаев А. В., Казанцева Е. А. Безапертурная микроскопия ближнего оптического поля // *Успехи физических наук*. — 2017. — Т. 187, № 3. — С. 277–295.
131. Ates H. C., Nguyen P. Q., Gonzalez-Macia L., Morales-Narváez E., Güder F., Collins J. J., Dincer C. End-to-end design of wearable sensors // *Nature Reviews Materials*. — 2022. — Vol. 7, issue 11. — P. 887–907.
132. Yang S., Ren Y., Luo D., Shang X., Fang W., Ye S., Liu B. Research progress in hybrid light-emitting diodes based on quantum dots and organic emitters // *Journal of Luminescence*. — 2024. — Vol. 270. — P. 120560.
133. Лебедев В. С., Медведев А. С., Васильев Д. Н., Чубич Д. А., Витухновский А. Г. Оптические свойства композитных наночастиц благородных металлов, покрытых мономолекулярным слоем J-агрегата органического красителя // *Квантовая электроника*. — 2010. — Т. 40, № 3. — С. 246–253.

134. Bellessa J., Bonnard C., Plenet J. C., Mugnier J. Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor // *Physical Review Letters*. — 2004. — Vol. 93, issue 3. — P. 036404.
135. Chmereva T. M., Kucherenko M. G., Kurmangaleev K. S. The plasmon-exciton interaction in layered nanostructures with two-dimensional J-aggregates // *Optics and Spectroscopy*. — 2016. — Vol. 120, issue 6. — P. 881–887.
136. Forn-Díaz P., Lamata L., Rico E., Kono J., Solano E. Ultrastrong coupling regimes of light-matter interaction // *Reviews of Modern Physics*. — 2019. — Vol. 91, issue 2. — P. 025005.
137. Bitton O., Gupta S. N., Haran G. Quantum dot plasmonics: from weak to strong coupling // *Nanophotonics*. — 2018. — Vol. 8, no. 4. — P. 559–575.
138. Tserkezis C., Fernández-Domínguez A. I., Gonçalves P. D., Todisco F., Cox J. D., Busch K., Stenger N., Bozhevolnyi S. I., Mortensen N. A., Wolff C. On the applicability of quantum-optical concepts in strong-coupling nanophotonics // *Reports on Progress in Physics*. — 2020. — Vol. 83, no. 8. — P. 082401.
139. Bhuyan R., Mony J., Kotov O., Castellanos G. W., Gómez Rivas J., Shegai T. O., Börjesson K. The Rise and Current Status of Polaritonic Photochemistry and Photophysics // *Chemical Reviews*. — 2023. — Vol. 123, no. 18. — P. 10877–10919.
140. Sukharev M., Nitzan A. Optics of exciton-plasmon nanomaterials // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2017. — Vol. 29, no. 44. — P. 443003.
141. Kholmicheva N., Romero L. R., Cassidy J., Zamkov M. Prospects and applications of plasmon-exciton interactions in the near-field regime // *Nanophotonics*. — 2019. — Vol. 8, no. 4. — P. 613–628.
142. Wei H., Yan X., Niu Y., Li Q., Jia Z., Xu H. Plasmon–Exciton Interactions: Spontaneous Emission and Strong Coupling // *Advanced Functional Materials*. — 2021. — Vol. 31, no. 51. — P. 2100889.
143. Wiederrecht G. P., Wurtz G. A., Hranisavljevic J. Coherent Coupling of Molecular Excitons to Electronic Polarizations of Noble Metal Nanoparticles // *Nano Letters*. — 2004. — Vol. 4, no. 11. — P. 2121–2125.

144. Vujačić A., Vasić V., Dramićanin M., Sovilj S. P., Bibić N., Hranisavljević J., Wiederrecht G. P. Kinetics of J-Aggregate Formation on the Surface of Au Nanoparticle Colloids // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Vol. 116, no. 7. — P. 4655–4661.
145. Gülen D. A Numerical Spectroscopic Investigation on the Functionality of Molecular Excitons in Tuning the Plasmonic Splitting Observed in Core/Shell Hybrid Nanostructures // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — Vol. 114, no. 32. — P. 13825–13831.
146. Zengin G., Johansson G., Johansson P., Antosiewicz T. J., Käll M., Shegai T. Approaching the strong coupling limit in single plasmonic nanorods interacting with J-aggregates // *Scientific Reports*. — 2013. — Vol. 3, no. 1. — P. 3074.
147. Balci F. M., Sarisozen S., Polat N., Balci S. Colloidal Nanodisk Shaped Plexcitonic Nanoparticles with Large Rabi Splitting Energies // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2019. — Vol. 123, no. 43. — P. 26571–26576.
148. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications // *Chemical Reviews*. — 2012. — Vol. 112, no. 4. — P. 2373–2433.
149. Manjavacas A., García de Abajo F. J., Nordlander P. Quantum Plexcitonics: Strongly Interacting Plasmons and Excitons // *Nano Letters*. — 2011. — Vol. 11, no. 6. — P. 2318–2323.
150. Schlather A. E., Large N., Urban A. S., Nordlander P., Halas N. J. Near-Field Mediated Plexcitonic Coupling and Giant Rabi Splitting in Individual Metallic Dimers // *Nano Letters*. — 2013. — Vol. 13, no. 7. — P. 3281–3286.
151. Моритака С. С., Лебедев В. С. Обобщенная аналитическая модель описания спектров поглощения света линейными молекулярными агрегатами // *Письма в ЖЭТФ*. — 2023. — Т. 118, № 11. — С. 794–801.
152. Thomas R., Thomas A., Pullanchery S., Joseph L., Somasundaran S. M., Swathi R. S., Gray S. K., Thomas K. G. Plexcitons: The Role of Oscillator Strengths and Spectral Widths in Determining Strong Coupling // *ACS Nano*. — 2018. — Vol. 12, no. 1. — P. 402–415.
153. Simon T., Melnikau D., Sánchez-Iglesias A., Grzelczak M., Liz-Marzán L. M., Rakovich Y., Feldmann J., Urban A. S. Exploring the Optical Nonlinearities of Plasmon-Exciton Hybrid Resonances in Coupled Colloidal Nanostructures //

- The Journal of Physical Chemistry C. — 2016. — Vol. 120, no. 22. — P. 12226–12233.
154. Zengin G., Wersäll M., Nilsson S., Antosiewicz T. J., Käll M., Shegai T. Realizing Strong Light-Matter Interactions between Single-Nanoparticle Plasmons and Molecular Excitons at Ambient Conditions // Physical Review Letters. — 2015. — Vol. 114, issue 15. — P. 157401.
  155. Kondorskiy A. D., Kislov K. S., Lam N. T., Lebedev V. S. Absorption of Light by Hybrid Metalorganic Nanostructures of Elongated Shape // Journal of Russian Laser Research. — 2015. — Vol. 36, no. 2. — P. 175–192.
  156. Ambjörnsson T., Mukhopadhyay G., Apell S. P., Käll M. Resonant coupling between localized plasmons and anisotropic molecular coatings in ellipsoidal metal nanoparticles // Physical Review B. — 2006. — Vol. 73, issue 8. — P. 085412.
  157. Prodan E., Radloff C., Halas N. J., Nordlander P. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures // Science. — 2003. — Vol. 302, no. 5644. — P. 419–422.
  158. Baltar R. M. S. M., Farooq S., Araujo R. E. de. Selecting plasmonic nanoshells for colorimetric sensors // The Journal of the Optical Society of America B. — 2023. — Vol. 40, no. 4. — P. 40–47.
  159. Du M., Chen D., Chen Y., Huang Y., Ma L., Xie Q., Xu Y., Zhu X., Chen Z., Yin Z., Xu H., Wu X. Plasmonic Gold Nanoshell-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry for Small-Biomolecule Analysis and Tissue Imaging // ACS Applied Nano Materials. — 2022. — Vol. 5, no. 7. — P. 9633–9645.
  160. Bardhan R., Grady N. K., Ali T., Halas N. J. Metallic Nanoshells with Semiconductor Cores: Optical Characteristics Modified by Core Medium Properties // ACS Nano. — 2010. — Vol. 4, no. 10. — P. 6169–6179.
  161. Taflove A., Hagness S. Computational Electrodynamics: The Finite-difference Time-domain Method. — Artech House, 2005.
  162. Jin J.-M. The Finite Element Method in Electromagnetics. — Hoboken : John Wiley & Sons, 2014.

163. Aden A. L., Kerker M. Scattering of Electromagnetic Waves from Two Concentric Spheres // *Journal of Applied Physics*. — 1951. — Vol. 22, no. 10. — P. 1242–1246.
164. Bhandari R. Scattering coefficients for a multilayered sphere: analytic expressions and algorithms // *Applied Optics*. — 1985. — Vol. 24, no. 13. — P. 1960–1967.
165. Wu Z. S., Wang Y. P. Electromagnetic scattering for multilayered sphere: Recursive algorithms // *Radio Science*. — 1991. — Vol. 26, no. 6. — P. 1393–1401.
166. Sinzig J., Quinten M. Scattering and absorption by spherical multilayer particles // *Applied Physics A*. — 1994. — Vol. 58, no. 2. — P. 157–162.
167. Limonov M. F., Rybin M. V., Poddubny A. N., Kivshar Y. S. Fano resonances in photonics // *Nature Photonics*. — 2017. — Vol. 11, no. 9. — P. 543–554.
168. Fano U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts // *Physical Review*. — 1961. — Vol. 124, issue 6. — P. 1866–1878.
169. Miroshnichenko A. E., Flach S., Kivshar Y. S. Fano resonances in nanoscale structures // *Reviews of Modern Physics*. — 2010. — Т. 82, вып. 3. — С. 2257–2298.
170. Wang Z., Luk'yanchuk B., Yue L., Yan B., Monks J., Dhama R., Minin O. V., Minin I. V., Huang S., Fedyanin A. A. High order Fano resonances and giant magnetic fields in dielectric microspheres // *Scientific Reports*. — 2019. — Vol. 9, no. 1. — P. 20293.
171. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. // *Электродинамика сплошных сред*. Т. 8. — Наука, 1982.
172. Joe Y. S., Satanin A. M., Kim C. S. Classical analogy of Fano resonances // *Physica Scripta*. — 2006. — Vol. 74, no. 2. — P. 259.
173. Rudin S., Reinecke T. L. Oscillator model for vacuum Rabi splitting in microcavities // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 59, issue 15. — P. 10227–10233.
174. Finkelstein-Shapiro D., Mante P.-A., Balci S., Zigmantas D., Pullerits T. Non-Hermitian Hamiltonians for linear and nonlinear optical response: A model for plexcitons // *The Journal of Chemical Physics*. — 2023. — Vol. 158, no. 10. — P. 104104.

175. Sheikholeslami S., Jun Y.-w., Jain P. K., Alivisatos A. P. Coupling of Optical Resonances in a Compositionally Asymmetric Plasmonic Nanoparticle Dimer // *Nano Letters*. — 2010. — Vol. 10, no. 7. — P. 2655–2660.
176. Faucheaux J. A., Fu J., Jain P. K. Unified Theoretical Framework for Realizing Diverse Regimes of Strong Coupling between Plasmons and Electronic Transitions // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Vol. 118, no. 5. — P. 2710–2717.
177. Моритака С. С., Лебедев В. С. Анализ спектров экстинкции и режимов ближнепольной электромагнитной связи в плекситонных наночастицах в модели связанных осцилляторов // *Квантовая электроника*. — 2024. — Т. 54, № 6. — С. 362–370.
178. Kasha M., Rawls H. R., El-Bayoumi M. A. The exciton model in molecular spectroscopy // *Pure and Applied Chemistry*. — 1965. — Vol. 11, no. 3/4. — P. 371–392.
179. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. // *Квантовая электродинамика*. Т. 4. — Физматлит, 2002.
180. Spano F. C., Silva C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors // *Annual Review of Physical Chemistry*. — 2014. — Vol. 65, no. 1. — P. 477–500.
181. Kato T., Sasaki F., Abe S., Kobayashi S. Theoretical study on the absorption spectra of pseudoisocyanine bromide (PIC-Br) molecular J-aggregates // *Chemical Physics*. — 1998. — Vol. 230, no. 2. — P. 209–221.
182. Kirstein S., Möhwald H. Herringbone structure in two-dimensional single crystals of cyanine dyes. II. Optical properties // *The Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Vol. 103, no. 2. — P. 826–833.
183. Kopainsky B., Hallermeier J., Kaiser W. The first step of aggregation of pic: the dimerization // *Chemical Physics Letters*. — 1981. — Vol. 83, no. 3. — P. 498–502.
184. Scherer P., Fischer S. F. On the theory of vibronic structure of linear aggregates. Application to pseudoisocyanin (PIC) // *Chemical Physics*. — 1984. — Vol. 86, no. 3. — P. 269–283.
185. Eisfeld A., Briggs J. The J- and H-bands of organic dye aggregates // *Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 324, no. 2. — P. 376–384.

186. Fidler H. Absorption and emission studies on pure and mixed J-aggregates of pseudoisocyanine // *Chemical Physics*. — 2007. — Vol. 341, no. 1. — P. 158–168.
187. Tani T., Oda M., Hayashi T., Ohno H., Hirata K. Anisotropic observation of absorption and fluorescence transition dipoles in exciton–polariton properties of PIC J-aggregates // *Journal of Luminescence*. — 2007. — Vol. 122/123. — P. 244–246.
188. Shelkovnikov V. V., Ivanova Z. M., Plekhanov A. I., Spesivtsev E. V., Rykhlit-sky S. V. Formation of pseudoisocyanine J-aggregates during thin-film formation // *Journal of Applied Spectroscopy*. — 2009. — Vol. 76, no. 1. — P. 66–72.
189. Bricker W. P., Banal J. L., Stone M. B., Bathe M. Molecular model of J-aggregated pseudoisocyanine fibers // *The Journal of Chemical Physics*. — 2018. — Vol. 149, no. 2. — P. 024905.
190. Guo C., Aydin M., Zhu H.-R., Akins D. L. Density Functional Theory Used in Structure Determinations and Raman Band Assignments for Pseudoisocyanine and Its Aggregate // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2002. — Vol. 106, no. 21. — P. 5447–5454.
191. Moritaka S. S., Lebedev V. S. Orientational effects in the polarized absorption spectra of molecular aggregates // *The Journal of Chemical Physics*. — 2024. — Vol. 160, no. 7. — P. 074901.
192. Gharbi T., Barchiesi D., Kessentini S., Maalej R. Fitting optical properties of metals by Drude-Lorentz and partial-fraction models in the [0.5;6] eV range // *Optical Materials Express*. — 2020. — Vol. 10, no. 5. — P. 1129–1162.
193. Melikyan A. O., Kryzhanovsky B. V. Modeling of the optical properties of silver with use of six fitting parameters // *Optical Memory and Neural Networks*. — 2014. — Vol. 23, no. 1. — P. 1–5.
194. Wooten F. *Optical properties of solids*. — Academic Press, 1972.
195. Борн М., Вольф Э. *ОСНОВЫ ОПТИКИ*. — Наука, 1973.
196. Kawabata K., Shiozaki K., Ueda M., Sato M. Symmetry and Topology in Non-Hermitian Physics // *Physical Review X*. — 2019. — Vol. 9, issue 4. — P. 041015.

197. Hurst H. M., Flebus B. Non-Hermitian physics in magnetic systems // Journal of Applied Physics. — 2022. — Vol. 132, no. 22. — P. 220902.
198. Allen L., Eberly J. H. Optical resonance and two-level atoms. — New York : Dover Publications, Inc., 1987.
199. Sehmi H. S., Langbein W., Muljarov E. A. Optimizing the Drude-Lorentz model for material permittivity: Method, program, and examples for gold, silver, and copper // Physical Review B. — 2017. — Vol. 95, issue 11. — P. 115444.
200. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика: нерелятивистская теория // Т. 3. — Москва : Физматлит, 2019.
201. Novotny L. Strong coupling, energy splitting, and level crossings: A classical perspective // The American Journal of Physics. — 2010. — Vol. 78, no. 11. — P. 1199–1202.
202. Liu R., Liao Z., Yu Y.-C., Wang X.-H. Relativity and diversity of strong coupling in coupled plasmon-exciton systems // Physical Review B. — 2021. — Vol. 103, issue 23. — P. 235430.
203. Davis T. J., Vernon K. C., Gómez D. E. Designing plasmonic systems using optical coupling between nanoparticles // Physical Review B. — 2009. — Vol. 79, issue 15. — P. 155423.
204. Ruppin R. Optical properties of small metal spheres // Physical Review B. — 1975. — Vol. 11, issue 8. — P. 2871–2876.
205. Моритака С. С., Лебедев В. С. Роль резонансов оболочки в формировании плазмон-экситонной связи в наночастицах металл/J-агрегат // Квантовая электроника. — 2026. — Т. 56, № 2. — С. 112–128.
206. Oldenburg S., Averitt R., Westcott S., Halas N. Nanoengineering of optical resonances // Chemical Physics Letters. — 1998. — Vol. 288, no. 2. — P. 243–247.
207. Jain P. K., El-Sayed M. A. Surface Plasmon Resonance Sensitivity of Metal Nanostructures: Physical Basis and Universal Scaling in Metal Nanoshells // The Journal of Physical Chemistry C. — 2007. — Vol. 111, no. 47. — P. 17451–17454.

208. Gülen D. Optical Response of Lorentzian Nanoshells in the Quasistatic Limit // The Journal of Physical Chemistry B. — 2013. — Vol. 117, no. 38. — P. 11220–11228.
209. Alpeggiani F., D’Agostino S., Andreani L. C. Surface plasmons and strong light-matter coupling in metallic nanoshells // Physical Review B. — 2012. — Vol. 86, issue 3. — P. 035421.
210. R. Daniel J., McCarthy L. A., Ringe E., Boudreau D. Enhanced control of plasmonic properties of silver–gold hollow nanoparticles via a reduction-assisted galvanic replacement approach // RSC Advances. — 2019. — Vol. 9, issue 1. — P. 389–396.
211. Cacciola A., Di Stefano O., Stassi R., Saija R., Savasta S. Ultrastrong Coupling of Plasmons and Excitons in a Nanoshell // ACS Nano. — 2014. — Vol. 8, no. 11. — P. 11483–11492.
212. Palik E. Handbook of Optical Constants of Solids. — Burlington : Academic Press, 1997.
213. Медведев А. С. Теоретическое исследование спектров поглощения и рассеяния света гибридными металлоорганическими наночастицами : дис. . . . канд. физ.-мат. наук : 01.04.05 / Медведев Антон Сергеевич. — Москва : ФИАН, 2013.
214. Kometani N., Nakajima H., Asami K., Yonezawa Y., Kajimoto O. Luminescence Properties of the Mixed J-Aggregate of Two Kinds of Cyanine Dyes in Layer-by-Layer Alternate Assemblies // The Journal of Physical Chemistry B. — 2000. — Vol. 104, no. 41. — P. 9630–9637.
215. Моритака С. С., Мекшун А. В., Лебедев В. С. Спектры поглощения и рассеяния света гибридными наноболочками полупроводник/металл/J-агрегат // Квантовая электроника. — 2024. — Т. 54, № 8. — С. 501–510.
216. Моритака С. С., Лебедев В. С. Влияние геометрических параметров и оптических констант трехслойных металлоорганических наносфер на поведение их спектров поглощения // Краткие сообщения по физике ФИАН. — 2023. — № 12. — С. 112–120.
217. Моритака С. С., Мекшун, С. А. В. Л. В. Спектры поглощения и рассеяния света наночастицами с биметаллическим ядром Au/Ag и внешней оболочкой с двумя J-полосами молекулярных агрегатов // Краткие сообщения по физике ФИАН. — 2024. — № 12. — С. 63–72.

## Приложение. Список обозначений для параметров плазмонной и экситонной подсистем

Таблица П.1 — список обозначений для параметров плазмонной подсистемы двухслойной наносферы металл/J-агрегат.

Символ	Ед. изм.	Расшифровка
$\varepsilon_m(\omega)$	Безразм.	Диэлектрическая проницаемость металлической частицы (1.7).
$\varepsilon_m^\infty$	Безразм.	Частотно-независимая часть диэлектрической проницаемости металла в модифицированной формуле Друде (1.9).
$\alpha_m(\omega)$	см <sup>3</sup>	Дипольная поляризуемость металлической частицы (1.21).
$\tilde{\alpha}_m(\omega)$	Безразм.	Дипольная поляризуемость единицы объема металлической частицы (3.4)
$\tilde{\alpha}_{pl}(\omega)$	Безразм.	Составляющая поляризуемости единицы объема металлической частицы, описывающая локализованный поверхностный плазмонный резонанс (см. формулу (3.4)).
$\tilde{\alpha}_m^\infty$	Безразм.	Фоновая составляющая поляризуемости единицы объема металлической частицы, содержащая вклад межзонных переходов (см. формулу (3.4)).
$\tilde{f}_{pl}$	Безразм.	Эффективная сила осциллятора дипольного плазмонного резонанса в металлическом ядре без внешней оболочки (3.5). Входит в формулу (3.4) для поляризуемости единицы объема ядра.
$\check{f}_{pl}$	Безразм.	Эффективная сила осциллятора дипольного плазмонного резонанса в металлическом ядре, покрытом пассивной оболочкой с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_d$ (см. формулы (3.52) и (3.70)).
$\tilde{f}_n$	Безразм.	Эффективная сила осциллятора одного из $N$ контуров Лоренца ( $n = 1, \dots, N$ ) в формуле (3.67). Описывает частотно-зависимый вклад межзонных переходов в поляризуемость непокрытой металлической частицы.

Символ	Ед. изм.	Расшифровка
$\check{f}_n$	Безразм.	Эффективная сила осциллятора одного из $N$ контуров Лоренца ( $n = 1, \dots, N$ ) в формуле (3.70). Описывает частотно-зависимый вклад межзонных переходов в поляризуемость двухслойной частицы, состоящей из металлического ядра и внешней пассивной оболочки с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_d$ .
$\omega_p$	$c^{-1}$	Плазменная частота свободных электронов в металле (1.8).
$\omega_{pl}$	$c^{-1}$	Частота дипольного плазмонного резонанса в металлическом ядре без внешней оболочки (см. формулы (3.4) и (3.67)).
$\check{\omega}_{pl}$	$c^{-1}$	Частота дипольного плазмонного резонанса в двухслойной частице, состоящей из металлического ядра и внешней пассивной оболочки с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_d$ (см. формулы (3.51) и (3.70)).
$\zeta_n$	$c^{-1}$	Центральная частота одного из $N$ контуров Лоренца ( $n = 1, \dots, N$ ) в формуле (3.67). Описывает частотно-зависимый вклад межзонных переходов в поляризуемость непокрытой металлической частицы.
$\check{\zeta}_n$	$c^{-1}$	Центральная частота одного из $N$ контуров Лоренца ( $n = 1, \dots, N$ ) в формуле (3.70). Описывает частотно-зависимый вклад межзонных переходов в поляризуемость двухслойной частицы, состоящей из металлического ядра и внешней пассивной оболочки с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_d$ .
$\gamma_e$	$c^{-1}$	Коэффициент затухания свободных электронов в металле. Входит в формулу Друде (см. (1.8) и (1.9)).
$\gamma_{pl}$	$c^{-1}$	Полная ширина по полувысоте плазмонного резонанса непокрытого металлического ядра (см. формулу (3.4)).
$\check{\gamma}_{pl}$	$c^{-1}$	Полная ширина по полувысоте плазмонного резонанса двухслойной частицы, состоящей из металлического ядра и внешней пассивной оболочки с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_d$ (см. формулу (3.70)).
$\delta_n$	$c^{-1}$	Полная ширина по полувысоте одного из $N$ контуров Лоренца ( $n = 1, \dots, N$ ) в формуле (3.67). Описывает частотно-зависимый вклад межзонных переходов в поляризуемость непокрытой металлической частицы.

Символ	Ед. изм.	Расшифровка
$\check{\delta}_n$	$c^{-1}$	Полная ширина по полувысоте одного из $N$ контуров Лоренца ( $n = 1, \dots, N$ ) в формуле (3.70). Описывает частотно-зависимый вклад межзонных переходов в поляризуемость двухслойной частицы, состоящей из металлического ядра и внешней пассивной оболочки с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_d$ .

Таблица П.2 — список обозначений для параметров экситонной подсистемы двухслойной наносферы металл/J-агрегат.

Символ	Ед. изм.	Расшифровка
$\varepsilon_J(\omega)$	Безразм.	Локальная диэлектрическая проницаемость J-агрегата (3.3).
$\varepsilon_J^\infty$	Безразм.	Фоновая частотно-независимая составляющая диэлектрической проницаемости J-агрегата (см. формулу (3.3)).
$\tilde{\alpha}_J(\omega)$	Безразм.	Поляризуемость единицы объема J-агрегата (3.7).
$\tilde{\alpha}_J^\infty$	Безразм.	Фоновая частотно-независимая составляющая поляризуемости единицы объема J-агрегата (3.8).
$\alpha_{sh}(\omega)$	$см^3$	Поляризуемость J-агрегатной оболочки, заполненной внутри и снаружи веществом окружающей среды (3.13).
$\tilde{\alpha}_{sh}(\omega)$	Безразм.	Поляризуемость единицы объема J-агрегатной оболочки, заполненной внутри и снаружи веществом окружающей среды (3.13).
$\tilde{\alpha}_{sh}^\infty$	Безразм.	Фоновая частотно-независимая составляющая поляризуемости единицы объема J-агрегатной оболочки, заполненной внутри и снаружи веществом окружающей среды (см. формулы (3.17) и (3.18)).
$\tilde{\alpha}_{ex}^+, \tilde{\alpha}_{ex}^-$	Безразм.	Резонансные составляющие поляризуемости единицы объема J-агрегатной оболочки, заполненной внутри и снаружи веществом окружающей среды, связанные с возбуждением в ней верхней (+) и нижней (−) экситонных мод (см. формулы (3.17) и (3.18)).
$f_J$	Безразм.	Эффективная сила осциллятора перехода в J-полосе красителя. Входит в формулу (3.3) для диэлектрической проницаемости J-агрегатного материала.
$\tilde{f}_J \equiv f'_J$	Безразм.	Перенормированная эффективная сила осциллятора перехода в J-полосе красителя (3.12). Входит в формулу (3.7) для поляризуемости единицы объема J-агрегатного материала.

Символ	Ед. изм.	Расшифровка
$\tilde{f}_{\text{ex}}^+, \tilde{f}_{\text{ex}}^-$	Безразм.	Эффективные силы осцилляторов верхней (+) и нижней (-) мод экситонной оболочки, заполненной веществом окружающей среды (3.20). Входят в формулу (3.18) для резонансных составляющих ( $\tilde{\alpha}_{\text{ex}}^+$ или $\tilde{\alpha}_{\text{ex}}^-$ ) поляризуемости единицы объема оболочки, $\tilde{\alpha}_{\text{sh}}$ .
$\check{f}_{\text{ex}}^+, \check{f}_{\text{ex}}^-$	Безразм.	Эффективные силы осцилляторов верхней (+) и нижней (-) мод экситонной оболочки, окружающей пассивное ядро с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_d$ (см. формулу (3.54)).
$\omega_J$	$\text{с}^{-1}$	Центральная частота J-полосы красителя. Входит в формулу (3.3) для диэлектрической проницаемости J-агрегата.
$\omega'_J$	$\text{с}^{-1}$	Перенормированная частота экситонного перехода в J-полосе красителя (3.12). Входит в формулу (3.7) для поляризуемости единицы объема J-агрегатного материала.
$\omega_{\text{ex}}^+, \omega_{\text{ex}}^-$	$\text{с}^{-1}$	Собственные частоты верхней (+) и нижней (-) мод экситонной оболочки, заполненной веществом окружающей среды (3.19). Входят в формулу (3.18) для резонансных составляющих ( $\tilde{\alpha}_{\text{ex}}^+$ или $\tilde{\alpha}_{\text{ex}}^-$ ) поляризуемости единицы объема оболочки, $\tilde{\alpha}_{\text{sh}}$ .
$\check{\omega}_{\text{ex}}^+, \check{\omega}_{\text{ex}}^-$	$\text{с}^{-1}$	Собственные частоты верхней (+) и нижней (-) мод экситонной оболочки, окружающей пассивное ядро с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_d$ (см. формулу (3.53)).
$\gamma_J$	$\text{с}^{-1}$	Полная ширина по полувысоте J-полосы красителя (3.3).
$\gamma_{\text{ex}}$	$\text{с}^{-1}$	Полная ширина по полувысоте спектральных пиков экситонных мод J-агрегатной оболочки (см. формулу (3.18)).