

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет радіоелектроніки і телекомунікацій  
(повне найменування інституту, факультету)

Кафедра мікро- та наноелектроніки  
(повне найменування кафедри)

**Пояснювальна записка**

до магістерської роботи

магістр  
(ступінь вищої освіти)

на тему Радіаційна ефективність металевих наночастинок, вкритих шаром молекул ціанінових барвників

Виконав: студент(ка) ІІ курсу, групи РТз-411м

Спеціальності

152 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)

Якість, стандартизація та сертифікація

\_\_\_\_\_ Скрипник А.П.

(прізвище та ініціали)

Керівник \_\_\_\_\_

Коротун А.В.

(прізвище та ініціали)

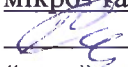
Рецензент \_\_\_\_\_

Сніжной В.Л.

(прізвище та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний університет «Запорізька політехніка»  
(повне найменування закладу вищої освіти)

Інститут, факультет Радіоелектроніки та телекомунікації  
Кафедра Мікро та наноелектроніки  
Ступінь вищої освіти магістр  
Спеціальність 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка»  
(код і найменування)  
Освітня програма (спеціалізація) «Якість, стандартизація та сертифікація»  
(назва освітньої програми (спеціалізації))

**ЗАТВЕРДЖУЮ**  
Завідувач кафедри  
мікро- та наноелектроніки  
 Геннадій ШХНЮЙ  
«   »     2022 року

**ЗАВДАННЯ**  
НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТА

Скрипнику Андрію Петровичу  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Радіаційна ефективність металевих наночастинок, вкритих шаром молекул ціанінових барвників  
керівник проекту (роботи) Коротун Андрій Віталійович, доцент, канд. фіз.-мат. наук

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затвержені наказом закладу вищої освіти від «21» листопада 2022 року №394

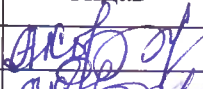
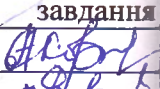
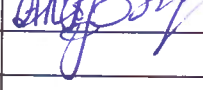

2. Строк подання студентом проекту (роботи) 09 грудня 2022 року

3. Вихідні дані до проекту (роботи) сферичні композитні наночастинок морфології «метал – J-агрегат» та їх параметри

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) одержання та оптичні властивості гібридних наночастинок; розрахунки частотних залежностей спектральних характеристик частинок «метал – J-агрегат».

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

## 6. Консультанти розділів проєкту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
1-2	Коротун А.В., доцент каф. МіНЕ		
Нормо-контроль	Коротун А.В., доцент, канд. фіз.-мат.наук		

7. Дата видачі завдання « 24 » жовтня 2022 року.

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проєкту (роботи)	Строк виконання етапів проєкту (роботи)	Примітка
1	Збір і аналіз інформації про гібридні метал-органічні наночастинки та їх оптичні властивості	30.09. – 11.10.	виконано
2	Систематизація літературних даних	12.10. – 18.10	виконано
3	Складання і затвердження наукового завдання	19.10. – 20.10.	виконано
4	Формування та уточнення наукового завдання	21.10. – 22.10.	виконано
5	Одержання розмірних залежностей радіаційної ефективності та перерізів поглинання і розсіювання	23.10. – 31.10.	виконано
6	Складання процедури розрахунку	01.11. – 11.11.	виконано
7	Одержання чисельних результатів та їх аналіз	12.11. – 21.11.	виконано
8	Оформлення графічної частини	22.11. – 24.11.	виконано
9	Оформлення ПЗ	25.11. – 30.11.	виконано

Студент(ка)



(підпис)

**Андрій СКРИПНИК**

(прізвище та ініціали)

Керівник проєкту (роботи)



(підпис)

**Андрій КОРОТУН**

(прізвище та ініціали)

## АНОТАЦІЯ

ПЗ: 57 с., 16 рис., 3 табл., 37 джерел.

**Мета роботи:** дослідження частотних залежностей спектральних характеристик двошарових гібридних сферичних наночастинок.

**Об'єкт та предмет дослідження:** об'єктом дослідження виступають двошарові сферичні наночастинок складу металеве ядро – оболонка ціанінового барвника; предметом дослідження є спектральні характеристики таких наночастинок.

**Методи дослідження:** розрахунково-аналітичний.

**Результати:** результатом дослідження є аналітичні вирази для поляризованості, перерізів поглинання і розсіювання та радіаційної ефективності композитних наночастинок метал/І-агрегат.

**Рекомендації щодо впровадження:** робота носить фундаментальний характер, проте деякі її результати можуть бути використані при створенні нових нанофотонних пристроїв.

**Практична цінність:** розроблено практичні рекомендації щодо матеріалів і розмірів гібридних наночастинок з максимальною радіаційною ефективністю.

ЦІАНІНОВІ БАРВНИКИ, ПОЛЯРИЗОВАНІСТЬ, ЧАСТОТА ПЛАЗМОН-ЕКСИТОННОГО РЕЗОНАНСУ, ГІБРИДНІ ДВОШАРОВІ НАНОЧАСТИНКИ, ЕФЕКТИВНА ШВИДКІСТЬ РЕЛАКСАЦІЇ, РАДІАЦІЙНА ЕФЕКТИВНІСТЬ

## ЗМІСТ

Вступ	6
1 Оптичні властивості гібридних наноструктур	10
1.1 Теоретичні методи розрахунку оптичних властивостей багат шарових наночастинок	10
1.1.1 Аналітичні методи	10
1.1.2 Чисельні методи	17
1.2 Експериментальні дослідження в галузі гібридних наноструктур та наноматеріалів	24
1.2.1 Синтез та структура металоорганічних наночастинок сферичної та витягнутої форми	24
1.2.2 Методи вивчення структури, форми і розмірів частинок	28
1.2.3 Дослідження спектрів поглинання, люмінесценції та розсіювання світла наночастинками	29
1.3 Гібридні металоорганічні наносистеми та металеві наноболонки	31
1.3.1 Властивості металевих наночастинок. Локалізовані поверхневі плаزمони	31
1.3.2 Металеві наноболонки з діелектричним ядром	32
1.3.3 Молекулярні J -агрегати ціанінових барвників	33
1.3.4 Металоорганічні наносистеми різної форми та розмірів	37
2 Спектральні характеристики сферичних наночастинок, вкритих шаром J-агрегату	39
2.1 Основні співвідношення	39
2.2 Результати розрахунків та їх обговорення	42
Висновки	53
Перелік посилань	54

## ВСТУП

В теперішній час у провідних наукових і технологічних центрах інтенсивно проводяться фундаментальні та прикладні дослідження оптичних властивостей гібридних наночастинок та різноманітних структур нанометрового масштабу, а також ефектів їх взаємодії зі світловими полями [1]. Інтерес до вивчення таких наночастинок і наноструктур пов'язаний як з фундаментальними роботами в області нанофотоніки і наноплазмоніки, так і з тим, що створені на їх основі наноматеріали активно використовуються в дослідженнях і розробках фотонних, оптоелектронних і світловипромінювальних пристроїв майбутнього покоління. Зокрема, ведуться дослідження та розробки в галузі напівпровідникових та органічних світловипромінювальних діодів, польових транзисторів, фотовольтаїчних елементів, оптичних перемикачів та елементів пам'яті. Значна увага приділяється роботам зі створення елементної бази нанофотонних інтегральних схем, нанолазерів та інших пристроїв, що працюють на основі ефектів субхвильової оптики, квантоворозмірних, нелінійно-оптичних і плазмонно-індукованих явищ [1,2].

Проведення досліджень у галузі оптики та спектроскопії різних структур нанометрового масштабу та розробок зі створення фотонних, оптоелектронних та світловипромінювальних пристроїв на основі композитних наноматеріалів є одним з найбільш актуальних напрямків у галузі індустрії наносистем. Так, наприклад, розробка нових фізичних принципів функціонування та створення енергоефективних і швидкодіючих нанофотонних пристроїв необхідна для їх застосування в галузях інформаційних технологій, телекомунікацій, науково-дослідного приладобудування та інших високотехнологічних галузях промисловості. Передача та обробка сигналів у таких пристроях здійснюється шляхом перенесення світлової енергії між наночастинками (квантовими точками), локалізованими на масштабах нанометрових світловими полями. Пристрої ,

засновані на такому оптичному способі передачі сигналів, мають істотні переваги перед звичайними електронними пристроями в швидкодії, енергоефективності і можливості більш щільного розміщення логічних елементів.

З іншого боку актуальною є проблема створення енергоефективних та енергозберігаючих джерел світла. Планується, що ця проблема вирішуватиметься в першу чергу з використанням нових матеріалів та пристроїв. В даний час світлодіоди стали серйозними конкурентами ламп розжарювання та розрядних ламп. При цьому поряд з джерелами світла на неорганічних (напівпровідникових) світловипромінювальних діодах інтенсивно проводяться дослідження, розробки та впровадження у виробництво органічних світловипромінювальних діодів. Вони працюють на основі спеціально розроблених фосфоресцентних органічних матеріалів. В останні кілька років помітно активізувалися роботи з досліджень і розробок світловипромінюючих діодів, в яких роль активного випромінюючого елемента виконують наночастинки, у тому числі напівпровідникові квантові колоїдні точки і нанокристали кремнію. Обговорюються також можливості використання у світлодіодах та фотовольтаїчних елементах різних композитних наночастинок, створених на металевій основі [3,4].

Тому поряд з розробкою нових фізичних принципів функціонування фотонних, оптоелектронних і світловипромінювальних пристроїв багато актуальних проблем і завдань нанофотоніки в даний час тісно пов'язані з вивченням і моделюванням оптичних властивостей різноманітних гібридних наноструктур метал/діелектрик і метал/напівпровідник і створених наноматеріалів. Особлива увага приділяється розрахункам та дослідженню оптичних властивостей наносистем, що складаються з металевих та напівпровідникових наночастинок та складних молекулярних комплексів, у тому числі впорядкованих молекулярних J-агрегатів барвників [5]. Молекулярні J-агрегати – це нанокластери нековалентно пов'язаних молекул ціанінових барвників, в яких завдяки трансляційному порядку електронні

збудження окремих молекул узагальнюються, утворюючи ексітони Френкеля. Композитні двохшарові металоорганічні наночастинки ядро-оболонка "core – shell" з металічним ядром та зовнішньою J-агрегатною оболонкою та тришарові наноструктури діелектрик/метал/J-агрегат і напівпровідник/метал/J-агрегат різної форми і розмірів мають унікальні оптичні властивості. Ці властивості значно відрізняються як від властивостей чисто металевої підсистеми, так і від властивостей окремих молекул або молекулярних J-агрегатів. У гібридних металоорганічних системах дещо іншого типу раніше спостерігалися такі ефекти як гігантське комбінаційне розсіяння, зміна швидкості спонтанного радіаційного розпаду, аномально високий квантовий вихід флуоресценції молекул і фотоіндуковані хімічні реакції поблизу металевої поверхні або металевих частинок, резонанси та інші явища.

Завдяки їх унікальним оптичним властивостям є досить вагомими підстави розглядати металоорганічні наночастинки та металоорганічні нанооболонки як перспективні об'єкти нанофотоніки та молекулярної оптоелектроніки. У цьому контексті додатково слід зазначити, що перспективність застосування композитних наноструктур на основі J-агрегатів ціанінових барвників в оптоелектроніці вже була нещодавно експериментально продемонстрована на прикладі системи колоїдна квантова точка/J-агрегат. Було показано, що подібні структури можуть бути успішно використані для розробки фотодетекторів, для ефективного збирання та перетворення світлової енергії, а також для багаторазового збільшення ефективності флуоресценції. Такого роду гібридні металоорганічні наноструктури можуть виявитися перспективними і для здійснення ефективної когерентної передачі близькопольової взаємодії в нанофотонному пристрої, а також для здійснення ефективного поглинання випромінювання видимого та ближнього інфрачервоного випромінювання з метою застосування подібних наноструктур для розробки фотовольтаїчних елементів. При цьому особлива увага приділяється дослідженню резонансних



ефектів взаємодії в них френкелевських екситонів з дипольними та мультипольними локалізованими плазмонами. Це коло питань представляє особливий інтерес для сучасної наноплазмоніки у зв'язку з інтенсивно проведеними в останні роки роботами фундаментального і прикладного характеру з вивчення плазмон-екситонного зв'язку в наносистемах різного складу та геометрії.

Актуальність цього питання визначається тим, що донедавна ефекти взаємодії френкелівських екситонів з поверхневими плазмонами досліджувалися в основному в гібридних металоорганічних наноструктурах з планарною геометрією (наприклад, у тонких металевих плівках, покритих молекулярними J-агрегатами). Електромагнітний зв'язок екситонів Френкеля здійснюється з плазмонами, що розповсюджуються вздовж плоскої поверхні розділу метал/діелектрик або метал/напівпровідник. Проте, в ряді статей була продемонстрована J-агрегація ціанінового барвника на сферичній поверхні наночастинок благородного металу у водному розчині, що створює нову можливість вивчати ефекти когерентного зв'язку молекулярних екситонів з локалізованими плазмонами.

# 1 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ НАНОСТРУКТУР

## 1.1 Теоретичні методи розрахунку оптичних властивостей багат шарових наночастинок

### 1.1.1 Аналітичні методи

Задача про розсіювання та поглинання світла однорідними частинками сферичної форми може бути зведена до відомої задачі про дифракцію плоскої хвилі на кулі [6]. Для розв'язання цієї задачі електромагнітне поле падаючої та розсіяної хвиль, а також поле всередині частинки розкладається за сферичними хвильовими функціями. Умова узгодження полів на межі цієї частинки дає систему лінійних рівнянь щодо відповідних коефіцієнтів розкладання. Переріз екстинкції та розсіювання світла (а отже і фотопоглинання) можуть бути досить просто обчислені за коефіцієнтами розкладання електромагнітного поля розсіяної хвилі за сферичними хвильовими функціями:

$$\sigma_{abs} = \frac{\pi}{2k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ (2n+1) \left( 2 - |2a_n - 1|^2 - |2b_n - 1|^2 \right) \right], \quad (1.1)$$

$$\sigma_{scat} = \frac{2\pi}{k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ (2n+1) \left( |a_n|^2 + |b_n|^2 \right) \right], \quad (1.2)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k_h^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\}. \quad (1.3)$$

Тут  $a_n$  і  $b_n$  – коефіцієнти розкладання поперечно-електричних ( ТЕ ) і поперечно-магнітних ( ТМ ) мод розсіяної хвилі, відповідно;  $n$  – порядок мультиполя;  $k_h = \omega\sqrt{\epsilon_h}/c$  – модуль хвильового вектора світла в навколишньому середовищі. Конкретний вид та величини коефіцієнтів розкладання  $a_n$  і  $b_n$  у формулах (1.1) – (1.3) визначаються специфікою задачі і

залежить від геометричних параметрів частинки та значень діелектричної проникності матеріалу, з якого вона зроблена, та діелектричної проникності навколишнього середовища [6]:

$$a_n = \frac{u_n(k_h r)u'_n(kr) - \sqrt{\frac{\epsilon_h}{\epsilon}}u'_n(k_h r)u_n(kr)}{w_n(k_h r)u'_n(kr) - \sqrt{\frac{\epsilon_h}{\epsilon}}w'_n(k_h r)u_n(kr)} \quad (1.4)$$

$$b_n = \frac{\sqrt{\frac{\epsilon_h}{\epsilon}}u_n(k_h r)u'_n(kr) - u'_n(k_h r)u_n(kr)}{\sqrt{\frac{\epsilon_h}{\epsilon}}w_n(k_h r)u'_n(kr) - w'_n(k_h r)u_n(kr)} \quad (1.5)$$

Тут  $u_n(z) = zj_n(z)$ ,  $w_n(z) = zh_n^{(1)}(z)$ ,  $k = \omega\sqrt{\epsilon}/c$  – модуль хвильового вектора всередині частинки,  $r$  – її радіус (тут і далі магнітна проникність усіх середовищ приймається рівною  $\mu = 1$ ).

Для гібридних наночастинок з металевим ядром, розмір яких перевищує ферміївську довжину хвилі електрона в металі  $\lambda_F \sim 1$  нм, надійний кількісний опис спектрів поглинання і розсіювання світла може бути зроблений в рамках класичної електродинаміки суцільних середовищ. При використанні локальних діелектричних функцій матеріалів, що утворюють частинку, точний розв'язок задачі про поглинання і розсіювання світла представляє собою узагальнення стандартної теорії Мі для однорідної сфери на випадок багат шарових частинок сферичної форми, і його можна отримати з використанням відповідних граничних умов. Такий підхід був розроблений у низці робіт. Спочатку в [7, 8] стандартну теорію Мі було поширено на випадок частинок з одним додатковим зовнішнім шаром. Узагальнення на довільне число шарів було виконано в [9] з використанням матричного

формалізму і в [10] на основі рекурентних співвідношень для коефіцієнтів розсіювання світла багатошаровою сферичною частинкою.

Процеси поглинання та розсіювання частинками циліндричної та сфероїдальної форми можуть бути описані за аналогією. Поля в кожній області розкладаються, відповідно, за циліндричними (функціях Бесселя, Неймана і Ганкеля) [6] і сфероїдальними хвильовими функціями [11]. Через відмінність симетрії задач від сферичної стають важливими поляризація та напрямок падіння вхідного випромінювання.

Так, наприклад, коефіцієнти розкладання розсіяної електромагнітної хвилі у разі задачі з однорідним циліндром за умови, що падаюче світло поляризоване в площині падіння (утвореної хвильовим вектором і віссю циліндра), можуть бути представлені у вигляді:

$$a_{n\parallel} = \frac{C_n V_n - B_n D_n}{W_n V_n + i D_n^2}, \quad b_{n\parallel} = \frac{W_n B_n + i D_n C_n}{W_n V_n + i D_n^2}, \quad (1.6)$$

$$D_n = n \cos \zeta \eta J_n(\eta) H_n^{(1)}(\xi) \left( \frac{\xi^2}{\eta^2} - 1 \right),$$

$$B_n = \xi \left[ m^2 \xi J_n'(\eta) J_n(\xi) - \eta J_n(\eta) J_n'(\xi) \right],$$

$$C_n = n \cos \zeta \eta J_n(\eta) J_n(\xi) \left( \frac{\xi^2}{\eta^2} - 1 \right),$$

$$V_n = \xi \left[ m^2 \xi J_n'(\eta) H_n^{(1)}(\xi) - \eta J_n(\eta) H_n^{(1)'}(\xi) \right],$$

$$W_n = i \xi \left[ \eta J_n(\eta) H_n^{(1)'}(\xi) - \xi J_n'(\eta) H_n^{(1)}(\xi) \right],$$

Тут  $\xi$  – кут, додатній до кута між хвильовим вектором і віссю OZ , спрямованої вздовж осі циліндра;  $\xi = k_h r \sin \zeta$ ,  $\eta = k_h r \sqrt{m^2 - \cos^2 \zeta}$ ;  $m = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_h}}$ ;  $r$  – радіус циліндра.

Фактори ефективності розсіювання та екстинкції (відношення перерізу процесу до видимої площі циліндра) у цьому випадку обчислюються за формулами:

Фактор ефективності фотопоглинання можна обчислити простим відніманням (1.7) з (1.8). Якщо ж падаюче світло поляризоване перпендикулярно площині падіння, то відповідні коефіцієнти розкладання можна записати в такому вигляді:

$$Q_{scat,\parallel} = \frac{2}{k_h r} \left[ |b_{0\parallel}|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (|b_{n\parallel}|^2 + |a_{n\parallel}|^2) \right] \quad (1.7)$$

$$Q_{ext,\parallel} = \frac{2}{k_h r} \operatorname{Re} \left\{ b_{0\parallel} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} b_{n\parallel} \right\} \quad (1.8)$$

$$a_{n\perp} = -\frac{A_n V_n - i C_n D_n}{W_n V_n + i D_n^2}, \quad b_{n\perp} = -i \frac{C_n W_n + A_n D_n}{W_n V_n + i D_n^2} \quad (1.9)$$

$$A_n = i \xi \left[ \xi J'_n(\eta) J_n(\xi) - \eta J_n(\eta) J'_n(\xi) \right]$$

Коефіцієнти  $C_n$ ,  $D_n$ ,  $V_n$ ,  $W_n$ , що входять до (1.9), визначені в (1.6).

Фактори ефективності розсіювання та екстинкції при цьому випадку обчислюються за формулами:

$$Q_{scat,\perp} = \frac{2}{k_h r} \left[ |a_{0\perp}|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (|a_{n\perp}|^2 + |b_{n\perp}|^2) \right] \quad (1.10)$$

$$Q_{ext,\perp} = \frac{2}{k_h r} \operatorname{Re} \left\{ a_{0\perp} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} a_{n\perp} \right\} \quad (1.11)$$

Для обчислення фактора ефективності у разі неполяризованого світла потрібно взяти середнє арифметичне від відповідних факторів ефективності для ортогональних поляризацій:

$$Q_{scat} = \frac{1}{2} (Q_{scat,\parallel} + Q_{scat,\perp}), \quad Q_{ext} = \frac{1}{2} (Q_{ext,\parallel} + Q_{ext,\perp}) \quad (1.12)$$

Задача про розсіювання та поглинання електромагнітних хвиль сфероїдальними частинками додатково ділиться ще на два принципово різні випадки: (1) витягнутий сфероїд (утворений обертанням відповідного еліпса навколо великої осі) і (2) сплюснутий сфероїд (утворений обертанням відповідного еліпса навколо малої осі). Фактори ефективності різних процесів в обох випадках представляються у вигляді дуже громіздких виразів, які були знайдені в [11]. Однак, у разі малих наночастинок для опису процесу екстинкції електромагнітного випромінювання можна використовувати дипольне наближення. Розглянемо двошаровий конфокальний сфероїд, з великою піввіссю  $a$  і малою піввіссю  $b$ . Відповідні розміри ядра –  $l$  та  $s$  (рис. 1.1).

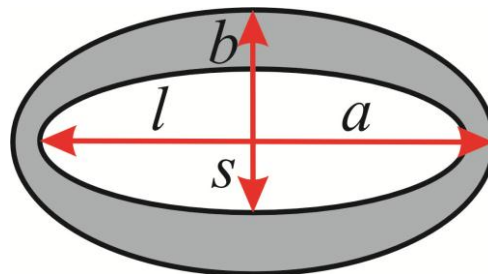


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення конфокальної сфероїдальної частинки

Геометричні параметри ядра та оболонки можна зв'язати так:

$$l = a[1 - d^2]^{1/2} \quad (1.13)$$

$$s = a[(b/a)^2 - d^2]^{1/2} \equiv [\gamma^2 - d^2]^{1/2} \quad (1.14)$$

де  $d$  може приймати значення від 0 до  $\gamma$ ,  $\gamma = b/a$ . Діелектричні константи ядра, оболонки щодо навколишнього середовища рівні  $\epsilon_1$  та  $\epsilon_2$  відповідно.

Для геометричних параметрів малих порівняно з довжиною хвилі падаючого випромінювання ( $a, b \ll \lambda_0$ ) процес розсіювання світло може бути представлений, як випромінювання диполя, розташованого в центрі сфероїда, з дипольним моментом

$$p' = \alpha'_{\parallel} E'_{0z} z' + \alpha'_{\perp} (E'_{0x} x' + E'_{0y} y') \quad (1.15)$$

де  $x'$ ,  $y'$ , та  $z'$  – одиничні вектори вздовж виділених напрямків сфероїду ( $z'$  спрямована вздовж осі симетрії сфероїда.  $E'_{0x}$ ,  $E'_{0y}$  та  $E'_{0z}$  – компоненти падаючого поля.  $\alpha'_{\parallel}$  і  $\alpha'_{\perp}$  – можуть бути представлені у вигляді [12]:

$$\alpha'_{\perp, \parallel} = -\frac{2}{3} \frac{R_{\perp, \parallel} a^3 - \epsilon_2 S_{\perp, \parallel} a^3}{\epsilon_2 (S_{\perp, \parallel} a^3)(B_{\perp, \parallel} a^3) - (B_{\perp, \parallel} a^3)(B_{\perp, \parallel} a^3) + 2(R_{\perp, \parallel} a^3)/\gamma^2} a^3 \quad (1.16)$$

де

$$R_{\perp, \parallel} a^3 = B_{\perp, \parallel} a^3 - A_{\perp, \parallel} a^3 - \frac{\epsilon^2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \frac{2}{(1 - d^2)^{1/2} (\gamma^2 - d^2)},$$

$$S_{\perp\parallel}a^3 = R_{\perp\parallel}a^3 - \frac{2}{\gamma^2} \quad (1.17)$$

Коефіцієнти  $A_{\perp\parallel}$  і  $B_{\perp\parallel}$ , обчислюються за різними формулами залежно від того, чи є сфероїд витягнутим або сплюснутим. У разі витягнутого сфероїду:

$$B_{\parallel}a^3 = \frac{2}{1-\gamma^2} \left[ \frac{1}{2(1-\gamma^2)} \ln \frac{1+(1-\gamma^2)^{1/2}}{1-(1-\gamma^2)^{1/2}} - 1 \right],$$

$$A_{\parallel}a^3 = \frac{2}{(1-\gamma^2)^{3/2}} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{1+\left(\frac{1-\gamma^2}{1-d^2}\right)^{1/2}}{1-\left(\frac{1-\gamma^2}{1-d^2}\right)^{1/2}} - \left(\frac{1-\gamma^2}{1-d^2}\right)^{1/2} \right],$$

$$B_{\perp}a^3 = \frac{1}{\gamma^2} - \frac{1}{(1-\gamma^2)^{3/2}} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{1+(1-\gamma^2)^{1/2}}{1-(1-\gamma^2)^{1/2}} - 1 - (1-\gamma^2)^{1/2} \right],$$

$$A_{\perp}a^3 = \frac{1}{(\gamma^2-d^2)(1-d^2)^{1/2}} - \frac{1}{(1-\gamma^2)^{3/2}} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{1+\left(\frac{1-\gamma^2}{1-d^2}\right)^{1/2}}{1-\left(\frac{1-\gamma^2}{1-d^2}\right)^{1/2}} - \left(\frac{1-\gamma^2}{1-d^2}\right)^{1/2} \right]. \quad (1.18)$$

Якщо ж сфероїд є сплюсненим, то:

$$B_{\parallel}a^3 = \frac{2}{\gamma^2-1} - \frac{2}{(\gamma^2-1)^{3/2}} \sin^{-1} \frac{(\gamma^2-1)^{1/2}}{\gamma},$$

$$A_{\parallel}a^3 = \frac{2}{(\gamma^2-1)(1-d^2)^{1/2}} - \frac{2}{(\gamma^2-1)^{3/2}} \sin^{-1} \frac{(\gamma^2-1)^{1/2}}{(\gamma^2-d^2)^{1/2}},$$



$$B_{\perp} a^3 = \frac{1}{\gamma^2} - \frac{1}{\gamma^2 - 1} + \frac{1}{(\gamma^2 - 1)^{3/2}} \sin^{-1} \frac{(\gamma^2 - 1)^{1/2}}{\gamma},$$

$$A_{\perp} a^3 = \frac{1}{(\gamma^2 - d^2) \sqrt{1 - d^2}} - \frac{1}{(\gamma^2 - 1) \sqrt{1 - d^2}} + \frac{1}{(\gamma^2 - 1)^{3/2}} \arcsin \frac{\sqrt{\gamma^2 - 1}}{\sqrt{\gamma^2 - d^2}}. \quad (1.19)$$

За допомогою виразів для  $\alpha'_{\perp\parallel}$  з оптичної теореми можна обчислити перерізи екстинкції сфероїду:

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi}{3} k_0 \Im m [\alpha'_{\parallel} + 2\alpha'_{\perp}] \quad (1.20)$$

### 1.1.2 Чисельні методи

На сьогоднішній день існує чимало чисельних методів розв'язання рівнянь Максвелла в присутності різних наноструктур, за допомогою яких можна визначити спектральні властивості цих систем. Як приклад можна навести: DDA – наближення дискретних диполів (discrete dipole approximation); ММР – метод множинних мультиполів (multiple multipole method); FDTD – метод кінцевих різниць у часовій області (finite difference time domain method).

При використанні наближення дискретних полів (DDA) [13] досліджуваний об'єкт представляють у вигляді кубічних ґраток з великої кількості точок, що поляризуються. При цьому не обов'язково, щоб вузли були зайняті диполем. Таким чином, за допомогою цього методу можна приблизно описувати системи довільної форми і складу. Передбачається, що кожен елемент має тільки дипольну поляризованість (поляризованості більш високих порядків дорівнюють нулю), явні вирази для якої підбираються таким чином [13], щоб точно описати діелектричні властивості досліджуваної системи. Внаслідок впливу на кожен елемент поля, що є сумою падаючого

поля і полів від інших диполів (вони передбачаються монохроматичними), виникає дипольний момент. Шляхом знаходження всіх дипольних моментів далі визначають різні оптичні властивості системи, у тому числі перерізи екстинкції та поглинання. Цей метод є наближеним, але для металевих нанооб'єктів похибка щодо точного результату зазвичай не перевищує 10 %.

Для дослідження спектральних характеристик систем із кусково-однорідними та ізотропними оптичними властивостями часто застосовується метод множинних мультиполів (ММР) [14]. Для таких об'єктів область, в якій обчислюються поля, можна розбити на підобласті з постійними значеннями  $\epsilon$  та  $\mu$ . У будь-якій з цих підобластей різниця між узагальненими потенціалами істинного і зовнішнього збуджуючого поля розкладається за базисними функціями (в основному за векторними сферичними гармоніками). Для визначення коефіцієнтів розкладання використовуються граничні умови на поверхнях поділу. Слід звернути увагу на те, що в методі ММР дискретизується лише межа (поля в підобластях є аналітичними розв'язками), що зменшує обчислювальні витрати. Спектральні характеристики досліджуваних об'єктів знаходяться шляхом розв'язання задачі для кількох значень частоти збуджуючого поля.

Згадані чисельні методи спочатку розроблялися на розв'язання задач розсіювання і дуже добре описують поля поблизу меж розділу. Більш універсальним є метод кінцевих різниць у часовій області (FDTD). Він успішно застосовується до вирішення різних проблем у нанооптиці та наноплазмоніці [15]. Метод FDTD дозволяє чисельно розв'язувати задачі електродинаміки з використанням нестандартної дискретизації рівнянь Максвелла в часі та просторі. Він належить до загального класу сіткових методів розв'язання диференціальних рівнянь. Рівняння Максвелла піддаються дискретизації, використовуючи центральну-різницеву апроксимацію за часом та просторовими координатами. Отримані кінцево-різницеві рівняння розв'язуються програмними або апаратними методами в кожний момент часової сітки, причому, як правило, розраховані поля

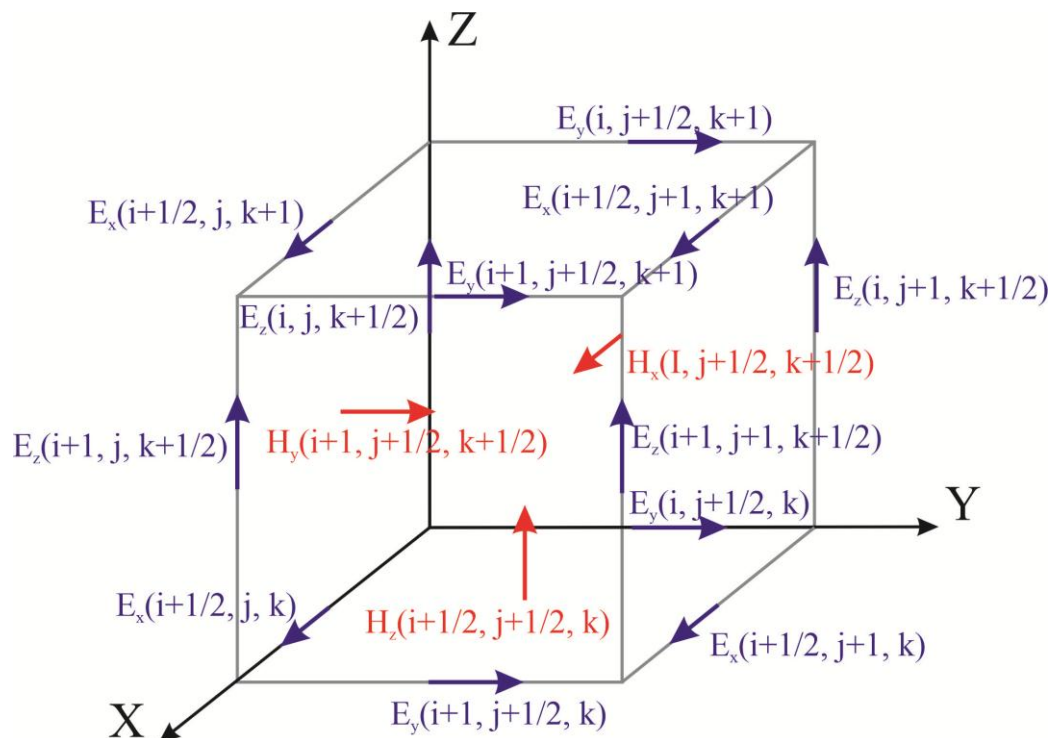
розділені в часі половиною кроку дискретизації. Розрахунок полів у вузлах сітки повторюється до того часу, доки буде отримано розв'язок поставленої задачі у досліджуваному проміжку часу.

У сучасних алгоритмах реалізації методу FDTD використовується явна кінцево-різницева схема другого порядку точності, розроблена Йе [16] для розв'язання рівнянь Максвелла у просторі і часі. Вихідними є рівняння Максвелла у диференційній формі:

$$\begin{cases} \text{rot H}(x, y, z, t) = \frac{\epsilon(x, y, z)}{c} \frac{\partial \mathbf{E}(x, y, z, t)}{\partial t}; \\ \text{rot E}(x, y, z, t) = -\frac{\mu(x, y, z)}{c} \frac{\partial \mathbf{H}(x, y, z, t)}{\partial t}. \end{cases} \quad (1.21)$$

Тут  $\epsilon(x, y, z)$  і  $\mu(x, y, z)$  – діелектрична і магнітна проникності у відповідній точці. Ці функції можуть бути комплексними.

Обидва рівняння (1.21) містять просторові та часові похідні. Для розв'язання системи (1.21) Йе запропонував просторову сітку для кінцево-різницевої апроксимації, фрагмент якої показано на рис. 1.2



## Рисунок 1.2 – Фрагмент сітки Йе

Усі компоненти  $(E_x, E_y, H_z)$  перебувають у різних місцях, тобто. рознесені у просторі. Компоненти вектора  $E$  знаходяться посередині ребер, компоненти  $H$  – в центрах граней. Усі компоненти незалежні друг від друга, тобто. кожній з них можна присвоїти свої унікальні електричні (для  $E$ ) та магнітні (для  $H$ ) параметри. Просторові координати кожного вектора  $x$ ,  $y$  та  $z$  виражаються в номерах комірок  $i$ ,  $j$  і  $k$  відповідно,  $t$  проявляється у кроках  $n$  за часом:

$$x = i\Delta x, \quad y = j\Delta y, \quad z = k\Delta z, \quad t = n\Delta t \quad (1.22)$$

де  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  – розміри просторової комірки, а  $\Delta t$  – крок за часом.

Поля  $E$  та  $H$  обчислюються зі зсувом на півкроку за часом. Позначення, введені Йе, такі:  $E_n$  – значення  $E$  на щойно обчисленому кроці;  $E_{n+1}$  – значення  $E$  на обчислюваному зараз кроці за часом.  $H_{n-1/2}$  – значення  $H$  на щойно обчисленому кроці;  $H_{n+1/2}$  – значення поля на обчислюваному зараз півкроці за часом. З цих позначень випливає, що процедура обчислень починається з  $H_{n+1/2}$ , тому що в момент  $t=0$  ( $n=0$ ) встановлені початкові умови по всьому розрахунковому об'єму: всі значення полів  $E$  та  $H$  дорівнюють нулю. Це найбільш поширений спосіб введення просторової сітки. Можна, навпаки, вважати, що просторова сітка проходить через вектор  $H$ , а процедура розрахунку починається з поля  $E$ .

Застосовуючи кінцево-різницеву апроксимацію, можна перетворити (1.21) на вирази для кроків  $n$  та  $n+1$ . В результаті виходить 6 скалярних кінцево-різницевих рівнянь:

$$\frac{E_z^n(i, j+1, k+1/2) - E_z^n(i, j, k+1/2)}{\Delta y} - \frac{E_y^n(i, j+1/2, k+1) - E_y^n(i, j+1/2, k)}{\Delta z} = -\mu(i, j+1/2, k+1/2) \frac{H_x^{n+1/2}(i, j+1/2, k+1/2) - H_x^{n-1/2}(i, j+1/2, k+1/2)}{c\Delta t} \quad (1.23)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{E_x^n(i+1/2, j, k+1) - E_x^n(i+1/2, j, k)}{\Delta z} - \frac{E_z^n(i+1, j, k+1/2) - E_z^n(i, j, k+1/2)}{\Delta x} = \\
& = -\mu(i+1/2, j, k+1/2) \frac{H_y^{n+1/2}(i+1/2, j, k+1/2) - H_y^{n-1/2}(i+1/2, j, k+1/2)}{c\Delta t} \quad (1.24)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{E_y^n(i+1, j+1/2, k) - E_y^n(i, j+1/2, k)}{\Delta x} - \frac{E_x^n(i+1/2, j+1, k) - E_x^n(i+1/2, j, k)}{\Delta y} = \\
& = -\mu(i+1/2, j+1/2, k) \frac{H_z^{n+1/2}(i+1/2, j+1/2, k) - H_z^{n-1/2}(i+1/2, j+1/2, k)}{c\Delta t} \quad (1.25)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{H_z^{n+1/2}(i+1/2, j+1/2, k) - H_z^{n+1/2}(i+1/2, j-1/2, k)}{\Delta y} - \\
& - \frac{H_y^{n+1/2}(i+1/2, j, k+1/2) - H_y^{n+1/2}(i+1/2, j, k-1/2)}{\Delta z} = \\
& = -\epsilon(i+1/2, j, k) \frac{E_x^{n+1}(i+1/2, j, k) - E_x^n(i+1/2, j, k)}{c\Delta t} \quad (1.26)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{H_x^{n+1/2}(i, j+1/2, k+1/2) - H_x^{n+1/2}(i, j+1/2, k-1/2)}{\Delta z} - \\
& - \frac{H_z^{n+1/2}(i+1/2, j+1/2, k) - H_z^{n+1/2}(i-1/2, j+1/2, k)}{\Delta x} = \\
& = -\epsilon(i, j+1/2, k) \frac{E_y^{n+1}(i, j+1/2, k) - E_y^n(i, j+1/2, k)}{c\Delta t} \quad (1.27)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{H_y^{n+1/2}(i+1/2, j, k+1/2) - H_y^{n+1/2}(i-1/2, j, k+1/2)}{\Delta x} - \\
& - \frac{H_x^{n+1/2}(i, j+1/2, k+1/2) - H_x^{n+1/2}(i, j-1/2, k+1/2)}{\Delta y} = \\
& = -\epsilon(i, j, k+1/2) \frac{E_z^{n+1}(i, j, k+1/2) - E_z^n(i, j, k+1/2)}{c\Delta t} \quad (1.28)
\end{aligned}$$

Значення  $\epsilon$  та  $\mu$  задаються для кожного із векторів комірки (див. (1.23) (1.28)) і можуть бути різними у різних напрямках. Таким чином за потреби можна задати анізотропні властивості матеріалу.

Слід зазначити, що явні кінцево-різницеві схеми вимагають спеціальних умов для сталої роботи. Для методу FDTD це означає, що має виконуватися умова Куранта-Фрідрікса-Леві:

$$\Delta t \leq \frac{1}{v \sqrt{1/\Delta x^2 + 1/\Delta y^2 + 1/\Delta z^2}} \quad (1.29)$$

де  $v = c / \sqrt{\epsilon\mu}$  – максимальна швидкість електромагнітних хвиль у розрахунковому об'ємі.

Отримані в результаті моделювання вектори  $E$  та  $H$  можуть бути піддані додатковій обробці, причому обробка даних може відбуватися паралельно з розрахунком поля в наступний момент часу.

Будь-яка техніка чисельного моделювання має свої сильні та слабкі сторони, так і метод FDTD не є винятком. До переваг методу можна віднести такі:

- FDTD працює в часовій області, і за один етап моделювання можуть бути отримані результати у великому діапазоні частот, наприклад, при використанні широкосмугових імпульсних джерел. Це може бути дуже корисним при розв'язанні задач, в яких невідомі резонансні частоти, або у разі моделювання широкосмугових сигналів.

- Послідовне за часом обчислення полів дозволяє створювати анімовані зображення поширення хвильових процесів у розрахунковому об'ємі. Такі зображення можуть бути дуже корисними для розуміння процесів встановлення поля в області досліджуваної системи і дозволяють переконатися, що модель працює коректно.

- Метод дозволяє задавати оптичні властивості середовища в кожній

точці розрахункового об'єму і може бути легко пристосований для моделювання не тільки широкого спектру металів і діелектриків, а й матеріалів з нелінійними властивостями.

– Метод FDTD повертає відразу значення векторів  $E$  і  $H$ , знання яких необхідно для розв'язання більшості задач, що виникають при вивченні електромагнітної взаємодії, що дуже зручно, тому що проміжне перетворення результатів моделювання стає непотрібним.

Недоліками методу можна вважати низку факторів:

– Весь розрахунковий об'єм повинен бути розбитий на комірки сіткою  $\Delta x$ , величина кроку дискретизації якої по простору повинна бути досить малою в порівнянні з найменшою довжиною хвилі, яка використовується у конкретній задачі. З іншого боку, ця величина визначає деталізацію розподілу матеріалів просторі. Тому може виявитися, що розрахунковий об'єм повинен бути розділений на дуже велику кількість комірок, що означає великі витрати пам'яті та великий час моделювання. Зокрема, виявляється складним моделювати задачі з довгими, тонкими просторовими структурами, наприклад, поля провідників зі струмом.

– При використанні методу FDTD поля обчислюються у кожній точці розрахункового об'єму. Якщо потрібно знайти поле на деякому віддаленні від джерела, це швидше за все означатиме, що розрахунковий об'єм виявиться надмірно великим. Існують розширення методу знаходження далеких полів, але вони потребують постобробки.

– Розрахунковий об'єм повинен бути кінцевим, щоб вміститися в пам'яті комп'ютера. Найчастіше це досягається з допомогою задання штучних граничних умов. Проте, їх потрібно використовувати з обережністю, щоб звести до мінімуму спотворення, що викликаються ними. В даний час відомо кілька ефективних граничних умов поглинання для алгоритму FDTD, що дозволяють імітувати нескінченну розрахункову область. Але найчастіше використовується гранична умова ідеально узгодженого шару (PML) [17].

Варто ще раз відзначити, що, незважаючи на існування величезної кількості методів обчислювальної електродинаміки (методи засновані як на чисельному розв'язку рівнянь Максвелла як в диференціальній, так і в інтегральній формах, а також на більш специфічних підходах), алгоритм FDTD є найбільш поширеним та універсальним.

## **1.2 Експериментальні дослідження в галузі гібридних наноструктур та наноматеріалів**

### **1.2.1 Синтез та структура металоорганічних наночастинок сферичної та витягнутої форми**

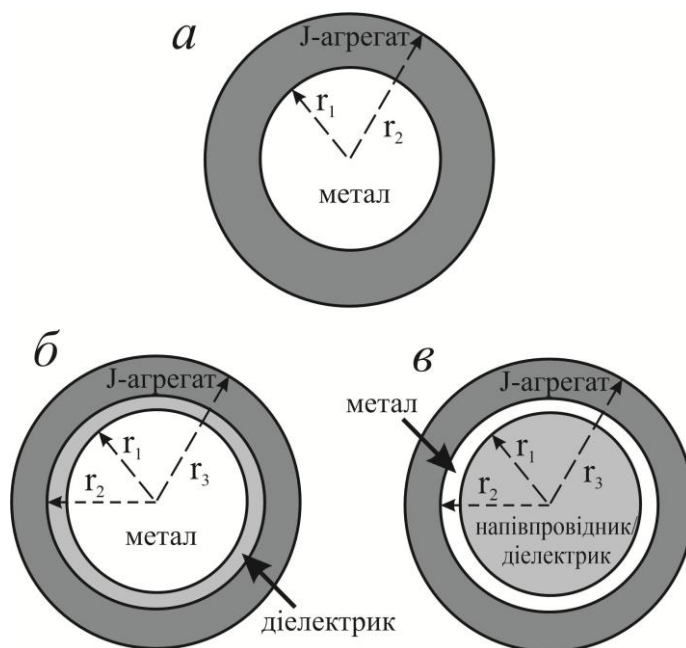
Найпростіші з композитних металорганічних наночастинок, що розглядаються, являють собою складові з декількох шарів (2-х або 3-х) сферично симетричної системи (див. рис. 1.3).

Як метал ядра (рис. 1.3, *а, б*) або проміжної оболонки (рис. 1.3, *в*) найчастіше розглядається срібло і золото, рідше – мідь, алюміній та інші. Металеве ядро (рис. 1.3, *а, б*) може бути різного розміру залежно від процедури синтезу. Його радіус  $r_1$  варіюється від кількох нанометрів до величин близько 50 нм. Як матеріал для зовнішньої оболонки найчастіше розглядаються J – агрегати аніонних ціанінових барвників: 3,3'-disulfopropyl -5,5'-dichlorothiacyanine sodium salt (TC), 3,3'-disulfopropyl -5,5'-dichlorooxacyanine triethyl – ammonium salt (OC), 1,1'-disulfopropyl -2,2'-cyanine triethylammonium salt (PIC) та інші. Структурні формули цих барвників наведено на рис. 1.4. Товщина зовнішньої оболонки наночастинок ( $r_2 - r_1$  для двошарових частинок і  $r_3 - r_2$  для тришарових) становить кілька нанометрів (1-5 нм).

Металеве ядро і зовнішня оболонка в тришарових наночастинках (рис. 1.3, *б*) розділені моношаром з структурою, що самоорганізується, що складається з N , N , N – trimethyl (11- mercaptoundecyl ) ammonium chloride



(ТМА). Структурна формула ТМА наведено на рис. 1.5. Товщина такого моношару ( $r_2 - r_1$  для тришарових частинок) становить кілька нанометрів. Додавання цього пасивного діелектрика, крім усього іншого, сприяє більш ефективному процесу утворення J-агрегату аніонних ціанінових барвників на поверхні наночастинок.



*а* – двошарова система метал / J-агрегат;

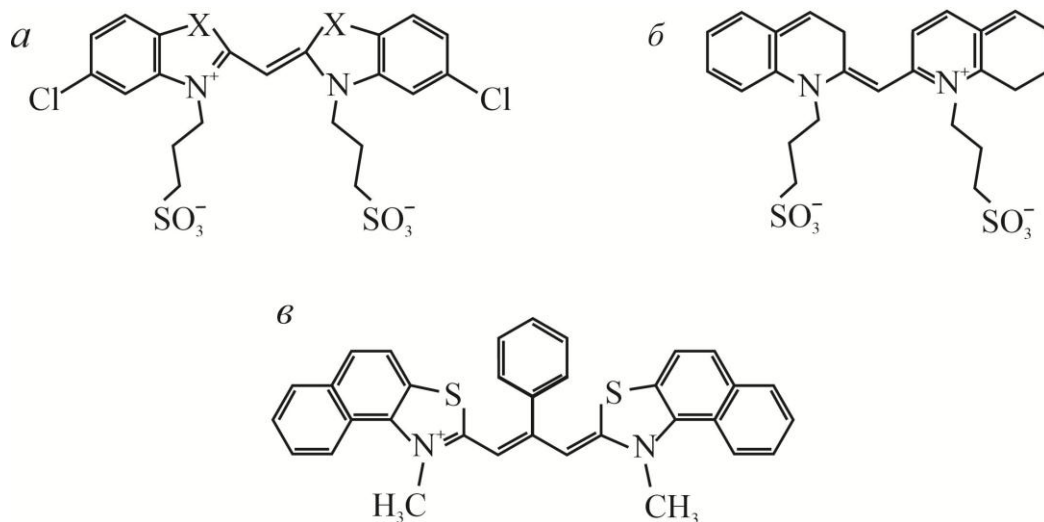
*б* – тришарова система з металевим ядром і оболонкою, розділеними проміжним пасивним шаром;

*в* – металева нанооболонка, вкрита J-агрегатом барвника

Рисунок 1.3 – Схематичне зображення структури досліджуваних сферично-симетричних частинок

Процес синтезу гібридних наночастинок включає кілька етапів. На першому етапі стандартним методом колоїдної хімії здійснюється синтез наночастинок благородних металів Ag або Au. Так, наприклад, отримання срібних наночастинок було засноване на відновленні іонів  $\text{Ag}^+$  з водного розчину (30 мл), що містить 1.5 ммоль  $\text{NaBH}_4$ , з додаванням до нього 1 мМолю  $\text{AgNO}_3$  у розчині (10 мл). При цьому у розчині утворюються

наночастинки срібла, а сам розчин забарвлюється у жовтий колір. Для отримання золотих наночастинок застосовується аналогічна методика. Замість  $\text{AgNO}_3$  береться розчин  $\text{NaAuCl}_4$  тієї ж концентрації та в тому ж об'ємі. Індикацією утворення золотих частинок є фарбування розчину у винно-червоний колір.



*a* – TC ( $X = S$ ) – 3,3'- disulfopropyl -5,5'- dichlorothiacyanine sodium salt, OC ( $X = O$ ) – 3,3 0 – disulfopropyl -5,5' – dichlorooxacyanine triethylammonium salt;

*б* – PIC – 1,1'- disulfopropyl -2,2'- cyanine triethylammonium salt ;

*в* – NK 2567 – 2,2'- dimethyl -8 phenyl -5,6,5',6' – dibenzothiacarbocyanine chloride

Рисунок 1.4 – Структурні формули молекул ціанінових барвників, що розглядаються

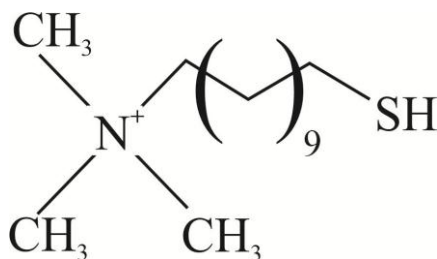


Рисунок 1.5 – Структурні формули молекул ТМА ( N , N , N – trimethyl (11 - mercaptoundecyl ) ammonium chloride ).

Для отримання двокомпонентних частинок метал/J-агрегат (рис. 1.3, а) в отриманий колоїдний розчин додається водний розчин одного з органічних барвників (рис. 1.4), що містить 1 мМоль КСl. Концентрації колоїдного розчину та розчину барвника при цьому повинні становити відповідно 0.15 мМолю та  $10^{-5}$  Моля.

Процес синтезу тришарових металоорганічних наночастинок (рис. 1.3, б) складніший. Як приклад, розглянемо синтез систем Ag / ТМА / J-агрегат. Спочатку за методикою, описаною в [18], готується суспензія срібних наночастинок, вкритих олеїломіном. До 5 мл розчину (чорного кольору), що виходить, додають 0.5 мл розчину метанолу, що містить 4 мг ТМА . Після центрифугування каламутної суспензії, що виходить, видалення надлишків ТМА і олеїламіну і промивання виходять частинки Ag / ТМА , які потім розчиняються в 200 мл дистильованої води. Зрештою колоїдний розчин частинок Ag / ТМА змішується в пропорції 4:1 з 50 мкМолярним розчином ціанінового барвника для отримання трикомпонентних систем Ag / ТМА / J-агрегат.

Частинки більш складної форми синтезуються різними способами з сферично-симетричних систем чи нанодротів. Наприклад, золоті нанострижні (nanorod), можна отримати відновленням водного розчину  $\text{HAuCl}_4$  боргідридом натрію за методикою [19]. Для покриття частинок органічним шаром ТМА використовується вже описана методика [20]. Таким чином виходять наночастинки типу Au / ТМА, що складаються із золотого ядра і вкриті стабілізуючою оболонкою з поверхнево-активної сполуки. Для отримання трикомпонентних нанорозмірних систем Au / ТМА / J-агрегат водний розчин ціанінового барвника додають до гідрозолу на ночастинок Au / ТМА, на поверхні яких відбувається утворення шару J-агрегату аніонного барвника [20].

### 1.2.2 Методи вивчення структури, форми і розмірів частинок

В силу малості розмірів досліджуваних систем для візуалізації та дослідження їх морфології та геометричних параметрів необхідно використовувати пристрої, що мають високу роздільну здатність. Такими пристроями є просвічувальні електронні мікроскопи (ТЕМ), засновані на взаємодії пучка електронів зі зразком; атомно-силові мікроскопи (AFM), в яких досліджувані об'єкти скануються за допомогою зонда (кантилевера), сили взаємодії якого із зразком дозволяють визначити відстань між ними; оптичні мікроскопи ближнього поля (SNOM / NSOM), що реєструють крім звичайного поширюваного оптичного випромінювання ще й еванесцентні електромагнітні поля поблизу об'єкта дослідження, за рахунок чого підвищується роздільна здатність [21].

Для того, щоб правильно описати оптичні властивості металів, що використовуються при синтезі композитної системи, необхідно визначити структуру їх кристалічної ґратки. Це можна здійснити за допомогою методів рентгеноструктурного аналізу та дифракції швидких електронів.

У роботі [22] з метою визначення структури кристалічної ґратки ядра синтезованих гібридних наночастинок були проведені дослідження дифракції на них електронів при енергії 1 кеВ. Дані щодо дифракції електронів вказують на те, що упаковка атомів у наночастинках Ag / ТС та Au / ТС відповідає стандартній кристалічній ґратці срібла і золота – кубічній гранецентрованій. Це дає підстави вважати, що структури срібного або золотого ядер композитних наночастинок є такими ж, як і у відповідного срібного або золотого "об'ємного" зразка.

### 1.2.3 Дослідження спектрів поглинання, люмінесценції та розсіяння світла наночастинками

Спектри поглинання гібридних і чисто металевих наночастинок срібла і золота в колоїдних розчинах, а також молекулярних J-агрегатів органічних барвників можна досліджувати за допомогою різних спектрометричних технік та пристроїв. Наприклад, у роботі [22] такі спектри були отримані за допомогою спектрометра SPECORD M 40. Відповідні результати вимірювань для гібридних наночастинок Ag/ТС та Au/ТС наведено на рис. 1.6. Для порівняння на цих рисунках наведені спектри поглинання чистих наночастинок срібла і золота в колоїдних розчинах. рис. 1.7 демонструє взаємне розташування піків поглинання чистих срібних і золотих наночастинок, обумовлених плазмонним резонансом, і піку фотопоглинання органічного барвника (ТС), пов'язаного зі збудженням молекулярних J-агрегатів. Слід зазначити, що в спектрі поглинання J-агрегату на цьому рисунку присутні спотворення, обумовлені поглинанням димерів і мономерів барвника в розчині.

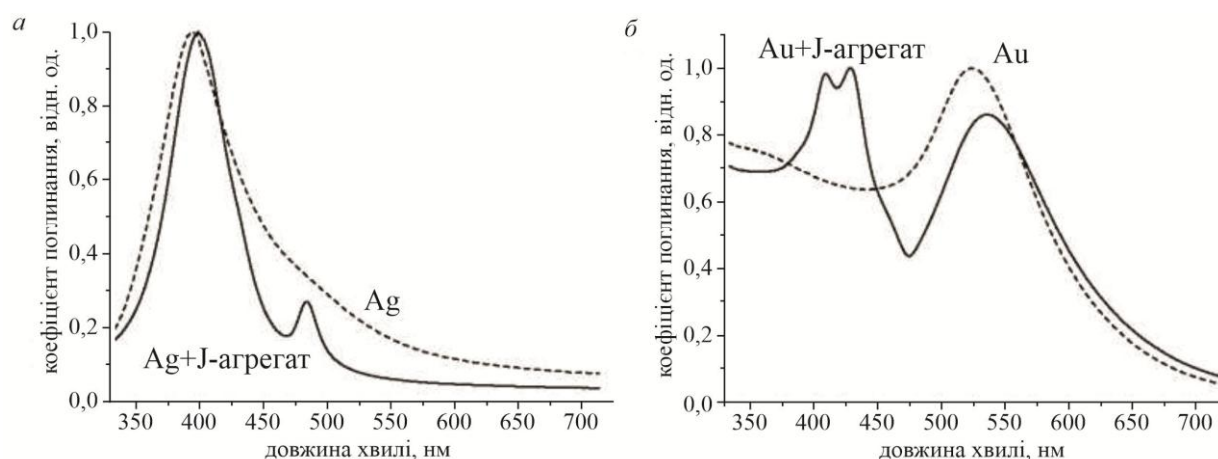


Рисунок 1.6 – Спектри поглинання світла гібридними металоорганічними наночастинками Ag /ТС та Au/ТС (суцільні криві), а також наночастинок срібла і золота (штрихові криві) у водному розчині [22].

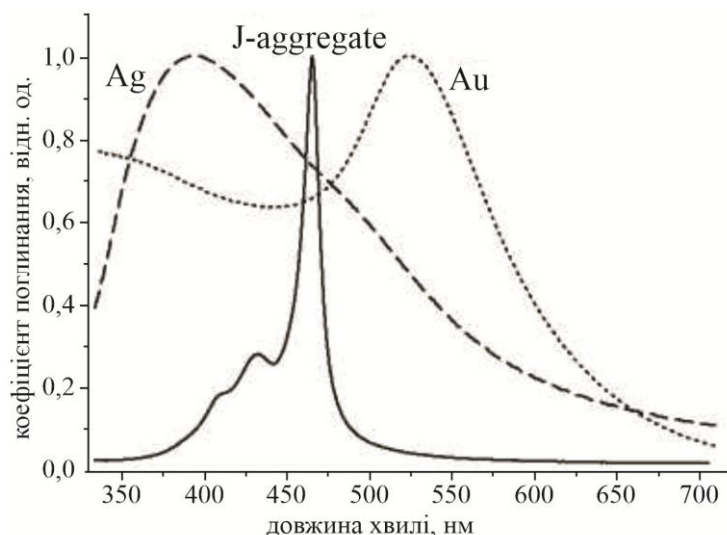


Рис. 1.7: Спектри фотопоглинання молекулярного J -агрегату ціанінового барвника ( TC ) та наночастинок срібла та золота у водному розчині [22].

Слід звернути увагу на те, що факт утворення композитних наночастинок срібла та золота, покритих шаром J-агрегату, спеціально контролювався у роботі з використанням спектральних методів. Критерієм цього є те, що спектральний розподіл інтенсивності і положення піків поглинання на шкалі довжин хвиль для гібридних наночастинок істотно відрізняється від спектру, який був би простою сумою окремих спектрів поглинання суто металевих наночастинок і органічного ціанінового барвника (TC).

### 1.3 Гібридні металоорганічні наносистеми та металеві нанооболонки

#### 1.3.1 Властивості металевих наночастинок. Локалізовані поверхневі плазмони

Відомо, що колоїдні розчини золотих наночастинок мають темно-червоний колір. Це пояснюється збудженням поверхневих плазмонів у таких частинках. Явище поверхневого плазмонного резонансу виникає через узгоджений рух електронів провідності, що взаємодіють з електромагнітним полем [6,23]. При класичному розгляді зсув електронної густини щодо іонної підсистеми сферичної наночастинок визначається електричним полем падаючого світла. Як результат, з іншого боку частинки виникає некомпенсований позитивний заряд, який забезпечує повертаючу силу. У найпростішому випадку виникають синфазні дипольні коливання електронів. Колір колоїдного розчину пояснюється високим значенням поглинання при збігу частот електромагнітного поля та коливань електронів.

Частота та ширина піку поглинання при цьому залежить від розміру частинок, їх форми, а також діелектричних функцій металу та навколишнього середовища. Частинок благородних металів, такі як золото, срібло і мідь, мають сильні плазмонні резонанси у видимій області, тоді як більшість інших перехідних металів – широкі й слабкі піки в ультрафіолетовій частині спектру. Ця різниця обумовлена сильним зв'язком між збудженням плазмонів і міжзонними переходами. До того ж електрони провідності у благородних металах слабо взаємодіють з іонними ґратками, елементи якої по суті є лише центрами розсіювання. Це призводить до того, що благородні метали поляризуються набагато сильніше, через що плазмонні резонанси зміщуються в червону область спектру і звужуються.

Якщо металева частинка має витягнуту форму (нанострижні), то плазмонний пік поділяється на два. Чим більше відрізняються за величиною геометричні параметри однієї частинки, тим більше відстань між цими піками. При цьому пік, що зміщується в область великих частот, відповідає коливанням електронів перпендикулярно до довгої осі нанострижня, а другий пік (зміщений в червону область спектра) – коливанням вздовж довгої осі.

### 1.3.2 Металеві наноболонки з діелектричним ядром

Наноболонки – це сферичні наночастинки, що складаються з діелектричного (наприклад, кремнієвого) ядра і тонкої металевої оболонки, що зазвичай виготовляється із золота. Золоті наноболонки мають властивості колоїдного золота (поглинання світла), але також демонструють оптичні резонанси, частоти яких визначаються відносними розмірами ядра і товщиною оболонки. Ці наночастинки унікальні тим, що поєднують у собі багато властивостей ідеальних модельних частинок. Золоті наноболонки мають високі коефіцієнти оптичного поглинання та розсіювання, що робить їх підходящими кандидатами на роль контрастних речовин для візуалізації у внутрішніх органів у медицині.

Для золотих наноболонок положення піку поглинання можна перебудувати в діапазоні від 600 нм до більш ніж 1000 нм. Цей діапазон включає вікно попускання біологічних тканин, від 700 до 900 нм, в якому вони найбільш прозорі для світла. У ближньому ІЧ діапазоні ефективна глибина проникнення випромінювання змінюється від кількох міліметрів до сантиметрів, залежно від типу тканини. У менших наноболонок поглинання домінує над розсіянням, а в наноболонках великих розмірів переважає розсіювання, що можна використовувати залежно від поставленої задачі. Можна створити наноболонки, що мають високий коефіцієнт розсіювання в заданому спектральному діапазоні, що необхідно для візуалізації в медицині, а наночастинки з високим коефіцієнтом поглинання дозволяють реалізувати фототермічну терапію.

Наноболонки можуть бути використані для швидкого загоєння рваних ран у кабінетах невідкладної допомоги. Вивчається їх застосування як екзогенних поглиначів випромінювання ближнього ІЧ діапазону для спайки глибоких тканинних поранень. Речовина на основі наноболонок (з додаванням коров'ячого сироваткового альбуміну) наноситься на розрізи всієї товщини тканини, після чого ці розрізи опромінюються лазерним



випромінюванням ближнього ІЧ діапазону протягом декількох хвилин, щоб ініціювати процес спайки. Результат загоєння тканини при цьому кращий, ніж після накладання швів.

Фототермічна терапія застосовується в живих організмах: поглинене випромінювання перетворюється на тепло і руйнує клітини пухлини. Нанооболонки з піками поглинання в ближньому інфрачервоному діапазоні діапазону (800 нм) накопичуються в області пухлини за допомогою пасивного або активного механізму. Резонанс поглинання на довжині хвилі 800 нм потрапляє в ближнє ІЧ "вікно пропускання" біологічних тканин, в якому їх власне поглинання мінімальне, що дає можливість отримати оптимальну глибину проникнення світла. Коли пухлина опромінюється світлом ближнього ІЧ діапазону, що інтенсивно поглинається нанооболонками внаслідок плазмонного резонансу, поглинена енергія ефективно перетворюється на тепло, і клітини новоутворення зазнають термічного руйнування.

### 1.3.3 Молекулярні J -агрегати ціанінових барвників

Молекулярні J-агрегати – це нанокластери нековалентно зв'язаних органічних молекул барвника, в яких завдяки трансляційному порядку електронні збудження окремих молекул узагальнюються, утворюючи френкелівські екситонні стани [24].

Найбільш схильними до утворення полімолекулярних агрегатів є поліметинові (ціанінові) барвники. Вони також відрізняються особливо ефективним поглинанням світла. Барвники такого типу, що найбільш широко використовуються, можна описати структурною формулою (рис. 1.8).

Тут замість Z може бути O , S , Se , NR , – CH = CH – та ін R , R<sub>1</sub> – R<sub>x</sub> – різні заступники; n може набувати значень від 0 до 7, X<sup>±</sup> – протион [24].

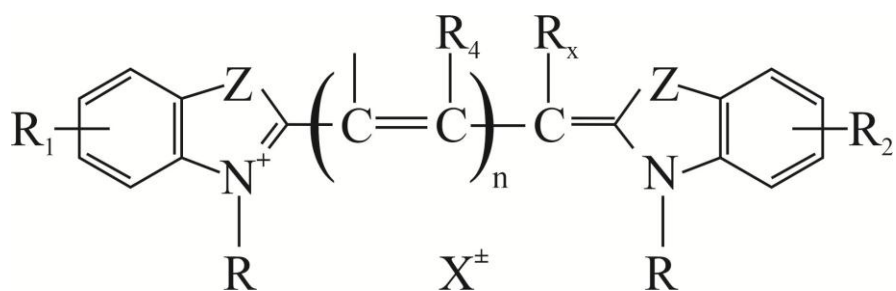


Рисунок 1.8: Структурна формула амідієвого іона [24]

Жорстка планарна структура хромофорної частини молекул і зміна знака  $\pi$ -зарядів уздовж поліметинового ланцюга барвника зумовлюють схильність поліметинових барвників до J-агрегації. Їхні з'єднання чудово поглинають світло у видимій та інфрачервоній областях спектру через чергування знаків  $\pi$ -зарядів уздовж хромофорного ланцюга та їх зміни на протилежні при збудженні зовнішнім випромінюванням. При цьому коефіцієнти молярної екстинкції можуть досягати значень  $E = 2 - 3 \cdot 10^5$  л•моль<sup>-1</sup>•см<sup>-1</sup>. Крім того, через чергування знаків зарядів барвники добре адсорбуються на поверхні іонних кристалів.

В основному молекули ціанінових барвників майже плоскі з кутами між площинами гетероциклів меншими  $15^\circ$ . Це сприяє утворенню вузьких селективних смуг поглинання. Також через це ціаніни схильні до агрегації типу площина-площина зі зсувом молекул щодо один одного для оптимальної  $\pi$ - $\pi$ -зарядової взаємодії протилежно заряджених метинових груп сусідніх молекул.

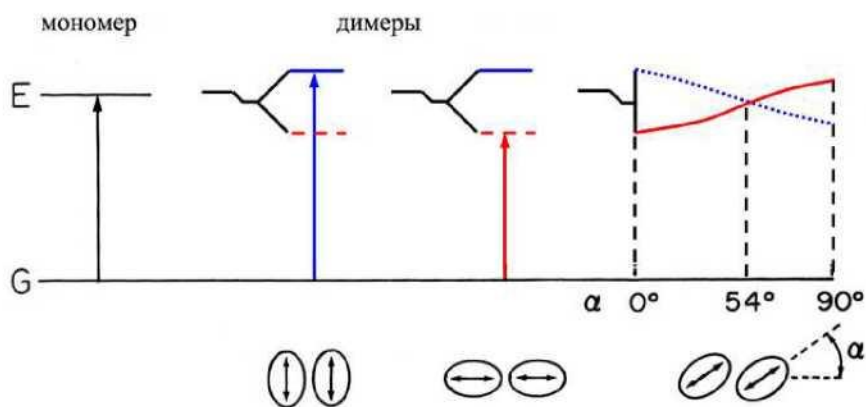


Рисунок 1.9 - Діаграма енергетичних рівнів мономеру барвника та його димерів у залежності від кута між напрямком диполів переходів та віссю агрегату. G – основний стан, E – збуджені стани (малюнок взятий з [24]).

Визначальним структурним параметром для спектральних властивостей агрегатів є кут упаковки молекул у них. Елементарним агрегатом, очевидно, є димер D. Його максимум поглинання зміщений відносно максимуму поглинання мономеру M у бік коротких хвиль. Для випадку такого найпростішого агрегату взаємодії молекул та його результат розглядаються у моделі МакРея-Каша [25]. На рис. 1.9 схематично зображено основний енергетичний стан (G) і розщеплений за рахунок міжмолекулярної взаємодії збуджений стан (E). Імовірність електронного переходу залежить від кута між диполями і віссю агрегату (віссю, що зв'язує центри молекул в агрегаті). Коли кут  $\alpha = 90^\circ$  найбільш ймовірний спектральний перехід у верхній збуджений стан, а перехід на нижній стан є забороненим. Для  $\alpha = 0^\circ$  ймовірність переходу в нижній збуджений стан переважає (смуги поглинання димера зсуваються у бік довгих хвиль). У загальному випадку ймовірність переходу у верхній збуджений стан вище при  $\alpha > 54^\circ$ , в інших випадках ( $\alpha < 54^\circ$ ) вірогідніший перехід у нижній збуджений стан.

Аналогічно розглядається модель J-агрегатів. У цьому випадку кілька молекул барвника розташовуються як карти в зрушеній колоді або сходинки на сходах. Кут зсуву молекул визначає спектральне положення максимуму поглинання агрегату [24]. J-агрегатам при цьому відповідають кути  $\alpha = 30^\circ$  і  $\alpha = 19^\circ$ . Структура, що відповідає другому випадку, називається структурою "цегляної кладки" і є найбільш обґрунтованою в теперішній час.

Як було зазначено елементарними агрегатами барвників є димери. Їх утворюють ціаніни з різною довжиною поліметинового ланцюга. J-агрегати утворюються при підвищенні концентрації барвників і при зниженні температури з димерів відповідно до так званого "блокового" механізму формування. У роботі [24] показано, що J-агрегат складається з двох димерів

або чотирьох молекул. На рис. 1.10 наведено можливі структури J - агрегатів, що утворюються з двох димерів. Структурі (а) відповідає упаковка типу "розпущеної колоди карт"; структурі ( b ) – типу "драбини"; структура ( с ) – найбільш ймовірна упаковка типу "цегляної кладки". У всіх випадках утворення J -агрегатів з димерів пов'язане зі зсувом молекул димерів один щодо одного.

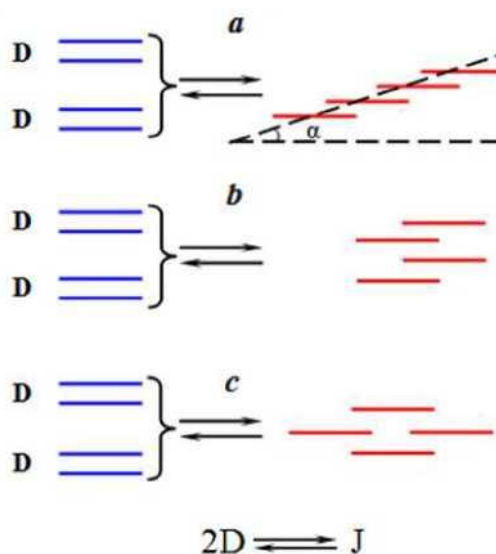


Рисунок 1.10 - Схеми утворення J -агрегатів з димерів: J -агрегат типу "розпущеної колоди карт" ( а ), типу "драбини" ( b ), типу "цегляної кладки" ( с ) (малюнок взятий з [26]).

### 1.3.4 Металоорганічні наносистеми різної форми та розмірів

До недавнього часу ефекти взаємодії френкелівських екситонів з поверхневими плазмонами досліджувалися в основному в гібридних металоорганічних наноструктурах з планарною геометрією, наприклад, в тонких металевих плівках, покритих молекулярними J -агрегатами і в органічних напівпровідниках (ціанінових барвників, нанесених на металеву

плівку [27]). У цьому випадку електромагнітний зв'язок екситонів Френкеля здійснюється з плазмонами, що розповсюджуються вздовж плоскої поверхні розділу метал/діелектрик або метал/напівпровідник.

Авторами статті [28] була продемонстрована J -агрегація ціанінового барвника на сферичній поверхні наночастинок благородного металу у водному розчині. Аналогічні наночастинки метал/J-агрегат потім були синтезовані і експериментально досліджені в роботах [22, 29].

Пояснення основних закономірностей у спектрах поглинання срібних та золотих наночастинок малого радіусу ( $r = 10 \text{ нм}$ ), вкритих J-агрегатами ціанінового барвника ТС (3,3'- disulfopropyl -5,5'- dichlorothiacyanine sodium salt ), було дано в роботах [22, 29, 30] в рамках квазістатичного наближення з використанням аналітичної моделі для дипольної поляризованості двох концентричних сфер. Детальні розрахунки та аналіз оптичних властивостей двошарових наночастинок метал/J-агрегат у широкій області геометричних параметрів і діелектричних констант складаючих частинку матеріалів проведено в [5] на основі узагальненої теорії Мі. Там же було дано пояснення ефектів зв'язку френкелівських екситонів J-агрегатної оболонки з дипольними та мультипольними плазмонами, локалізованими в ядрі частинки.

У ряді робіт були синтезовані тришарові наноструктури сферичної [20], стрижнеподібної [31] і гантелеподібної [32] форми, що складаються із золотого або срібного ядра, зовнішньої J-агрегатної оболонки барвника і проміжного пасивного шару. Інтерес до вивчення такого роду тришарових наноструктур пов'язаний з тим, що наявність у них проміжного діелектричного шару дає додаткову можливість істотно впливати на характер і величину електромагнітного зв'язку J-агрегатної оболонки з її металевим ядром. Відповідно, порівняно з двошаровими наночастинками метал/J-агрегат з'являється ще одна можливість управляти плазмон-екситонною взаємодією в металоорганічних наносистемах і, як наслідок, значно впливати на їх оптичні властивості, у тому числі на ефективність та спектральний

розподіл інтенсивності поглинання та розсіювання світла. Це важливо для фундаментальних досліджень впливу молекулярних J-агрегатів на спектроскопічні властивості гібридних наночастинок і наноматеріалів і може знайти застосування в області органічної оптоелектроніки та нанофотоніки, у тому числі при розробці фотовольтаїчних елементів на основі плазмонних ефектів [3,4]. Більш того, на відміну від двокомпонентних наночастинок метал/J-агрегат трикомпонентні наночастинок з проміжним пасивним шаром між металевим ядром і зовнішньою J-агрегатною оболонкою не тільки ефективно поглинають або розсіюють світло, але і здатні фотолюмінескувати у видимому діапазоні. Це представляє інтерес для використання у галузі органічних світлодіодів, що функціонують на основі плазмонних явищ.

Також в [33] були синтезовані трикомпонентні наночастинок  $\text{SiO}_2$  /Au/J-агрегат. Вони створені на основі металевих наноболочок ( $\text{SiO}_2$  / Au ) при покритті їх зовнішнім шаром молекулярних J-агрегатів ціанінових барвників. Вивченню структури та оптичних властивостей двокомпонентних наноболонок, що складаються з діелектричного ядра та шару благородного металу присвячено багато робіт (див. [34] та наведені там посилання). Регульованість плазмонних резонансних частот у таких системах робить їх привабливими для ефективного перетворення сонячної енергії та низки медичних програм.

## 2 СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СФЕРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК, ВКРИТИХ ШАРОМ J-АГРЕГАТУ

### 2.1 Основні співвідношення

Розглянемо сферичну металеву наночастинку радіусом  $R_c$ , вкриту шаром J-агрегату товщиною  $t$ , що знаходиться в середовищі з проникністю  $\epsilon_m$  та має загальний радіус  $R = R_c + t$  (рис. 2.1).

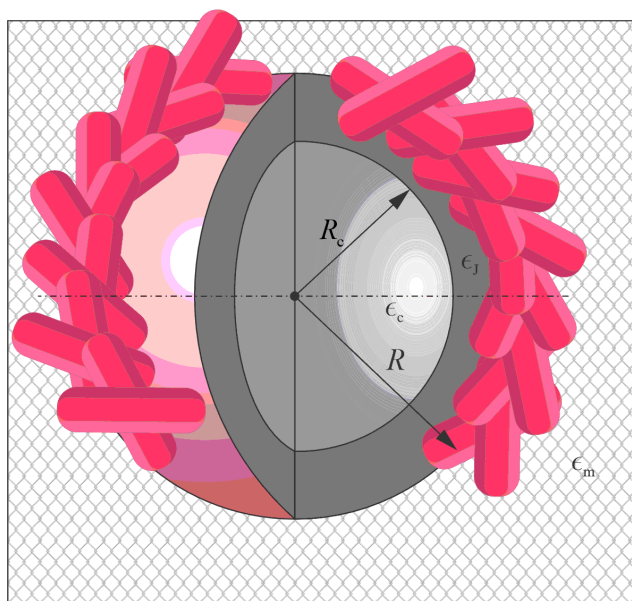


Рисунок 2.1 – Геометрія задачі

Важливою оптичною характеристикою металевих і композитних наночастинок є радіаційна ефективність, яка визначається співвідношенням

$$\xi_{@}^{\text{rad}} = \frac{1}{1 + C_{@}^{\text{abs}} / C_{@}^{\text{sca}}}, \quad (2.1)$$

пропорційна відношенню енергії електромагнітного поля, що розсіюється наночастинками, до енергії падаючої електромагнітної хвилі.

У формулі (2.1) величини  $C_{@}^{\text{abs}}$  і  $C_{@}^{\text{sca}}$  – перерізи поглинання і розсіювання, які є спостережуваними в оптичних експериментах величинами і в дипольному наближенні визначаються поляризованістю наночастинок

$$C_{@}^{\text{abs}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_m} \text{Im} \alpha_{@}, \quad (2.2)$$

$$C_{@}^{\text{sca}} = \frac{\omega^4}{6\pi c^4} \epsilon_m^2 |\alpha_{@}|^2, \quad (2.3)$$

де  $c$  – швидкість світла,  $\omega$  – частота падаючої електромагнітної хвилі.

Дипольна поляризованість такої композитної наночастинок  $\alpha_{@}$  фактично визначає всі особливості взаємодії електромагнітних хвиль із композитними наночастинками і визначається співвідношенням [35]

$$\alpha_{@} = R^3 \frac{\epsilon_{@} - \epsilon_m}{\epsilon_{@} + 2\epsilon_m}, \quad (2.4)$$

де діелектрична функція двошарової наночастинок має вигляд

$$\epsilon_{@} = \epsilon_j \frac{1 + 2\beta_c \delta_{@}}{1 - \beta_c \delta_{@}}, \quad (2.5)$$

а

$$\delta_{@} = \frac{\epsilon_c - \epsilon_j}{\epsilon_c + 2\epsilon_j}. \quad (2.6)$$



У формулах (2.5) і (2.6)  $\beta_c = (R_c/R)^3$  – об’ємний вміст металу в композитній наночастинці, а діелектричні функції матеріалів ядра й оболонки, відповідно мають вигляд:

$$\epsilon_c(\omega) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}})}, \quad (2.7)$$

$$\epsilon_J(\omega) = \epsilon_J^\infty + \frac{f\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_J}, \quad (2.8)$$

де  $\omega_p$  – плазмова частота;  $\epsilon^\infty$  – внесок кристалічної ґратки в діелектричну функцію металевого ядра;  $f$  – приведена сила осцилятора;  $\epsilon_J^\infty$  – значення діелектричної проникності вдалині від центра J-смуги поглинання;  $\omega_0$  – частота, що відповідає центру смуги,  $\gamma_J$  – ширина лоренцівського контуру J-смуги.

У формулі (2.7) ефективна швидкість релаксації у наночастинках  $\gamma_{\text{eff}}$  визначається сумою внесків об’ємної  $\gamma_{\text{bulk}}$  і поверхневої релаксації  $\gamma_s$  та радіаційного загасання  $\gamma_{\text{rad}}$  [36]

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s + \gamma_{\text{rad}}. \quad (2.9)$$

Швидкість об’ємної релаксації є сталою величиною, радіаційне загасання для частинок розглянутих розмірів можна не враховувати, а швидкість поверхневої релаксації залежить як від частоти, так і від розміру частинок [37]

$$\gamma_s = \mathcal{A}(\omega, R) \frac{v_F}{R_c}, \quad (2.10)$$

де  $v_F$  – швидкість Фермі електронів, а ефективний параметр втрати когерентності для сферичних наночастинок має вигляд

$$\mathcal{S}(\omega, R) = \frac{1}{4} \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left[ 1 - \frac{2v_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{v_s} + \frac{2v_s^2}{\omega^2} \left( 1 - \cos \frac{\omega}{v_s} \right) \right], \quad (2.11)$$

$v_s = v_F/2R_c$  – частота індивідуальних осциляцій електронів.

Надалі співвідношення (2.1) – (2.4) з урахуванням виразів (2.5) – (2.11) використовуватимуться для отримання чисельних результатів.

## 2.2 Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки частотних залежностей поляризованості, перерізів поглинання і розсіювання світла, а також радіаційної оптичної ефективності проводилися для частинок різного розміру і складу. Параметри металів і ціанінових барвників наведено в табл. 2.1 і 2.2, відповідно.

Таблиця 2.1 – Параметри металів ( $a_0$  – борівський радіус)

Параметр	Метали			
	Cu	Au	Ag	Pt
$r_s/a_0$	2.11	3.01	3.02	3.27
$m^*/m_e$	1.49	0.99	0.96	0.54
$\epsilon^\infty$	12,03	9,84	3,7	4,42
$\gamma_{\text{bulk}}, 10^{14} \text{ s}^{-1}$	0.37	0.35	0.25	1.05

Таблиця 2.2 – Параметри J-агрегатів

Параметр	J-агрегати		
	ТС	ОС	РІС
$\epsilon_J^\infty$	1	1	2.9
$\hbar\omega_0, \text{eV}$	2.68	3.04	2.13
$f$	0.90	0.01	0.10
$\hbar\gamma_J, \text{eV}$	0.066	0.039	0.033

На рис. 2.2 наведено частотні залежності дійсної, та уявної частин, а також модуля поляризованості наночастинок Au@ТС зі змінною товщиною оболонки та постійним радіусом металевого ядра. Потрібно відзначити, що  $\text{Re}\alpha_\omega(\omega)$  є знакозмінною функцією частоти (рис. 2.2, *a*), тоді як  $\text{Im}\alpha_\omega(\omega) > 0$  в усьому досліджуваному діапазоні частот (рис. 2.2, *b*), а криві  $|\alpha_\omega(\omega)|$  якісно і кількісно близькі до кривих  $\text{Im}\alpha_\omega(\omega)$ . Крім того, якщо перші та другі максимуми  $\text{Im}\alpha_\omega(\omega)$  та  $|\alpha_\omega(\omega)|$  лежать у видимій області частот, то третій максимум – у ближньому ультрафіолетовому діапазоні, а зі збільшенням товщини оболонки має місце зростання величин усіх максимумів та незначні «червоні» зсуви першого і третього максимумів і «блакитний» зсув другого максимуму.

Аналогічні до попереднього рисунку залежності для частинок Au@ТС із різним радіусом металевого ядра та постійною товщиною оболонки зображено на рис. 2.3. Відмітимо, що зі збільшенням радіусу металевого ядра  $\text{Re}\alpha_\omega$ ,  $\text{Im}\alpha_\omega$  і, відповідно,  $|\alpha_\omega|$  суттєво зростають, що пов'язано зі збільшенням вмісту металеві фракції у наночастиці. Дрібномасштабні осциляції в інфрачервоній області спектра на залежностях  $\text{Im}\alpha_\omega(\omega)$  пояснюються впливом кінетичних ефектів. Зазначимо, що кількість

максимумів  $\text{Im}\alpha_{@}(\omega)$  така сама, як і у попередньому випадку, а їх положення при зміні радіуса ядра не змінюється.

Відзначимо, що максимуми  $\text{Im}\alpha_{@}(\omega)$  відповідають гібридним плазмон-екситонним резонансам, частоти яких  $\omega_{\text{res}}^{(i)}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) визначаються з умови

$$\text{Re}\epsilon_{@}(\omega_{\text{res}}^{(i)}) + 2\epsilon_{\text{m}} = 0. \quad (2.12)$$

Наявність трьох максимумів уявної частини діелектричної функції нанокompозиту з частинками  $\text{Ag}@\text{TC}$  пояснюється збудженням трьох плазмон-екситонних мод композитної частинки внаслідок взаємодії між поверхневим плазмоном металевого ядра та екситоном оболонки. Для наближеного визначення частот цих гібридних мод можна використати наступний аналітичний підхід.

1) з умови  $\epsilon_{\text{eff}}(\omega) \rightarrow \infty$  випливає рівняння

$$\text{Re}\epsilon_{@} = \epsilon_{\text{J}} \frac{1 + 2\beta_{\text{c}}\delta_{@}}{1 - \beta_{\text{c}}\delta_{@}} = -2\epsilon_{\text{m}}; \quad (2.13)$$

2) вважаємо, що процесами релаксації в ядрі та оболонці можна знехтувати ( $\gamma_{\text{eff}} = \gamma_{\text{J}} = 0$ ). У цьому випадку співвідношення (2.7) та (2.8) матимуть вигляд

$$\epsilon_{\text{c}}(\omega) = \epsilon^{\infty} - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2}, \quad \epsilon_{\text{J}}(\omega) = \epsilon_{\text{J}}^{\infty} - \frac{f\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2}. \quad (2.14)$$

Підставляючи вирази (2.14) в (2.12), одержимо кубічне рівняння відносно змінної  $x = (\omega/\omega_{\text{p}})^2$ :

$$a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0 = 0, \quad (2.15)$$

де

$$\begin{aligned} a_0 &= -i^2 \left[ 2(1-\beta_c)\epsilon_m + (1+2\beta_c)(f + \epsilon_J^\infty) \right]; \\ a_1 &= 2(1-\beta_c) \left[ (\epsilon_J^{\infty 2} + \epsilon_m \epsilon^\infty + f(f + 2\epsilon_J^\infty))i^2 + 2\epsilon_m i \right] + \\ &+ 2(2+\beta_c)\epsilon_m (f + \epsilon_J^\infty)i^2 + (1+2\beta_c) \times \\ &\times \left[ \epsilon^\infty (f + \epsilon_J^\infty)i^2 + (f + 2\epsilon_J^\infty)i \right]; \\ a_2 &= -2(1-\beta_c) \left[ \epsilon_m + 2(\epsilon_J^{\infty 2} + f\epsilon_J^\infty + \epsilon_m \epsilon^\infty)i \right] - \\ &- (1+2\beta_c) \left[ \epsilon_J^\infty + \epsilon^\infty (f + 2\epsilon_J^\infty)i \right] - 2(2+\beta_c)\epsilon_m \times \\ &\times (f + 2\epsilon_J^\infty)i; \\ a_3 &= 2(1-\beta_c) \left[ \epsilon_J^{\infty 2} + \epsilon_m \epsilon^\infty \right] + \left[ (1+2\beta_c)\epsilon^\infty + 2(2+\beta_c)\epsilon_m \right] \epsilon_J^\infty. \end{aligned} \quad (2.16)$$

За допомогою підстановки

$$y = x + \frac{a_2}{3a_3}$$

зведемо рівняння (2.15) до неповного кубічного рівняння

$$y^3 + py^2 + q = 0, \quad (2.17)$$

де

$$p = -\frac{1}{3} \left( \frac{a_2}{a_3} \right)^2 + \frac{a_1}{a_3}; \quad q = \frac{2}{27} \left( \frac{a_2}{a_3} \right)^3 - \frac{a_1 a_2}{3a_3^2} + \frac{a_0}{a_3}. \quad (2.18)$$

Внаслідок того, що всі коефіцієнти  $p$ ,  $q$ ,  $a_i$  є дійсними величинами, то кількість дійсних коренів рівняння (2.17) (а, відповідно, і рівняння (2.15)) визначатимуться знаками  $p$  і  $Q = (p/3)^3 + (q/2)^2$ . Для композитів із включеннями Ag@TC всіх розглянутих товщин оболонки та радіусів ядра ядра  $p, Q < 0$ , тому рівняння (2.14) має три різні дійсні корені, які запишемо у тригонометричній формі:

$$\begin{aligned} x_1 &= -\frac{a_2}{3a_3} + 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos \frac{\beta}{3}; \\ x_2 &= -\frac{a_2}{3a_3} - 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos \left( \frac{\beta}{3} + \frac{\pi}{3} \right); \\ x_3 &= -\frac{a_2}{3a_3} - 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos \left( \frac{\beta}{3} - \frac{\pi}{3} \right), \end{aligned} \quad (2.19)$$

а

$$\cos \frac{\beta}{3} = -\frac{q}{2\sqrt{-\left(\frac{p}{3}\right)^3}}. \quad (2.20)$$

Таким чином, частоти гібридних плазмон-екситонних мод, що відповідають пікам  $\text{Im} \epsilon_{\text{eff}}(\omega)$ , визначаються виразами

$$\omega_i = \omega_p \sqrt{x_i} \quad (i=1, 2, 3). \quad (2.21)$$

Описаний підхід застосовний лише при використанні квазістатичного наближення та за умови, що міжзонні переходи у металевому ядрі не дають суттєвого внеску в діелектричну функцію  $\epsilon_c(\omega)$ .

Наведемо тепер чисельні результати для частот  $\omega_{\text{res}}^{(i)}$  для частинок Au@TC і Ag@TC за різних значень вмісту металу у частинці (табл. 3).

Відзначимо, що зі зростанням вмісту металевої фракції резонансні частоти  $\omega_{\text{res}}^{(1)}$  зменшуються як для частинок Au@TC, так і для частинок Ag@TC, в той час як частоти  $\omega_{\text{res}}^{(2)}$  навпаки збільшуються. Стосовно частот  $\omega_{\text{res}}^{(3)}$  потрібно відмітити наступне: ці частоти як ля частинок Au@TC, так і для частинок Ag@TC зі збільшенням  $\beta_c$  спочатку зменшуються, а потім (при  $\beta_c > 0.5$ ) починають зростати. Крім того, якщо частоти  $\omega_{\text{res}}^{(2)}$  і  $\omega_{\text{res}}^{(3)}$  належать оптичному діапазону частот, то частоти  $\omega_{\text{res}}^{(1)}$  знаходяться в ультрафіолетовій частині спектра.

Таблиця 2.3 – Розрахункові значення резонансних частот для частинок Au@TC

$\beta_c$	Au@TC			Ag@TC		
	$\hbar\omega_{\text{res}}^{(1)}, \text{eV}$	$\hbar\omega_{\text{res}}^{(2)}, \text{eV}$	$\hbar\omega_{\text{res}}^{(3)}, \text{eV}$	$\hbar\omega_{\text{res}}^{(1)}, \text{eV}$	$\hbar\omega_{\text{res}}^{(2)}, \text{eV}$	$\hbar\omega_{\text{res}}^{(3)}, \text{eV}$
0.1	6.851	2.258	1.859	6.247	2.523	2.255
0.2	6.471	2.417	1.718	6.011	2.651	2.166
0.3	6.116	2.538	1.622	5.773	2.756	2.105
0.4	5.772	2.629	1.574	5.532	2.843	2.075
0.5	5.438	2.697	1.573	5.286	2.914	2.076
0.6	5.110	2.745	1.617	5.031	2.971	2.111
0.7	4.781	2.779	1.705	4.765	3.015	2.182
0.8	4.445	2.799	1.835	4.777	3.048	2.295
0.9	4.087	2.809	2.014	4.151	3.073	2.462

Розрахунки частотних залежностей перерізів поглинання та розсіювання (рис. 2.4) вказують на їх якісну подібність аналогічним залежностям для  $\text{Im}\alpha_{@}(\omega)$  та  $|\alpha_{@}(\omega)|$ . Це стосується як кількості максимумів, так і еволюції їх положення та величини. Так, при зміні радіусу ядра положення максимумів не змінюється, а їх величина зростає; зі зміною

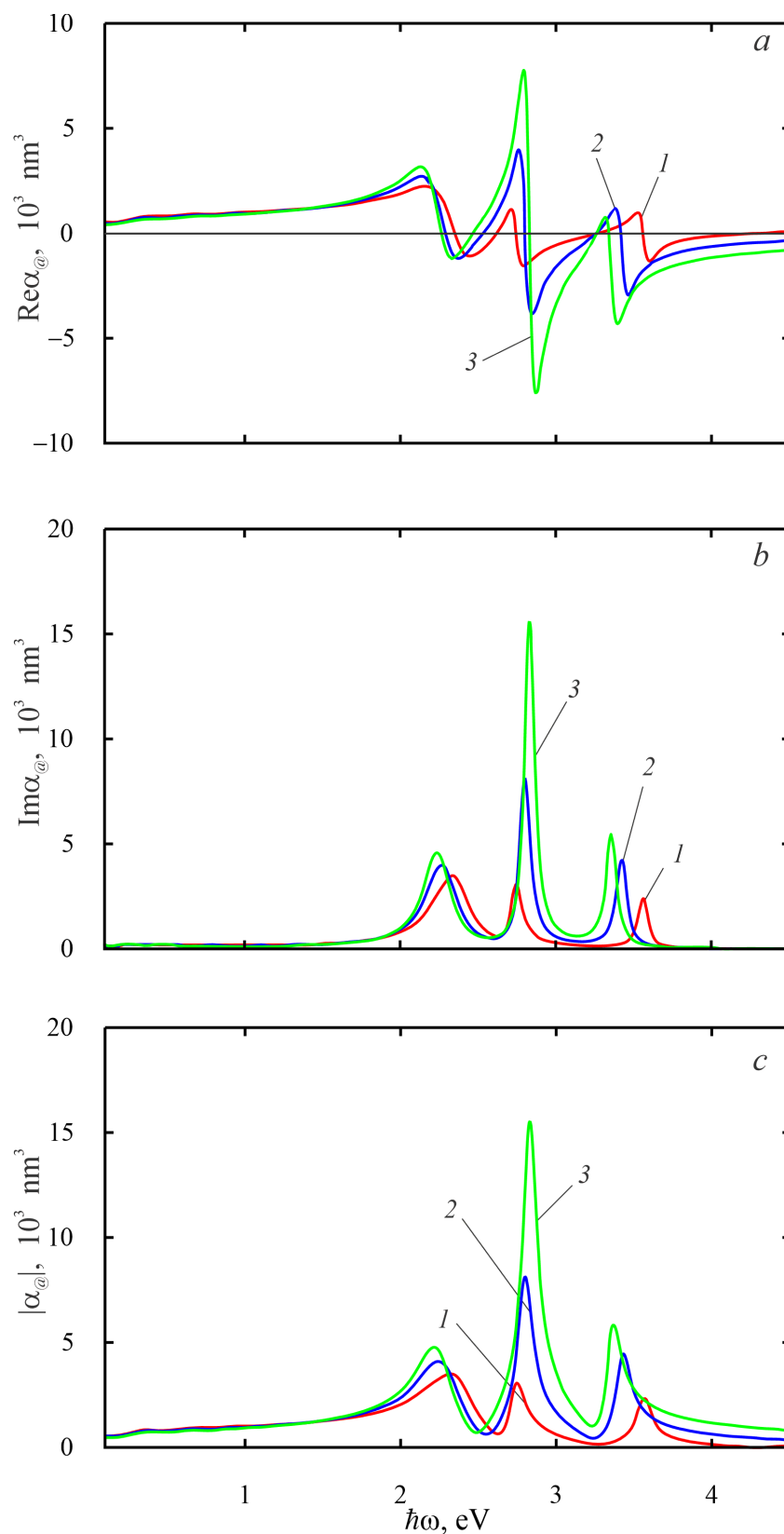
же товщини оболонки, навпаки, – амплітуда максимумів практично не змінюється, проте має місце їх «червоний» і «блакитний» зсуви (залежно від номеру максимуму) за частотою. Можна також відзначити, що за порядком величин  $C_{@}^{\text{abs}}$  і  $C_{@}^{\text{sca}}$  співпадають, що свідчить про важливість врахування як поглинання, так розсіювання для досліджуваних гібридних наноструктур.

На рис. 2.5 показано частотні залежності оптичної радіаційної ефективності наночастинок Au@TC з різною товщиною оболонки та різним радіусом ядра. Результати розрахунків вказують на те, що зміна товщини оболонки практично не впливає на радіаційну ефективність в оптичному діапазоні частот, а в ультрафіолетовій частині спектра  $\xi_{@}^{\text{rad}}$  інтенсивніше зменшується для частинок із більш товстими оболонками.

В свою чергу, зміна радіуса металевого ядра суттєво впливає на частотну залежність оптичної радіаційної ефективності. Так, для частинок із відносно великим радіусом ядра величина  $\xi_{@}^{\text{rad}}$  помітно зменшується вже в оптичному діапазоні частот, що є небажаним при практичному застосуванні досліджуваних нанооб'єктів. В той самий час оптично радіаційна ефективність композитних частинок із відносно малим радіусом ядра близька до одиниці, що свідчить про доцільність практичного використання саме таких наночастинок.

Частотні залежності оптичної радіаційної ефективності для композитних наночастинок з оболонками й ядрами різних матеріалів наведено на рис. 2.6. Аналіз чисельних результатів вказує на те, що в оптичному діапазоні частот зміна металу ядра суттєво впливає на значення радіаційної ефективності (рис. 2.6, *a*), в той час як зміна J-агрегату оболонки впливає на радіаційну ефективність лише при великих частотах (рис. 2.6, *b*). Крім того, найбільшим у видимій частині спектра є значення  $\xi_{@}^{\text{rad}}$  для композитних частинок з ядром Au.





$a$  – дійсна частина;       $b$  – уявна частина;       $в$  – модуль  
 $1$  –  $t = 1$  нм;       $2$  –  $t = 3$  нм;       $3$  –  $t = 5$  нм

Рисунок 2.2 – Частотні залежності поляризованості композитних наночастинок Au@TC ( $R_c = 10$  нм) за різної товщини оболонки

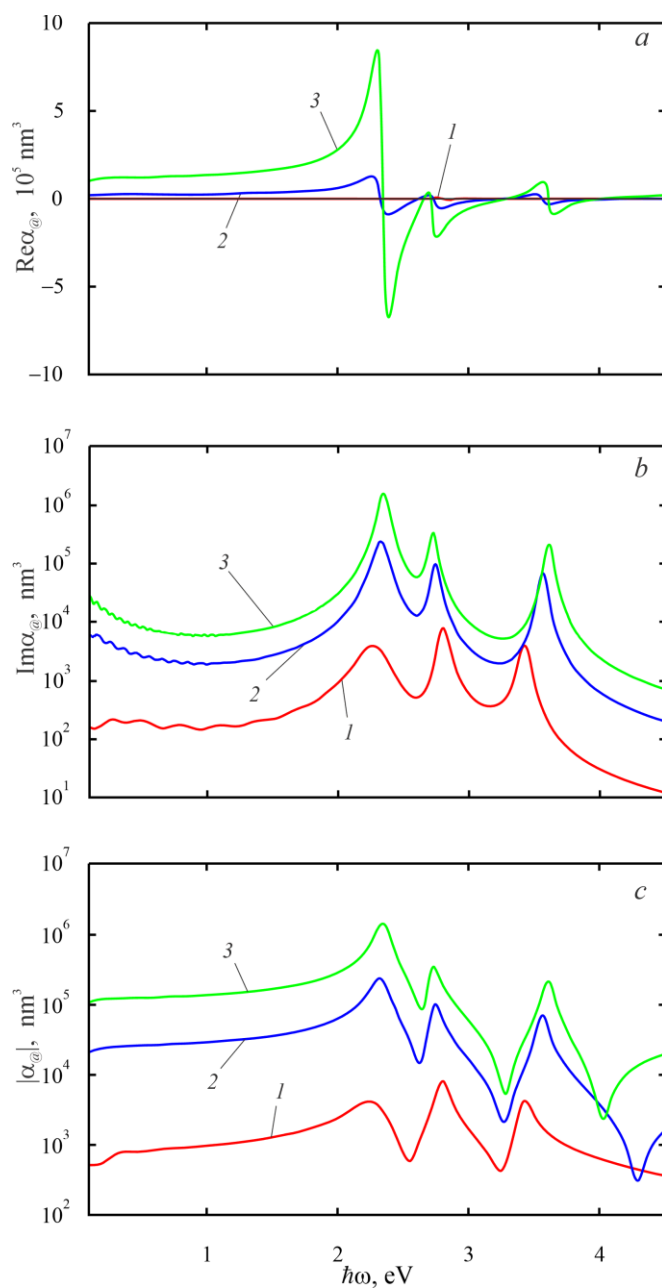


Рисунок 2.3 – Частотні залежності дійсної (а) та уявної (b) частин, а також модуля (с) поляризованості композитних наночастинок Au@ТС ( $t = 3 \text{ нм}$ ) з різним радіусом ядра:

1 –  $R_c = 10 \text{ нм}$ ; 2 –  $R_c = 30 \text{ нм}$ ; 3 –  $R_c = 50 \text{ нм}$

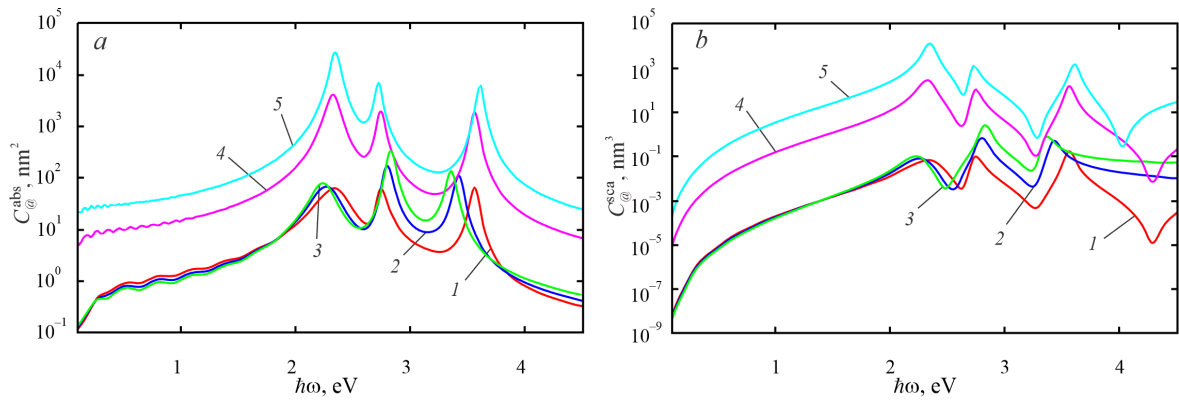


Рисунок 2.4 – Частотні залежності перерізів поглинання (а) та розсіювання (b) композитних наночастинок Au@ТС: 1 –  $R_c = 10$  нм,  $t = 1$  нм; 2 –  $R_c = 10$  нм,  $t = 3$  нм; 3 –  $R_c = 10$  нм,  $t = 3$  нм; 4 –  $R_c = 30$  нм,  $t = 3$  нм; 5 –  $R_c = 50$  нм,  $t = 3$  нм

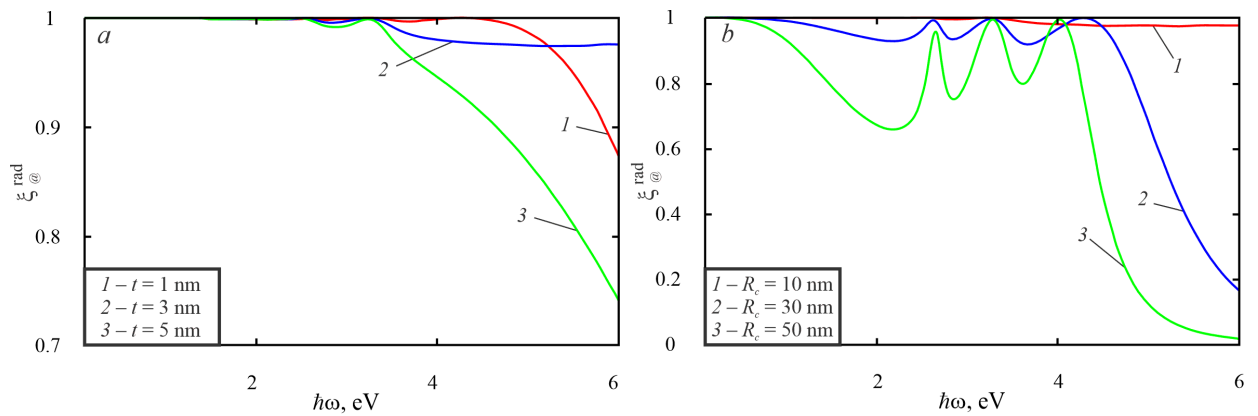


Рисунок 2.5 – Частотні залежності оптичної радіаційної ефективності композитних наночастинок Au@ТС з різною товщиною оболонки при  $R_c = 10$  нм (а) та з різним радіусом металевого ядра при  $t = 3$  нм (b)

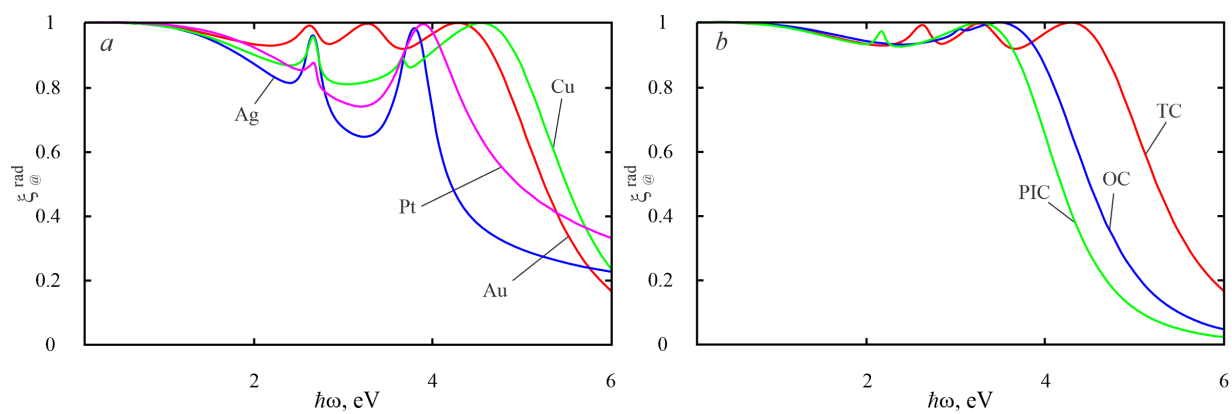


Рисунок 2.6 – Частотні залежності оптичної радіаційної ефективності композитних наночастинок Me@TC при зміні матеріалу ядра (a) та композитних наночастинок Au@J (b) при зміні матеріалу оболонки ( $R_c = 30$  нм,  $t = 3$  нм)

## ВИСНОВКИ

Одержано співвідношення для частотних залежностей поляризованості, резонансних частот, перерізів поглинання і розсіювання та оптичної радіаційної ефективності сферичних наночастинок «металеве ядро – оболонка J-агрегату».

Встановлено, що криві уявної частини поляризованості мають три максимуми, що відповідають частотам гібридного плазмон-екситонного резонансу. Показано, що амплітуда цих максимумів зростає зі збільшенням радіусу ядра, тоді як зсуви максимумів мають місце зі зміною товщини оболонки.

Показано, що поведінка гібридних частот плазмон-екситонних резонансів не залежить від матеріалу ядра частинки, а залежить від об'ємного вмісту в частинці металевої фракції.

Доведено, що перерізи поглинання і розсіювання близькі за величиною, а тому при дослідженнях необхідно враховувати обидва ці процеси.

Встановлено, що зміна товщини оболонки, як і зміна її матеріалу не впливають на радіаційну ефективність наночастинок в оптичній області частот, тоді як при зміні матеріалу і розмірів ядра радіаційна ефективність сильно змінюється.

Оскільки величина радіаційної ефективності в оптичному діапазоні частот близька до одиниці для частинок із золотим ядром малого радіусу, а тому саме такі наночастинок слід використовувати для отримання максимальної радіаційної ефективності.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Klimov, V.** Nanoplasmonics [Text] / V. Klimov. – Jenny Stanford Publishing, 2013. – 598 p.
2. Електродинаміка плазмонних ефектів у наноматеріалах [Текст] / А.О. Коваль, А.В. Коротун, Ю. А. Куницький, В. А. Татаренко, І.М. Тітов. – К.: Наукова думка, 2021. – 344 с.
3. **Dmitruk, N.L.** Surface plasmon resonances and their manifestation in the optical properties of nanostructures of noble metals [Text] / N.L. Dmitruk, S.Z. Malinich // Ukr. J. Phys. Reviews. – 2014. – Vol. 9. – №1. – P.3-37.
4. **Дмитрук, М.Л.** Оптичні спектри та колір колоїдів срібла [Текст] / М.Л. Дмитрук, С.З. Малинич, І.Є. Мороз // Ж. нано- електрон. фіз. – 2013. – Т. 5. – № 3. – С. 03031.
5. **Лебедев, В.С.** Эффекты плазмон-экситонного взаимодействия при поглощении и рассеянии света двухслойными наночастицами металл/Ж-агрегат [Текст] / В.С. Лебедев, А.С. Медведев // Квантовая электроника. – 2012. – Т. 42. – №8. – С. 701-713.
6. **Bohren, C. F.** Absorption and Scattering of Light by Small Particles [Text] / C. F. Bohren, D. R. Huffman / Wiley-VCH: 1998. – 544 p.
7. **Aden, A.L.** Scattering of Electromagnetic Waves from Two Concentric Spheres [Text] / A.L. Aden, M. Kerker // J. Appl. Phys. – 1951. – Vol. 22. – No. 10. – P. 1242-1246.
8. **Guëttler, A.** Mie's theory of diffraction by dielectric spheres with absorbing cores, and its significance for problems of interstellar matter and of the atmospheric aerosol [Text] / A. Guëttler // Ann. Phys. – 1952. – Vol. 11. – P. 65-98.
9. **Bhandari, R.** Scattering coefficients for a multilayered sphere: analytic expressions and algorithms [Text] / R. Bhandari // Appl. Opt. – 1985. – Vol. 24. – No. 13. –P. 1960-1967.

10. **Sinzig, J.** Scattering and absorption by spherical multilayer particles / J. Sinzig, M. Quinten [Text] // *Appl. Phys. A.* – 1994. – Vol. 58. – No. 2. – P. 157-162.
11. **Voshchinnikov, N.V.** Optical properties of spheroidal particles / N.V. Voshchinnikov, V.G. Farafonov [Text] // *Astrophys. and Sp. Sci.* – 1993. – Vol. 204. – No. 1. – P. 19-86.
12. **Wang, D.S.** Absorption and luminescence of dye-coated silver and gold particles [Text] / D.S. Wang, M. Kerker // *Phys. Rev. B.* – 1982. – Vol. 25. – No. 4. – P. 2433-2449.
13. **Purcell, E.M.** Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains [Text] / E.M. Purcell, C.R. Pennypacker // *Astrophys. J.* – 1973. – Vol. 186. – P. 705-714.
14. **Hafner, Ch.** Post-modern Electromagnetics. Using Intelligent Maxwell Solvers [Text] / Ch. Hafner. – Chichester: Wiley, 1999.
15. **Tanaka, K.** Numerical Simulation on Read-Out Characteristics of the Planar Aperture-Mounted Head with a Minute Scatterer [Text] / K. Tanaka, T. Ohkubo, M. Oumi et al. // *Japan. J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 40. – No. 3. – P. 1542-1547.
16. **Yee, K.S.** Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media [Text] / K.S. Yee // *IEEE Transactions on Antenna and Propagation.* – 1966. – Vol. 14. – No. 3. – P. 302-307.
17. **Berenger, J.P.** An effective PML for the absorption of evanescent waves in waveguides [Text] / J.P. Berenger // *IEEE Microwave and Guided Wave Letters.* – 1998. – Vol. 8. – No. 5. – P. 188-190.
18. **Hiramatsu, H.** A Simple Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse Gold and Silver Nanoparticles with Adjustable Sizes and with Exchangeable Surfactants [Text] / H. Hiramatsu, F.E. Osterloh // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – No. 13. – P. 2509–2511.
19. **Murphy, C.J.** Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications [Text] / C.J. Murphy, T.K. Sau, A.M. Gole et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – No. 29. – P. 13857-13870.

20. **Yoshida, A.** Tuning of the Spectroscopic Properties of Composite Nanoparticles by the Insertion of a Spacer Layer: Effect of Exciton-Plasmon Coupling [Text] / A. Yoshida, Y. Yonezawa, N. Kometani // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25. – No. 12. – P. 6683-6689.
21. **Novotny, L.** Principles of Nano-optics [Text] / L. Novotny, B. Hecht. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
22. **Лебедев, В.С.** Оптические свойства композитных наночастиц благородных металлов, покрытых мономолекулярным слоем J-агрегата органического красителя [Текст] / В.С. Лебедев, А.С. Медведев, А.Г. Витухновский и др. // *Квантовая электроника*. – 2010. – Т. 40. – №3. – С. 246-253.
23. **Kreibig, U.** Optical Properties of Metal Clusters [Text] / U. Kreibig, M. Vollmer. – Berlin: Springer, 1995.
24. **Шапиро, Б.И.** Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей [Текст] / Б.И. Шапиро // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75. – №5. – С. 484-510.
25. **Kasha, M.** Physical Processes in Radiation Biology. – New York: Academic Press, 1964.
26. **Шапиро, Б.И.** "Блочное строительство" агрегатов полиметиновых красителей [Текст] / Б.И. Шапиро // *Рос. Нанотехнологии*. – 2008. – Т. 3. – №3-4. – С. 72-83.
27. **Cade, N.I.** Strong coupling of localized plasmons and molecular excitons in nanostructured silver films [Text] / N.I. Cade, T. Ritman-Meer, D. Richards // *Phys. Rev. B*. – 2009. Vol. 79. – No. 24. – P. 241404.
28. **Kometani, N.** Preparation and Optical Absorption Spectra of Dye-Coated Au, Ag, and Au/Ag Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solutions and in Alternate Assemblies [Text] / N. Kometani, M. Tsubonishi, T. Fujita et al. // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17. – No. 3. – P. 578-580.
29. **Lebedev, V.S.** Absorption properties of the composite silver/dye nanoparticles in colloidal solutions [Text] / V.S. Lebedev, A.G. Vitukhnovsky, A. Yoshida et al.



- // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2008. – Vol. 326. – No. 3. – P. 204-209.
30. **Wiederrecht, G.P.** Coherent Coupling of Molecular Excitons to Electronic Polarizations of Noble Metal Nanoparticles [Text] / G.P. Wiederrecht, G.A. Wurtz, J. Hranisavljevic // Nano Lett. – 2004. – Vol. 4. – No. 11. – P. 2121-2125.
31. **Wurtz, G.A.** Molecular Plasmonics with Tunable Exciton-Plasmon Coupling Strength in J-Aggregate Hybridized Au Nanorod Assemblies [Text] / G.A. Wurtz, P.R. Evans, W. Hendren et al. // Nano Lett. – 2007. – Vol. 7. – No. 5. – P. 1297-1303.
32. **Шапиро, Б.И.** Взаимодействие плазмонов наночастиц золота с агрегатами полиметиновых красителей: наночастицы "невидимки" [Текст] / Б.И. Шапиро, Е.С. Кольцова, А.Г. Витухновский и др. // Рос. Нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – № 7-8. – С. 83-87.
33. **Fofang, N.T.** Plexcitonic Nanoparticles: Plasmon-Exciton Coupling in Nanoshell-J-Aggregate Complexes [Text] / N.T. Fofang, T.-H. Park, O. Neumann et al. // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8. – No. 10. – P. 3481-3487.
34. **Penninkhof, J.J.** Optical Properties of Spherical and Oblate Spheroidal Gold Shell Colloids [Text] / J.J. Penninkhof, A. Moroz, A. Van Blaaderen, A. Polman // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112. – No. 11. – P. 4146-4150.
35. **Коротун, А. В.** К расчету оптических характеристик и размерных сдвигов частоты поверхностных плазмонов биметаллических наносфер [Текст] / А. В. Коротун, В. В. Погосов // ФТТ. – 2021. – Т. 63. – № 1. – С. 120–131.
36. **Григорчук, М.І.** Поведінка лінії поверхневого плазмонного резонансу в металевих наночастинках [Текст] / М. І. Григорчук // Металофіз. новітні технол. – 2016. – Т. 38. – № 6. – С. 717-735.
37. **Grigorchuk, N. I.** Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect [Текст] / N. I. Grigorchuk, P. M. Tomchuk // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – id. 085448.