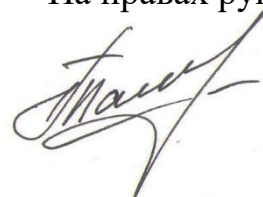


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Чевычелова Тамара Андреевна

**НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ
НАНОЧАСТИЦ И ИХ СМЕСЕЙ С МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЕЙ**

Специальность

1.3.6. Оптика

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор ОВЧИННИКОВ О.В.

Воронеж 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ И ИХ СМЕСЕЙ С МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	15
1.1 Спектральные свойства наночастиц благородных металлов	16
1.2 Нелинейно-оптические свойства ансамблей наночастиц серебра и золота..	37
1.3 Лазерно-индуцированная трансформация плазмонных наночастиц	51
1.4 Нелинейно-оптические свойства смесей органических молекул красителей и плазмонных наночастиц	57
ГЛАВА 2 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК И СИНТЕЗА ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ	61
2.1 Методы исследования и аппаратура	61
2.1.1 Метод Z-сканирования	61
2.1.2 Метод фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения	69
2.1.3 Методика спектрофотометрии коллоидных растворов плазмонных наночастиц и их смесей с молекулами красителей	72
2.1.4 Методики люминесцентной спектроскопии	73
2.1.5 Методики структурных исследований	74
2.2 Методики синтеза экспериментальных образцов	74
2.2.1 Методики синтеза сферических наночастиц Au и Ag и core/shell наночастиц Au/SiO ₂ и Ag/SiO ₂ [198,199]	74
2.2.2 Методика синтеза треугольных нанопризм Ag	78
2.2.3 Методика синтеза плазмонных наностержней Au и core/shell наностержней Au/SiO ₂ [193,194,199]	80
2.2.4 Методика приготовления смесей растворов красителей и плазмонных наночастиц [206-208]	83
ГЛАВА 3 НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛЕ 10 нс ИМПУЛЬСОВ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ YAG:Nd ³⁺ ЛАЗЕРА (532 нм)	87
3.1 Исследование нелинейно-оптических свойств плазмонных наночастиц разной формы методом Z-сканирования [192,193]	87
3.2. Влияние диэлектрической оболочки SiO ₂ на нелинейно-оптические свойства плазмонных наночастиц [192,194]	97
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НАВЕДЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ	104

4.1	Время-разрешенная спектроскопия наведенного поглощения коллоидных наночастиц золота разной формы в поле фемтосекундных импульсов второй гармоники $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ лазера (400 нм) [196]	104
4.2	Время-разрешенная спектроскопия наведенного поглощения core/shell наночастиц Au/SiO_2 в поле фемтосекундных импульсов второй гармоники $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ лазера (400 нм) [197]	115
ГЛАВА 5 НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛЕ 10 нс ИМПУЛЬСОВ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ YAG:Nd^{3+} ЛАЗЕРА (532 нм)		123
5.1	Нелинейное поглощение лазерного излучения растворами красителя метиленового голубого в присутствии core/shell наночастиц золота Au/SiO_2 [206]	124
5.2	Нелинейно-оптические свойства красителя индоцианина зелёного в присутствии золотых наностержней Au/SiO_2	133
5.3	Нелинейная рефракция красителя розы бенгальской в присутствии треугольных нанопризм Ag	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		145
СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ		147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		151

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

КТ – квантовая точка

НЧ – наночастица

ПР – плазмонный резонанс

ПЭВ – плазмон-экситонное взаимодействие

SA – насыщение поглощения

RSA – обратное насыщение поглощения

ТРА – двухфотонное поглощение

MB – тиазиновый краситель метиленовый голубой

ICG – цианиновый краситель индоцианин зеленый

RB – ксантеновый краситель роза бенгальская

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ОТМ – однотемпературная модель теплопроводности НЧ

ДТМ – двухтемпературная модель теплопроводности НЧ

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возрастает интерес к оптике металлических наночастиц (НЧ), характерной особенностью которых является наличие интенсивных резонансов в спектрах экстинкции света, обусловленных высокодобротными коллективными когерентными колебаниями квазисвободных электронов [1-7]. Такого рода элементарные коллективные возбуждения получили название локализованных плазмонов. Они возникают под действием внешнего электромагнитного поля на резонансной частоте. Положение, полуширина и интенсивность соответствующих резонансов зависят от оптических характеристик вещества НЧ, их формы, а также окружающей НЧ среды [1-7]. Для НЧ благородных металлов (серебра и золота) в зависимости от размера и формы спектры экстинкции света располагаются в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра [1-7]. Значения сечений экстинкции света составляют $\sigma \sim 10^{-10}$ - 10^{-12} см² [1-7], а напряженностей локального электрического поля – $E \sim 10^2$ - 10^5 В·см⁻¹ [8,9]. Благодаря таким свойствам на их основе разрабатываются оптические функциональные элементы [10-11] и сенсоры для химических и биомедицинских технологий [1-3,9,12]; фотоэлектрические [7] и светоизлучающие диоды [13-15], фотокатализаторы [7,12,16]; нанолазеры (спайзеры) [17,18], оптические логические схемы, включая оптические переключатели и другие активные оптоэлектронные устройства [19-23].

Наряду с интересными спектральными свойствами, ансамбли плазмонных НЧ демонстрируют сильный нелинейно-оптический отклик [23-32]. Значения коэффициентов нелинейной рефракции и поглощения лазерного излучения достигают $\gamma \sim 10^{-7}$ - 10^{-11} см²·Вт⁻¹, $\beta \sim 10^{-3}$ - 10^{-10} см·Вт⁻¹, соответственно [33-41], что оказывается многообещающим для создания новых устройств, построенных на эффектах управления интенсивностью и фазой электромагнитной волны, в том числе ограничителей мощности, корректоров волнового фронта, модуляторов и пр. [30-32].

Фундаментальной проблемой, сдерживающей активное развитие указанных приложений, является выяснение механизма возникновения нелинейно-

оптического отклика в ансамблях плазмонных НЧ и приемов управления его эффективностью. Наиболее часто для этой цели используют метод Z-сканирования, заключающийся в определении зависимости коэффициента нормализованного пропускания лазерного излучения исследуемым образцом от его положения относительно фокальной плоскости расположенной на оптической оси длиннофокусной собирающей линзы [42-45]. Для НЧ серебра и золота, иммобилизованных в стекла, диспергированных в полимерах и в коллоидных растворах, наиболее часто наблюдают Z-сканы, форма которых характерна для обратного насыщенного поглощения (RSA), насыщенного (SA) и двухфотонного поглощения (TPA), а также нелинейной рефракции лазерного излучения [46-58]. Однако выяснение физических причин возникновения подобного рода Z-сканов для ансамблей плазмонных НЧ разной формы является сложной задачей, требующей анализа временной динамики электронных возбуждений в НЧ [28]. Как известно, локализованный плазмон в НЧ серебра и золота в когерентном состоянии имеет малое время жизни $\sim 10\text{-}40$ фс [28]. Поэтому интерпретация нелинейно-оптического отклика, полученного при воздействии пико- и наносекундных импульсов требует учета процессов распада когерентного состояния локализованного плазмона. Анализ более поздних стадий распада плазмона представляет интерес для выяснения закономерностей лазерно-индуцированной перестройки НЧ и ее вклада в наблюдаемые нелинейно-оптические отклики.

До настоящего времени процессы, обеспечивающие лазерно-стимулированную трансформацию НЧ благородных металлов, а также возникновения нелинейного поглощения и рефракции лазерных импульсов, вместе не рассматривались. В работе [59] впервые обращено внимание на то, что, наряду с динамическим рассеянием лазерного излучения ансамблями НЧ их структурная перестройка в поле лазерного излучения может определять вид Z-сканов, характерных для просветления и обратного насыщения поглощения. Однако детализация стадий и механизмов процессов, определяющих лазерно-индуцированную трансформацию плазмонных НЧ необходима для обоснования

модели формирования нелинейно-оптического отклика в каждой конкретной ситуации. В настоящее время выполнено значительное число исследований, показывающих, что лазерно-стимулированная трансформация плазмонных НЧ происходит, как правило, в результате электронной эмиссии, кулоновского взрыва, фототермической абляции и плавления [60-71]. Вероятна также одновременная реализация нескольких из указанных механизмов. Однако специфические проявления каждого из перечисленных процессов в картинах Z-сканирования в литературе не обсуждается.

В свою очередь, установление механизмов возникновения нелинейного поглощения и рефракции лазерного излучения в ансамблях плазмонных НЧ с учетом динамики возбуждения открывает возможности для установления механизма влияния плазмон-экситонного взаимодействия (ПЭВ) в смесях молекул красителей или квантовых точек с плазмонными НЧ на их нелинейно-оптический отклик [72-75]. Это направление особенно интересно с точки зрения создания новых квантовых сенсоров и датчиков [10,20,74]. Как известно, ПЭВ влияет на спектр и вероятности оптических переходов в молекулах красителей [72,76-78] и реализуется в различных режимах связи между компонентами и проявляется в спектрах их люминесценции в виде эффектов Перселла и Фано, расщепления Раби и т.п. [72,73]. В настоящее время имеются экспериментальные наблюдения, свидетельствующие о существенном влиянии указанных эффектов на нелинейно-оптические свойства ассоциатов плазмонных НЧ и молекул красителей [79-86]. Например, показано влияние НЧ серебра и золота на нелинейно-оптические свойства некоторых органических красителей, таких как фентазин, метиленовый голубой, уранин, родамин 6Ж, бетацианин [79-82]. Однако чувствительность к ПЭВ нелинейного поглощения и рефракции лазерных импульсов, обладающих “накопительным” действием, возникающих в результате оптических переходов между реальными состояниями, остается не выясненной окончательно. Таким образом, выяснение механизмов формирования нелинейно-оптического отклика в плазмонных НЧ и их смесях с люминесцирующими

молекулами красителей является актуальной задачей современной оптики наночастиц.

Целью работы является установление механизмов нелинейного поглощения и рефракции 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) в ансамблях плазмонных НЧ разной формы и их смесях с органическими молекулами красителей с учетом фемтосекундной динамики электронных возбуждений.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих основных задач:

1. Установление закономерностей нелинейного поглощения и рефракции 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) в ансамблях плазмонных НЧ серебра и золота разной формы методом Z-сканирования.
2. Эмпирическое обоснование механизмов нелинейного отклика в коллоидных растворах плазмонных НЧ серебра и золота разной формы, наблюдаемого в поле 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм).
3. Анализ фемтосекундной динамики электронных возбуждений НЧ Au и Au/SiO₂ сферической и цилиндрической формы методом время-разрешенной спектроскопии наведенного поглощения и детализация процессов их лазерно-стимулированной перестройки в условиях электрон-фононной релаксации декогерентного состояния плазмона, а также их взаимосвязи с данными, полученными методом Z-сканирования.
4. Установление механизмов влияния плазмонных НЧ на нелинейное поглощение и рефракцию 10 нс лазерных импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) органическими молекулами красителей.

Объектами исследования служили коллоидные НЧ золота и серебра сферической формы (далее НЧ Au и НЧ Ag) средним размером 15 нм и 20 нм, соответственно; наностержни золота (НСт Au) с различным средним аспектным соотношением сторон 6x18 нм, 4.5x16 нм и 6x26 нм; core/shell НЧ серебра и золота сферической и цилиндрической формы с толщиной оболочки из диоксида кремния от 5 до 25 нм (НЧ Au/SiO₂ и НСт Au/SiO₂); треугольные нанопризмы

серебра (НТ Ag) средней длиной ребра 38 и 60 нм. Выбор коллоидных НЧ осуществляли на основании разной степени близости оптических резонансов в экстинкции света к длине волны пробных импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера. Кроме того, были получены смеси плазмонных НЧ с органическими молекулами красителей различных классов: фентазиновый – метиленовый голубой (MB), цианиновый – индоцианин зеленый (ICG) и ксантеновый – роза бенгальская (RB). Молекулы органических красителей обладали спектрами поглощения и люминесценции, в достаточной степени перекрывающимися со спектрами экстинкции света ансамблями плазмонных НЧ.

Научная новизна работы

- 1) Определена критическая интенсивность 10 нс лазерных импульсов на длине волны 532 нм, составившая $17 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$, начиная с которой происходит фотодеструкция НЧ Au и Ag несферической геометрии.
- 2) Установлено, что формирование диэлектрической оболочки SiO₂ на сферических и цилиндрических НЧ Au обеспечивает их более эффективный нагрев вследствие замедления релаксационных процессов передачи тепла от решеточной подсистемы в окружающую среду из-за уменьшения константы тепловых потерь $h_{\text{core/shell}} < h_{\text{НЧ}}$ ($h_{\text{core/shell}} = 4 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ для НЧ Au/SiO₂ и $h_{\text{НЧ}} = 8 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ для НЧ Au), но диэлектрическая оболочка SiO₂ блокирует лазерно-стимулированную деструкцию НЧ Au, препятствуя кулоновскому взрыву и стабилизируя горячее или расплавленное внутри нее металлическое ядро.
- 3) Впервые наблюдалось усиление нелинейного поглощения 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) красителями MB и ICG в присутствии НЧ Au/SiO₂ и НСт Au/SiO₂, вызванное увеличением сечения триплет-триплетного перехода в молекулах MB и изменением синглет-синглетного и триплет-триплетного переходов в молекулах ICG при плазмон-экситонном взаимодействии.
- 4) Установлено возрастание коэффициентов нелинейного поглощения 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) для водного раствора красителя MB ($\beta_{\text{MB}} = 0.90 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$) и этанольного раствора красителя ICG

($\beta_{\text{ICG}} = 9.00 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$) в присутствии НЧ Au/SiO₂ и НСт Au до значений, составляющих $\beta_{\text{MB/Au/SiO}_2} = 2.05 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $\beta_{\text{ICG/Au/SiO}_2} = 6.00 \cdot 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$, соответственно.

5) Продemonстрировано изменение знака и величины коэффициента нелинейной рефракции 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) красителя RB $\gamma_{\text{RB}} = -2.00 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$ в присутствии плазмонных НТ Ag до значения $\gamma_{\text{RB/НТ Ag}} = 4.00 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$, связанное с перераспределением заселенности синглетных и триплетных уровней молекул красителя.

Практическая ценность работы

Результаты фундаментальных исследований нелинейно-оптических свойств НЧ и их смесей с органическими красителями открывают новые возможности для разработки оригинальных систем управления интенсивностью лазерного излучения наносекундной длительности, в частности, пассивных ограничителей мощности оптического излучения и систем защиты глаз человека, а также приборов и устройств от мощного лазерного излучения. Разработанные приемы управления нелинейно-оптическим откликом в смесях НЧ с органическими красителями могут быть использованы при выравнивании интенсивности световых потоков в волоконно-оптических системах передачи и обработки информации, а также при создании новых конструкций модуляторов, корректоров волнового фронта и т. п.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Механизм просветления коллоидных растворов плазмонных сферических наночастиц и наностержней золота, сферических наночастиц и треугольных нанопризм серебра под действием 10 нс лазерных импульсов на длине волны 532 нм при интенсивностях излучения выше $17 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ состоит в лазерно-стимулированном преобразовании их формы и размера.

2. Значения констант электрон-фононного взаимодействия, полученных с помощью метода фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения, для сферических наночастиц и наностержней золота, составляют $\gamma_{\text{НЧ}} = 7 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$

и $\gamma_{\text{HCT}} = 12 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$, соответственно, а для сферических core/shell наночастиц Au/SiO₂ – $\gamma_{\text{core/shell}} = 5 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$.

3. Механизм лазерно-стимулированного преобразования наночастиц состоит в их плавлении под действием излучения второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм), начиная с интенсивности, составляющей для коллоидных растворов наностержней золота – $17 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$, сферических наночастиц золота – $14 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$, треугольных нанопризм серебра – $5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ и сферических наночастиц серебра – $6 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$.

4. Эффект усиления обратного насыщенного поглощения и роста соответствующего коэффициента нелинейного поглощения более, чем в два раза ($\beta_{\text{MB/Au/SiO}_2} = 2.05 \cdot 10^{-8} \text{ см Вт}^{-1}$), вызванный увеличением сечения триплет-триплетного перехода в молекулах метиленового голубого при плазмон-экситонном взаимодействии в присутствии плазмонных наночастиц Au/SiO₂ в органических молекулах красителя метиленового голубого.

Степень надежности и достоверности результатов диссертации

Надежность научных результатов, представленных в диссертации, обеспечивается применением комплексного подхода к исследованию закономерностей нелинейно-оптического отклика плазмонных НЧ серебра и золота, а также их гибридных ассоциатов с молекулами органических красителей современным методом Z-сканирования с привлечением результатов структурных и спектральных исследований, как компонентов, так и самих гибридных ассоциатов. Надежность научных результатов подтверждается также систематической воспроизводимостью исследуемых нелинейно-оптических свойств объектов и многократной экспериментальной проверкой результатов измерений.

Достоверность научных положений, выносимых на защиту, подтверждается независимыми экспертными оценками рецензентов научных журналов, входящих в перечень ВАК и индексируемых международными базами данных, в которых опубликованы статьи, содержащие основные результаты работы.

Личный вклад автора

Настоящая работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» и проводилась в соответствии с планом ее НИР (грант РНФ № 19-12-00266 «Управление фотостабильностью и квантовым выходом ИК люминесценции коллоидных квантовых точек сульфида серебра для приложений квантовой сенсорики» (2019-2021 гг.), грант Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ НШ-2613.2020.2. «Фотопроцессы в гибридных наноструктурах для квантовых сенсоров нового поколения» (2020-2021 гг.), грант РНФ №22-22-00842 «Нелинейное поглощение и рефракция лазерных импульсов в плазмон-экситонных наноструктурах» (2022-2023 гг.), грант Президента РФ МК-4408.2022.1.2 «Нелинейно-оптические свойства наноструктур с плазмон-экситонным взаимодействием» (2022-2023 гг.), госзадание Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности в рамках базовой части FZGU-2020-0035 «Нелинейные задачи физики и математики с приложениями к лазерной физике и гидродинамике» (2020-2023 гг.), грант Президента РФ МК-3411.2021.1.2 «Низкопороговые ограничители мощности на основе гибридных ассоциатов органических красителей и плазмонных наночастиц» (2021-2022 гг.), грант РФФИ № 20-52-81005 ЕАПИ_т «Динамика электронных возбуждений в ассоциатах квантовых точек и плазмонных наночастиц» (2020-2023 гг.)). Определение задач исследования и постановка экспериментов осуществлялась под руководством зав. кафедрой оптики и спектроскопии, доктора физико-математических наук, профессора Овчинникова Олега Владимировича, которому автор выражает глубокую благодарность. Автор выражает глубокую признательность д.ф.-м.н., профессору кафедры оптики и спектроскопии ВГУ Смирнову Михаилу Сергеевичу, к.ф.-м.н., доцентам кафедры оптики и спектроскопии ВГУ Гревцевой Ирине Геннадьевне, Кондратенко Тамаре Сергеевне, Перепелице Алексею Сергеевичу, к.ф.-м.н., преподавателю кафедры оптики и спектроскопии ВГУ Звягину Андрею Ильичу.

Все включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора методов исследования и выполнены эксперименты, анализ и интерпретация

полученных результатов. Сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях различного уровня: XII Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики – 2020» (Санкт-Петербург, Россия, 2020), XXVI Международная научная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2020), X Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, Россия, 2021), XXI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, Россия, 2021), XVIII молодежная конференция с международным участием по люминесценции и лазерной физике LLPh-2021 (Иркутск, Россия, 2021), 14-я Международная конференция, посвященная 100-летию Белорусского государственного университета «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, Беларусь, 2021), 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Догопрудный, Россия, 2021), XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, Россия, 2022), II Всероссийская научная конференция с международным участием «ЕНИСЕЙСКАЯ ФОТОНИКА – 2022» (Красноярск, Россия, 2022), II Всероссийская молодежная конференция «Высокоточная диагностика функциональных материалов лабораторные и синхротронные исследования» (Воронеж, Россия, 2022), XXVI Молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, Россия, 2022), XX Всероссийский Молодежный конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике, посвященный 100-летию со дня рождения Н.Г. Басова (Самара, Россия, 2022 г.).

Публикации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 26 научных работах, в том числе в 9 научных статьях в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и индексирующихся базами данных Web of Science и Scopus, а

также в 1 Патенте РФ на изобретение. Работы [A1, A5] опубликованы в журналах первого квартиля (Q1), [A4] – второго (Q2), [A2-A3, A6-A9] – третьего (Q3). В опубликованных работах полностью отражено основное содержание, результаты и выводы, сформулированные в диссертационной работе.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, содержит 55 рисунков, 6 таблиц. Список литературы содержит 238 наименований.

ГЛАВА 1 НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ И ИХ СМЕСЕЙ С МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Благодаря развитию технологий синтеза и особым оптическим свойствам НЧ металлов сформировался большой интерес к их применению в устройствах фотоники и оптоинформатики [1-22]. При этом неоднократно обращалось внимание на высокие значения действительной и мнимой компонент тензора нелинейной восприимчивости. Высокие значения коэффициентов нелинейной рефракции, нелинейного поглощения и быстрота наступления нелинейного отклика в ансамблях НЧ связаны с их особыми спектральными свойствами [23-58]. Столь интересные нелинейно-оптические свойства металлических НЧ получены с использованием лазеров на длинах волн, близких к максимуму в спектре экстинкции света. При лазерном возбуждении в НЧ благородных металлов вблизи резонанса экстинкции света возбуждаются когерентные коллективные колебания квазисвободных электронов проводимости. Возникающий локализованный плазмонный резонанс приводит к локальному усилению поля в ближней зоне плазмонных НЧ, что может сказываться на увеличении нелинейных компонент тензора восприимчивости по сравнению с массивным металлом.

Исследования в этой области привели к постепенному сдвигу основных направлений в нелинейной оптике: от когерентных, фазово-согласованных оптических взаимодействий, происходящих на многих длинах волн, к нелинейным оптическим процессам, в которых оптическое (ближнее) поле взаимодействует с веществом всего на нескольких длинах волн или даже на субволновом уровне. В данной главе выполнен обзор литературы, посвященной развитию представлений о спектральных свойствах НЧ, объяснению природы наблюдаемых резонансов, их взаимосвязи с плазмонными возбуждениями, динамика которых определяет как усиление различных оптических эффектов, в том числе нелинейно-оптических, так и структурную устойчивость НЧ, возможности изменения их формы и размеров.

1.1 Спектральные свойства наночастиц благородных металлов

Наночастицы металлов эффективно ослабляют падающее на них оптическое излучение. Особый интерес представляют НЧ серебра (НЧ Ag) и золота (НЧ Au), поскольку они демонстрируют интенсивные резонансы в спектрах экстинкции света, расположенные в видимой и ближней ИК области. Значения молярного коэффициента экстинкции света в них достигают величины $\varepsilon \sim 10^8\text{-}10^{10} \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [4,5]. Положение этих резонансов зависит от оптических характеристик вещества, из которого они синтезированы, их геометрии, а также окружающей их матрицы или пассивирующей оболочки [1-7]. Значения сечений экстинкции света оказались превышающими их геометрические сечения в десятки раз [1-9]. Благодаря столь сильным оптическим резонансам, падающее электромагнитное поле концентрируется вблизи НЧ [8,9]. Наряду с сильным и селективным рассеянием света было обнаружено, что локальное электрическое поле НЧ влияет на люминесценцию молекул и квантовых точек, комбинационное рассеяние и ИК поглощение [72-86]. Возможность многократного усиления перечисленных эффектов привело к созданию целого арсенала спектроскопических приемов, используемых в сенсорике [2,10,12,20]. К тому же, в последние годы обнаружено усиление фотокаталитического отклика полупроводниковых структур в присутствии НЧ металлов, имеющих соответствующие резонансы в экстинкции света в области спектральной чувствительности фотокатализатора [7,12,16]. Показано, что определяющую роль в этом случае имеют эффекты локального поля и усиления эффективности инжекции носителей заряда [16]. Наконец, возможность использования НЧ металлов в качестве нанорезонаторов и наноантенн создает перспективу для создания излучателей с определенным квантовым выходом, частотой и статистикой излучения фотонов [14-18].

Положение и интенсивность резонансов экстинкции света оказывают существенное влияние на нелинейно-оптические свойства как самих НЧ, так и на процессы, происходящие в осцилляторах, расположенных в субволновой (ближней) зоне, например, в молекулах, молекулярных агрегатах, квантовых точках и т.п.

Важное значение для всех перечисленных приложений имеет возможность настраивать оптические резонансы НЧ с помощью вариации материала, из которого они изготовлены, их окружающей матрицы в пределах от ближнего УФ (НЧ Pt) и видимой части спектра (НЧ Ag, Au, Cu) до ИК-диапазона (НЧ несферической формы) [87-146]. Достижения в области коллоидного синтеза металлических НЧ позволили реализовать их в различной форме: от сферической до сложной, такой как наноболочки, нанопроволоки, нанокубики, нанозвезды, нанопирамиды и др., что также обеспечивает управление положением оптических резонансов [87-146].

Теоретическое описание оптического отклика металлических НЧ в рамках квантово-механических представлений встречает большие технические трудности в силу необходимости решать многоэлектронную задачу. Однако хорошее согласие с экспериментом дает рассмотрение проблемы взаимодействия света с металлическими НЧ в рамках классической электродинамики. Одними из первых исследования в этом направлении выполняли Дж. Рэлей [87], Г. Ми [88] и Р. Ганс [89]. Оптический отклик НЧ при их взаимодействии с плоской электромагнитной волной хорошо описывается в результате решения системы уравнений Максвелла [90].

Теория, предложенная в 1908 году Г. Ми, дает точное аналитическое решение задачи дифракции электромагнитной волны на однородной частице сферической формы, находящейся в однородной среде. Решение системы уравнений Максвелла в сферических координатах для одной сферической НЧ базируется на разложении электромагнитного поля в виде бесконечной суммы расходящихся сферических волн и сшивки тангенциальных составляющих напряженностей электрического и магнитного полей на границе сферы [88]. В результате составляющие напряженности поля рассеянного света представляются бесконечными рядами по элементарным решениям волнового уравнения [91]. Отдельные члены этих рядов называют парциальными волнами [91].

Нахождение напряженностей электрического и магнитного полей внутри и вблизи НЧ дает возможности для расчета интегральных сечений экстинкции и

рассеяния света. Сечение поглощения света можно записать с помощью оптической теоремы, согласно которой интегральное сечение экстинкции σ_{ext} является суммой сечений поглощения σ_{abs} и рассеяния σ_{sca} [92]:

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{sca}}. \quad (1.1)$$

В рамках решения Ми сечения экстинкции и рассеяния света описываются сферическими функциями Бесселя и Ханкеля, которые являются функциями относительного комплексного показателя преломления $m = \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_a}$, представляющего собой отношение комплексного показателя преломления материала частицы $\tilde{n}_i$ к показателю преломления $\tilde{n}_a$ окружающей ее среды, и дифракционного параметра $\rho = \frac{2\pi a \tilde{n}_a}{\lambda}$, показывающего влияние размера (радиуса) НЧ a и показателя преломления $\tilde{n}_a$ окружающей ее внешней среды:

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{2\pi}{k_a^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l^2(l+1)^2}{2l+1} (|c_l|^2 + |b_l|^2), \quad (1.2)$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k_a^2} \text{Im} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l l(l+1)(c_l - b_l), \quad (1.3)$$

в которых коэффициенты $c_l = i^l C_l$ и $b_l = -i^l B_l$ содержат выражения для электрических и магнитных парциальных волн разной мультипольности:

$$C_l = i^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \frac{j_l(\rho) j_l'(\rho) - m j_l(m\rho) j_l'(\rho)}{h_l(\rho) j_l'(\rho) - m j_l(m\rho) h_l'(\rho)}, \quad (1.4)$$

$$B_l = i^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \frac{j_l(\rho) j_l'(m\rho) - j_l(m\rho) j_l'(\rho)}{m h_l(\rho) j_l'(m\rho) - j_l(m\rho) h_l'(\rho)}, \quad (1.5)$$

где j_l, h_l и j_l', h_l' – сферические функции Бесселя и Ханкеля и их производные, соответственно.

Резонанс для коэффициента c_l наблюдается при условии:

$$\frac{h_l(\rho)}{m h_l'(\rho)} = \frac{j_l(m\rho)}{j_l'(m\rho)}. \quad (1.6)$$

В свою очередь, резонанс для коэффициента b_l возникает при условии:

$$\frac{h_l'(\rho)}{m h_l(\rho)} = \frac{j_l'(m\rho)}{j_l(m\rho)}. \quad (1.7)$$

В результате выполненного в рамках классической электродинамики расчета было показано, что при определенных значениях параметров ρ и m для сечений экстинкции, рассеяния и поглощения света на определенной длине волны

следует ожидать оптического резонанса в результате вариации размера НЧ или резонанса для НЧ определенного размера по мере сканирования длин волн λ оптического спектра [88]. Таким образом, под действием падающей световой волны НЧ поляризуется и становится источником бесконечного числа вторичных распространяющихся по всем направлениям волн, амплитуды и фазы которых определяются параметрами ρ и m и порядком соответствующей парциальной волны l . Наблюдаемое в эксперименте рассеянное излучение является результатом интерференции когерентных вторичных волн и имеет индикатрису, определенную параметром порядка волны l [91].

Успешное применение теории Ми почти сразу было продемонстрировано для коллоидных НЧ Au [93], а несколько позже – для коллоидных НЧ Na [94]. Однако, расчеты были выполнены только для дипольной моды. Использование этой теории в полной мере встречало трудности, связанные с необходимостью выполнения громоздких математических расчетов. Поэтому большинство исследователей, как тогда, так и теперь используют квазиклассическое приближение, выражения для которого было получено еще Дж. Рэлеем [87].

Квазистатическое приближение теории Ми основано на том, что электромагнитное поле в НЧ, размеры которых гораздо меньше длины волны $r \ll \lambda$, а точнее $R/\lambda \leq 0.01$ [92], постоянно и однородно. Предполагается, что положительно заряженные атомные остовы в НЧ неподвижны, а электроны проводимости смещаются относительно них под действием внешнего электрического поля. Используя граничные условия на поверхности сферы, вычисляют динамическую поляризуемость сферической НЧ через диэлектрические проницаемости металла ϵ_i [94] и окружающей среды ϵ_a [96]:

$$\tilde{\alpha} = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_i - \epsilon_a}{\epsilon_i + 2\epsilon_a}. \quad (1.8)$$

Сечения экстинкции и рассеяния света в квазистатическом приближении для НЧ размером менее 20 нм совпадают с выражениями для дипольной электрической моды в теории Ми [97]:

$$\sigma_{\text{ext}} \approx \sigma_{\text{abs}} = 4\pi k_a V \text{Im}[\tilde{\alpha}(\omega)], \quad (1.9)$$

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{8\pi}{3} k_a^4 V^2 |\tilde{\alpha}(\omega)|^2, \quad (1.10)$$

где $k_a = \frac{2\pi n_a}{\lambda}$ – значение волнового вектора световой волны в среде с показателем преломления n_a , V – объем НЧ. Таким образом, в квазистатическом приближении условие резонанса $\varepsilon_i = -2\varepsilon_a$. Учет частотных зависимостей $\varepsilon_i(\omega)$ и $\varepsilon_a(\omega)$ позволяет найти резонансную частоту. Из выражений (1.8)-(1.10) можно видеть, что сечение экстинкции и рассеяния света зависит от диэлектрической проницаемости материала ε_i и размера НЧ.

В квазистатическом режиме фазовые сдвиги, связанные с эффектом запаздывания электромагнитного поля по диаметру НЧ малы, то есть сохраняется временная, а не пространственная зависимость фазы электромагнитного поля [92]. Поэтому НЧ ощущают поле с пространственно постоянной, хотя и зависящей от времени, фазой [92]. В работе [98] было выполнено сравнение результатов, которые дает теория Ми и ее квазистатическое приближение, получившее экспериментальное подтверждение (рис. 1.1, б, с). Однако одни из первых расчетов с помощью ЭВМ были выполнены существенно раньше [99]. В работах [98,99] показана зависимость положений резонансов в спектрах экстинкции света от размера НЧ серебра и золота (рис. 1.1 а). По оси ординат отложен фактор эффективности экстинкции света Q , определяемый как отношение сечения экстинкции σ_{ext} к площади поперечного сечения НЧ. В рамках теории Ми в полосе экстинкции света НЧ размером менее 20 нм наблюдается один максимум (рис. 1.1, а, б) в области 390-420 нм для серебра и 505-530 нм для золота. С увеличением размера НЧ и увеличением параметра ρ , соответственно, этот максимум сдвигается в длинноволновую область и уширяется (рис. 1.1, а, б). Кроме того, в полосе экстинкции света НЧ серебра размером более 50 нм может быть несколько максимумов, обусловленных вкладом от парциальных волн более высоких порядков (рис. 1.1, а). С увеличением размера НЧ число максимумов увеличивается, а их интенсивность снижается. Например, для НЧ Ag размером 680 нм в полосе экстинкции света наблюдается 5 слабо выраженных максимумов. В этих работах также обращено внимание на то, что размерная дисперсия

приводит к перераспределению интенсивностей в максимумах спектров экстинкции света, что затрудняет выявление их точного числа. Квазистатическое приближение теории Ми для НЧ золота размером от 5 до 90 нм дает положение максимума экстинкции около 510 нм, нечувствительное к размеру НЧ, тогда как теория Ми предсказывает данное положение максимума для НЧ размером 5-20 нм (рис. 1.1, б, с). Теория Ми лучше согласуется с экспериментальными данными, чем ее квазистатическое приближение, для НЧ размером 5-100 нм, которые не имеют ярко выраженных мультипольных резонансов более высокого порядка.

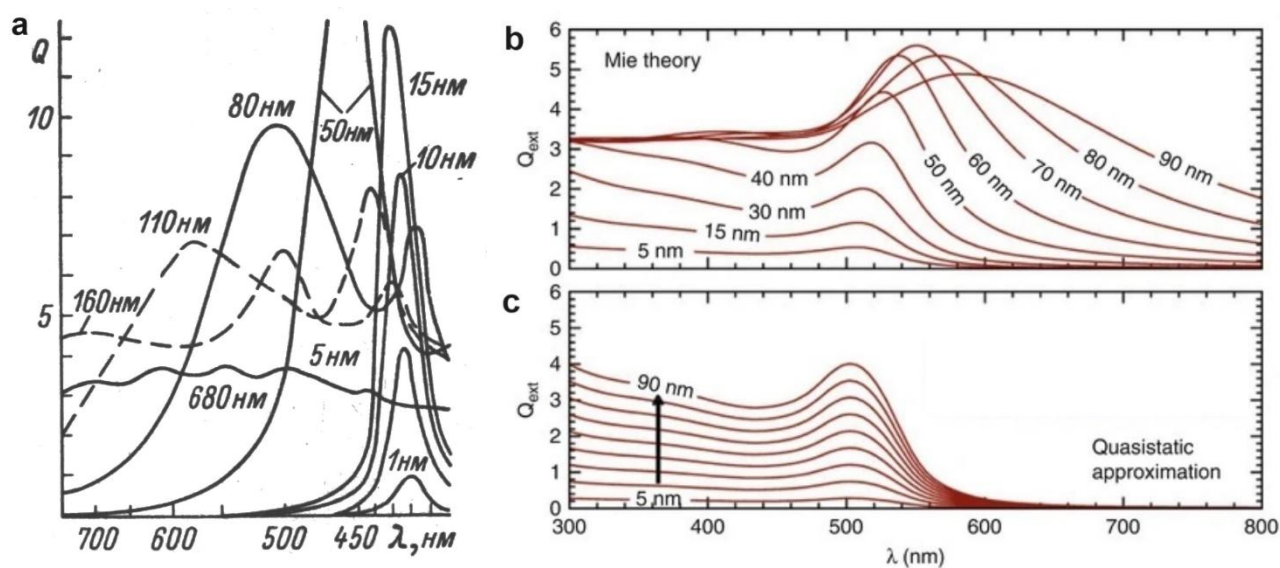


Рисунок 1.1 – Факторы эффективности экстинкции света (Q) наносфер Ag, полученные численными расчетами в рамках теории Ми [99] (a) и наносфер Au, полученные в рамках теории Ми (b) и ее квазистатического приближения (c) [98]

Информативность и актуальность точного решения задачи Ми для металлических НЧ не теряет актуальности и сегодня [1-9,100]. Глубокий анализ основных результатов теории Ми привел к заключению о том, что пики ослабления света металлическими НЧ обусловлены возбуждением колебаний зарядов вблизи ее поверхности [101]. При решении задачи о природе коллоидной полосы, возникающей в результате фотолиза ионных кристаллов (KCl и NaBr), У. Дойл в конце 50-х годов прошлого столетия [102], опираясь на результаты работы Л. Тонкса [103] и Х. Дженсена [104] пришел к заключению о том, что объяснение происхождения полосы экстинкции света, вызванной коллоидными НЧ металла (K и Na) связано с возникновением в них коллективных дипольных

колебаний электронов проводимости, которые можно рассматривать как локализованное элементарное возбуждение системы, состоящей из НЧ и окружающей среды. Этот резонанс в работе [102] был назван “ограниченным плазмонным резонансом”.

Происхождение резонансов объясняется возникновением в НЧ когерентных коллективных колебаний квазисвободных электронов при взаимодействии с электромагнитным полем на частоте этих колебаний. Действительно, в рамках классической теории Друде-Лоренца-Зоммерфельда [92,105] свободные электроны проводимости массивного металла колеблются под действием возвращающей силы со стороны положительно заряженных остовов решетки, которая противоположна силе, действующей со стороны изменяющегося электромагнитного поля падающего света (рис. 1.2, а). В этом отношении модель Друде-Лоренца-Зоммерфельда подразумевает существование максимально возможной связи между электронами, так как все они действуют синфазно, то есть когерентно, при возмущении. Эти коллективные колебания в случае НЧ называются локализованными плазмонами, а наблюдаемые резонансы получили название локализованных плазмонных, поскольку они ограничены объемом НЧ, то есть находятся между поверхностью металлов и окружающей диэлектрической средой. Таким образом, электроны проводимости в НЧ действуют как система осцилляторов, колеблющихся с частотой ω_p .

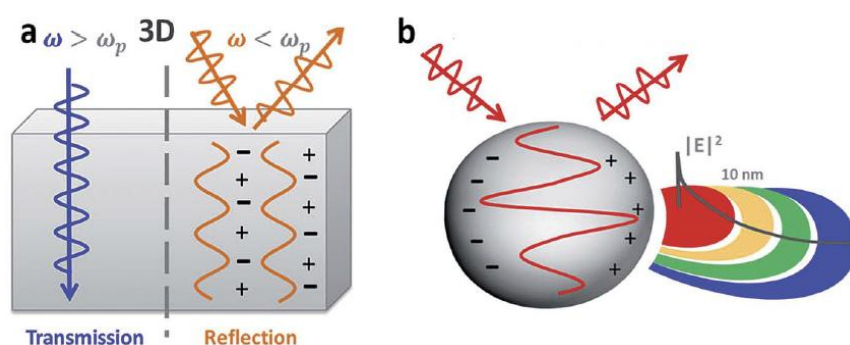


Рисунок 1.2 – Взаимодействие света с массивным металлом (а) и НЧ (b) [2]

Электромагнитный отклик массивного металла определяется комплексной диэлектрической проницаемостью [97]:

$$\varepsilon^{\text{bulk}}(\omega) = \tilde{\varepsilon}_1 + i\tilde{\varepsilon}_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (1.11)$$

в которой действительная часть диэлектрической проницаемости $\tilde{\varepsilon}_1$ представлена выражением:

$$\tilde{\varepsilon}_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \cong 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (1.12)$$

а мнимая часть $\tilde{\varepsilon}_2$:

$$\tilde{\varepsilon}_2 = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \cong \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau}, \quad (1.13)$$

здесь τ – время релаксации, $\gamma = 1/\tau$ – скорость затухания электронных колебаний в объемном металле; ω_p – плазменная частота или частота Друде [97], которая представляет собой частоту продольных коллективных колебаний электронов в слое металла:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m_e}}, \quad (1.14)$$

где N – концентрация свободных электронов, e – заряд электрона, m_e – масса электрона. При этом возникновение плазмонов в плоском слое металла на частоте $\omega = \omega_p$ возможно при условии $\tilde{\varepsilon}_1 = 0$ [97]. В таком случае говорят о поверхностных плазмонах [97]. Связь свободных электронов с ионным остовом в некоторых случаях описывают эффективной массой m^* [106], которая, в свою очередь, изменяет ω_p .

Константа релаксации γ связана со средней длиной свободного пробега электрона l в массивном металле соотношением $\gamma = v_f/l$, где v_f – скорость Ферми. Скорость затухания электронных колебаний в объемном металле определяется электрон-фононным рассеянием γ_{ph} , рассеянием электронов на примесях γ_{defect} и поверхности γ_{surf} [92]:

$$\gamma = \gamma_{ph} + \gamma_{defect} + \gamma_{surf}. \quad (1.15)$$

Свет, имеющий частоту выше плазменной $\omega > \omega_p$ (УФ-диапазон для металлов), проникает вглубь массивного металла, затухает в скин-слое за счет поглощения при межзонных переходах. При частоте света гораздо превышающей плазменную частоту $\omega \gg \omega_p$, металл становится для него прозрачным [92,97].

Излучение с частотой, меньшей плазменной $\omega < \omega_p$ вызывает колебания электронов в противофазе и отражается от поверхности (рис.1.2, а) [92,97]. Действительная часть диэлектрической проницаемости $\tilde{\epsilon}_1$ (1.12) описывает движение свободных и связанных зарядов в материале и влияет на коэффициент отражения и пропускания (преломления). Мнимая часть $\tilde{\epsilon}_2$ (1.13) описывает затухание световой волны в металле, вызванное поглощением электронами проводимости, поскольку металлы имеют полностью заполненную валентную зону и частично заполненную зону проводимости. Например, желтый цвет золота определяют межзонные переходы из нижележащих зон в зону проводимости или из зоны проводимости в более высокие незанятые подзоны. В благородных металлах межзонные переходы имеют энергию 2.1, 3.8 и 2.4 эВ для Cu, Ag и Au, соответственно [92]. Они относятся к электронным переходам между полосами 3d-4s, 4d-5s и 5d-6s, соответственно. Поэтому межзонные переходы вносят значительный вклад в реальную диэлектрическую проницаемость [92,97]:

$$\epsilon^{exp}(\omega) = \epsilon^{Drude}(\omega) + \epsilon^{IB}(\omega). \quad (1.16)$$

С учетом (1.6) выражение (1.1) примет вид:

$$\epsilon^{bulk}(\omega) = \tilde{\epsilon}_1 + i\tilde{\epsilon}_2 = \epsilon^{IB}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (1.17)$$

где $\epsilon^{IB}(\omega)$ – вклад межзонных переходов в диэлектрическую проницаемость металла.

Таким образом, в реальных металлах объемный плазмон возникает на частоте, смещенной из-за межзонных переходов в длинноволновую сторону от ω_p , определяемой моделью Друде (1.14) [105].

Оптические резонансы в спектрах экстинкции света металлических НЧ расположены на тех частотах, на которых обычная диэлектрическая проницаемость металлов не испытывает никаких резонансов. Возникновение самих полос связано с появлением резонансов локального электрического поля световой волны внутри металлических НЧ. Падающее электрическое поле, постоянное вдоль НЧ, вызывает равномерное смещение электронной плотности относительно положительного ионного остова и возвращающую силу (рис. 1.2, b).

Резонансные частоты для поверхностных мод сферической НЧ разной мультипольности имеют вид [92]:

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \frac{l+1}{l}\varepsilon_i}}, \quad (1.18)$$

где l – порядок парциальной волны. Частота наиболее сильных поверхностных дипольных колебаний зарядов в малых сферических НЧ соответствует значению $l = 1$, называемой также частотой Фрелиха:

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_i}}. \quad (1.19)$$

Это выражение можно непосредственно получить из формулы Ми, дающей максимум поглощения света при выполнении условия $\varepsilon_i(\omega) = -2\varepsilon_a$. Таким образом, характерной особенностью малых металлических НЧ является то, что резонансные частоты лежат ниже плазменной частоты и зависят от диэлектрической проницаемости окружающей среды ε_a . Геометрия НЧ также определяет частоту резонанса локализованного плазмона и приводит к отрицательному значению действительной части диэлектрической проницаемости $\tilde{\varepsilon}_1$ (для сферической НЧ $\tilde{\varepsilon}_1 = -2$, для цилиндрической $\tilde{\varepsilon}_1 = -1$) [92].

Следует обратить внимание на то, что в выражении для диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ в модели Друде, как правило, смешивают коллективный и одиночный электронные эффекты, что указывает на присущее ей несоответствие [92]. Коллективный параметр ω_p преобладает в действительной части диэлектрической проницаемости $\tilde{\varepsilon}_1$, а скорость релаксации γ в рамках классических моделей электропроводности интерпретируется одноэлектронными столкновениями и определяет комплексную часть диэлектрической проницаемости $\tilde{\varepsilon}_2$. Как известно, $\tilde{\varepsilon}_1$ и $\tilde{\varepsilon}_2$ связаны друг с другом соотношением Крамерса-Кронига. В свою очередь, локализованный плазмон – коллективное возбуждение, распадающееся на отдельные электронные события в течение времени его жизни возбуждения. Следовательно, общепринятым моделям присущи несоответствия.

Сказанное выше демонстрирует определяющую роль электромагнитного отклика, выражающегося дисперсией комплексной диэлектрической проницаемости в формирование оптических резонансов (положение, полуширина, форма). Для металлических НЧ размером, сравнимым или меньшим средней длины свободного пробега электрона (несколько десятков нм) электроны испытывают дополнительное рассеяние на стенках НЧ. Таким образом, в работах [107,108] для плазмонных НЧ размером менее 10 нм предсказано проявление размерного эффекта как в полуширине, так и в положении резонанса экстинкции вследствие зависимой от размера диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon(\omega, R)$ из-за рассеяния электронов поверхностью НЧ. Связанное с этой зависимостью влияние выражается вкладом в константу затухания эффекта поверхностного рассеяния $\gamma_{surf} = Av_f/R$ (R – размер НЧ: ширина в случае наностержня, радиус в случае наносферы и толщина в случае ядра-оболочки; v_f – скорость Ферми электрона и A – константа [97]). Для НЧ диаметром более 10 нм диэлектрическая проницаемость перестает зависеть от размера и приближается к ее величине в объемном материале. Однако по мере уменьшения размера НЧ до нескольких нанометров уменьшается роль коллективных эффектов, постепенно теряется применимость представлений о локализованных плазмонах и появляется необходимость квантово-механического рассмотрения энергетических и оптических свойств малых кластеров.

Наряду с оптическими свойствами самих металлических НЧ, на параметры наблюдаемых в экстинкции спектральных резонансов влияют свойства растворителя или окружающей матрицы через диэлектрическую проницаемость [1,3,96,109-115]. При использовании приемов коллоидного синтеза металлические НЧ, как правило, диспергированы в полярных растворителях. Длина волны плазмонного резонанса испытывает длинноволновое смещение с увеличением показателя преломления окружающей среды вследствие увеличения ее плотности [1,3,96,109-115]. Результаты экспериментов и математического моделирования привели к аналогичному заключению, как для сферических НЧ [109], так и для нанопризм [110]. В частности, было показано, что максимумы спектров рассеяния

света для треугольной нанопризмы в водном растворе ($\lambda_{max} = 730$ нм) и на стекле ($\lambda_{max} = 660$ нм) смещены в красную область относительно спектра рассеяния НЧ на воздухе ($\lambda_{max} = 575$ нм). Эти сдвиги обусловлены увеличением эффективного показателя преломления среды НЧ.

Создание систем типа металлическое ядро/диэлектрическая оболочка (core/shell НЧ) также является приемом управления положением оптических резонансов в спектрах экстинкции света. А. Аден и М. Керкер в 1951 году расширили теорию Ми для наносфер покрытых оболочками (core/shell НЧ) [111]. Позже активно разрабатывались алгоритмы для изучения оптических свойств многослойных сфер с покрытием [112,113]. В квазистатическом приближении сечение экстинкции света для сферических core/shell НЧ удается достаточно легко вычислить, если учесть вместо диэлектрической проницаемости металла ε_i диэлектрическую проницаемость системы ядро-оболочка с помощью выражения [96]:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i2} \frac{2(1-(r_1/r_2)^3) + (1+2(r_1/r_2)^3)(\varepsilon_{i1}/\varepsilon_{i2})}{2+(r_1/r_2)^3 + (1-(r_1/r_2)^3)(\varepsilon_{i1}/\varepsilon_{i2})}, \quad (1.20)$$

где r_1 – внутренний радиус core/shell НЧ, r_2 – внешний радиус core/shell НЧ, ε_1 – диэлектрическая проницаемость материала НЧ, ε_2 – диэлектрическая проницаемость материала оболочки.

При наращивании на металлические НЧ диэлектрических [114] и металлических оболочек [115] также обнаружено длинноволновое смещение резонансов экстинкции света относительно аналогичных спектров НЧ без оболочки (рис. 1.3).

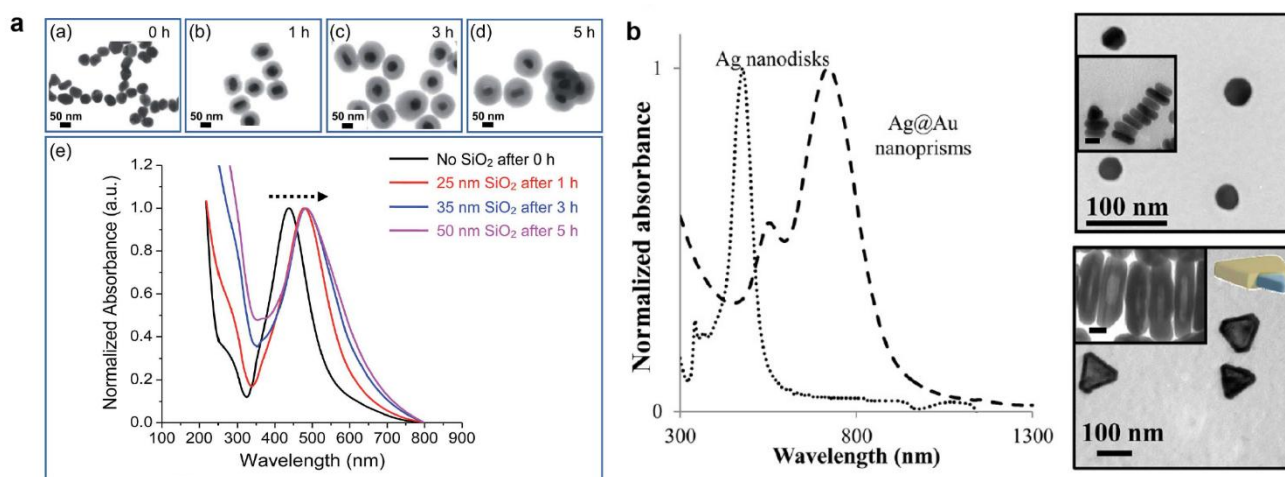


Рисунок 1.3 – Смещение пика экстинкции света НЧ Ag в длинноволновую область при наращивании оболочки SiO₂ [114] (a) и оболочки Au [115] (b)

В работах [116,117] продемонстрировано красное смещение и уширение резонансов экстинкции света с повышением температуры плазмонных НЧ. Как уже отмечалось, среди важнейших приемов управления положением резонанса экстинкции света ансамблями плазмонных НЧ, наряду с вариацией материала, из которого синтезированы сами НЧ, а также показателем преломления окружающей их среды, является управление их формой [1-9]. НЧ несферической формы уже не могут рассматриваться в рамках теории Ми. Для каждой дополнительной оси симметрии такой НЧ возникают дополнительные резонансы. Однако в рамках квазистатического приближения, справедливого для малых НЧ, введение геометрического фактора позволяет определять оптические свойства вытянутых эллипсоидальных НЧ. Первой теорией, описывающей экстинкцию света несферическими НЧ Au, стала теория Р. Ганса (1912 г.) [89]. Р. Ганс расширил теорию Ми для оптических свойств сфероидальных НЧ, таких как сплюснутые и вытянутые НЧ [89,118]. Оптический резонанс для несферических металлических НЧ зависит от ориентации напряженности падающего электрического поля: один локализован вдоль малой оси и представляет собой поперечную коротковолновую моду, а второй локализован вдоль большей оси и представляет собой продольную длинноволновую моду, положение которой зависит также от аспектного отношения осей. Обнаружено, что продольная мода очень чувствительна к соотношению сторон НЧ. При увеличении соотношения сторон максимум

длинноволновой компоненты спектра экстинкции света линейно смещается в красную область. В работе [113] была обнаружена линейная зависимость между максимумом продольного плазмонного резонанса λ_{max} и соотношением сторон наностержней R в растворе с диэлектрической проницаемостью ε_a :

$$\lambda_{max} = (33.34 \cdot R - 46.31)\varepsilon_a + 472.3. \quad (1.21)$$

В случае эллипсоида возникают три плазмонных резонанса, соответствующих колебаниям свободных электронов вдоль его трех осей [113]. Теория Ганса разработана для коротких стержней цилиндрической формы, поскольку учитывает только дипольные колебания. Для наностержней с любыми соотношениями сторон развито дискретное дипольное приближение (ДДП) [119,120]. ДДП является одним из численных методов, который позволяет моделировать спектры экстинкции света и электрические поля НЧ произвольной формы, которые трудно или невозможно определить аналитически. ДДП был разработан в 1973 году Э. Парселлом и К. Панипакером [119] как численный метод для расчета поглощения и рассеяния электромагнитного излучения НЧ произвольной формы. В этом численном методе НЧ рассматривается как кубический массив точечных диполей. Каждый диполь взаимодействует с электрическим полем падающего света и электрическим полем, индуцированным другими диполями. Исходя из дипольного момента при первоначальном предположении, поперечные сечения экстинкции, поглощения и рассеяния света могут быть выведены из оптической теоремы. Сечения поглощения и экстинкции света определяются выражениями [121]:

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi k}{|E_{inc}|^2} \cdot \sum_{i=1}^N \left(\text{Im}[P_i \cdot (\alpha_i^{-1})^* P_i^*] - \frac{2}{3} k^3 |P_i|^2 \right), \quad (1.22)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_{inc}|^2} \cdot \sum_{i=1}^N \left(\text{Im}[E_{inc,i}^* P_i] \right), \quad (1.23)$$

где E_{inc} – напряженность падающего на НЧ электрического поля, $P_i = \alpha_i \cdot E_{loc,i}$ – дипольный момент i -го диполя, $E_{loc,i}$ – сумма напряженностей падающего и рассеянного поля от $N-1$ диполей, α_i – тензор дипольной поляризуемости.

На рисунке 1.4 (а) приведены графики эффективности экстинкции эллипсоидальных НЧ Au с размером малой оси 5 нм и варьирующимся размером

большой оси от 5 нм до 45 нм, что соответствует аспектному отношению от 1 до 9. Эллипсоиды с отношением сторон, отличным от единицы, имеют два пика. Слабозаметный пик в коротковолновой области и явный пик продольного резонанса, который увеличивается и смещается в длинноволновую сторону при больших отношениях сторон.

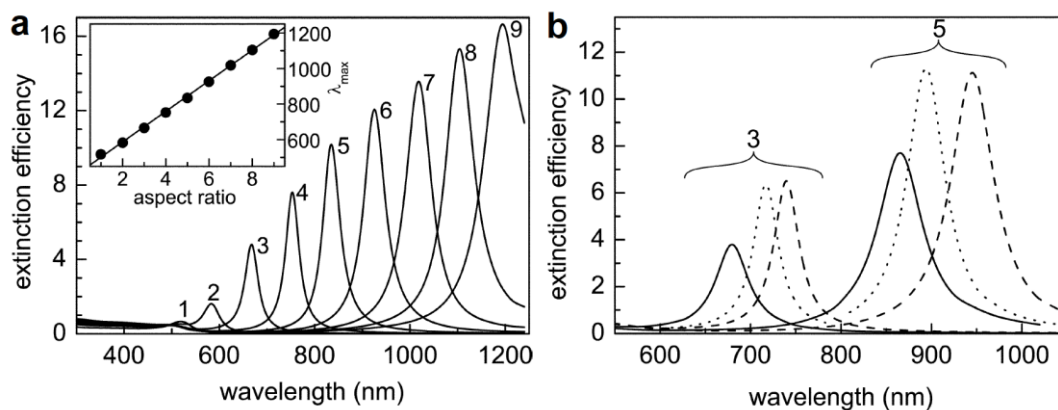


Рисунок 1.4 – Эффективность экстинкции света эллипсоидальными НЧ Au, рассчитанная в квазистатическом приближении Р.Ганса (а). Сравнение положения продольного плазмонного резонанса для эллипсоидальной (сплошная линия), цилиндрической (штриховая) и параллелепipedной (пунктирная) геометрии НЧ в экстинкции света, рассчитанной с использованием ДДП (b) [122]

Таким образом, выбор аналитического или численного метода для решения уравнений Максвелла зависит от геометрии рассматриваемой НЧ. Теория Ми и ее квазистатическое приближение хорошо описывает экстинкцию света сферическими НЧ в различных диэлектрических средах или оболочках, а для анизотропных НЧ, таких как стержни и призмы и т.п., развиты численные сеточные методы, такие как ДДП [120], метод конечных разностей во временной области (FDTD) и т.п. [123].

Синтез несферических НЧ долгое время оставался сложной экспериментальной задачей. В 1960-х годах С. Стуки и Р. Араужо [124] плавили и растягивали натриево-кальциевые, литий-алюмосиликатные и щелочно-боросиликатные стекла, содержащие сферические серебряные НЧ. После завершения формирования эллипсоидальных НЧ, спектры пропускания демонстрировали смещение пиков экстинкции света в длинноволновую сторону (рис. 1.5, а). При объяснении оптических свойств наностержней с отношением

сторон меньше 3 их принято рассматривать их как эллипсоиды, что позволяет применять формулу Ганса.

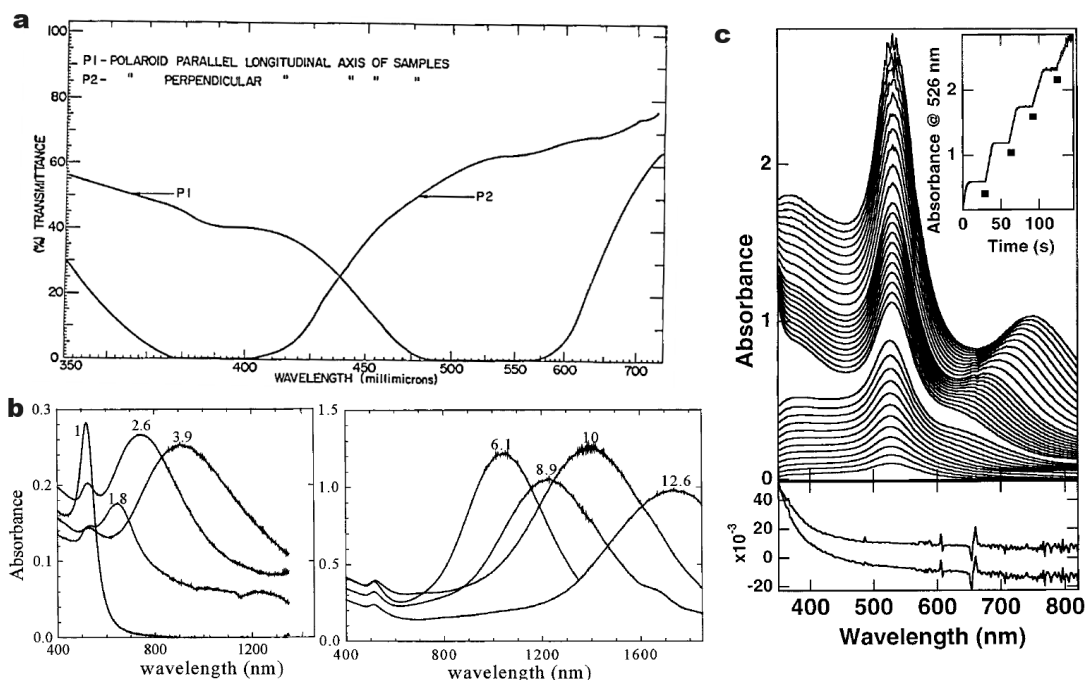


Рисунок 1.5 – (а) Спектры пропускания света эллипсоидальными НЧ Au [124]; спектры экстинкции света НСт Au с разным аспектным соотношением сторон, полученных шаблонным методом [127] (b) и методом затравочного роста [130] (c)

В 1990-х годах был развит новый подход к изготовлению анизотропных НЧ в рамках методов мокрой химии. Последовательно образовались три основных метода: шаблонный [125-127], электрохимический [128,129] и метод затравочного роста [130-134]. Шаблонный метод синтеза золотых НСт был впервые предложен Ч. Мартином и его коллегами [125,126]. Метод основан на электрохимическом осаждении Au в наноразмерных порах шаблонных мембран из поликарбоната или оксида алюминия [127] (рис. 1.5, а). Последовательно небольшое количество Ag или Cu распыляется на шаблонную мембрану из оксида алюминия, формируя токопроводящую пленку для электроосаждения Au в нанопорах. Затем мембрана и токопроводящая пленка растворяется и НСт диспергируются в растворителе с поверхностно-активным веществом (ПАВ). Этот метод позволил получить НСт Au с аспектным отношением сторон в пределах 1.8-12.6 путем управления диаметром пор шаблонной мембраны и длиной НСт количеством золота, осажденного в порах мембраны. Спектры экстинкции света НСт Au содержали

предсказанные теорией Р. Ганса две плазмонные полосы (рис. 1.5, b). Экспериментально достигнуто управление положением экспериментального пика экстинкции света, связанного с продольным плазмонным резонансом и его смещением в длинноволновую сторону с увеличением значения аспектного соотношения в пределах от 700 нм до 1750 нм (рис. 1.5, b). Основным ограничением шаблонного метода является низкий выход конечного продукта.

Электрохимический метод формирования НСт Au был впервые реализован Вангом и его коллегами [128,129]. Их подход расширил предыдущие исследования по электрохимическому синтезу кластеров переходных металлов в обратных мицеллах и проложил путь к методу затравочного роста НСт. Синтез проводится в простой электрохимической ячейке с золотой металлической пластиной в качестве анода и платиновой – в качестве катода, погруженные в электролитический раствор, содержащий катионные ПАВ: гексадецилтриметиламмоний бромид ($C_{16}TAB$) и небольшое количество более гидрофобного тетрадециламмония бромида ($TC_{12}AB$), которые необходимы для стабилизации поверхности НСт Au. Особенностью этого метода стал контроль соотношения сторон НСт Au концентрацией ионов серебра. Благодаря чему электрохимический метод показал высокий выход НСт Au.

К концу 1990-х появились работы с использованием золотых наносфер размером около 3.5-5 нм в качестве затравки для создания НСт Au [130,131]. Высокий выход реакции и точное управление ростом НСт достигли вариацией длины молекулы ПАВ C_nTAB [132,133] и концентрации ионов серебра, источником которых в коллоидных синтезах стал нитрат серебра ($AgNO_3$). Показано, что еще одним важным фактором роста НСт является низкий pH раствора, обеспечивающий выход реакции до $\sim 90\%$ [134]. Продемонстрирована настройка положения пика длинноволновой полосы экстинкции света НСт Au с шагом в 5 нм (рис. 1.5, c) от 700 нм до 780 нм. Достижения в создании НСт Au открывают путь к формированию более сложных структур на их основе, например, V-образных золотых наноструктур с новым способом контроля плазмонных резонансов, расположенных в ближней ИК области [135].

Во всех подходах, рассмотренных выше, образуются преимущественно не эллипсоидальные, а цилиндрические НСт Au с закругленными или плоскими концами [136,137], морфология и структура которых подтверждается с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Типичный пример НСт Au приведен на рисунке 1.6 (а). НСт растет вдоль направления $[110]$, что определяется гранецентрированной кубической решеткой золота и подтверждается картиной электронной дифракции выбранной области в работе [136]. На рисунке 1.6 (b, c) видно наличие двух перпендикулярных граней $\{110\}$ и $\{100\}$, а также плоскостей (111) , ориентированных под углом 54° к грани $\{100\}$. Также распространена морфология, при которой сбоку НСт обрамлены гранями $\{110\}$ и $\{100\}$, а торцы содержат грани $\{111\}$, $\{110\}$ и $\{100\}$.

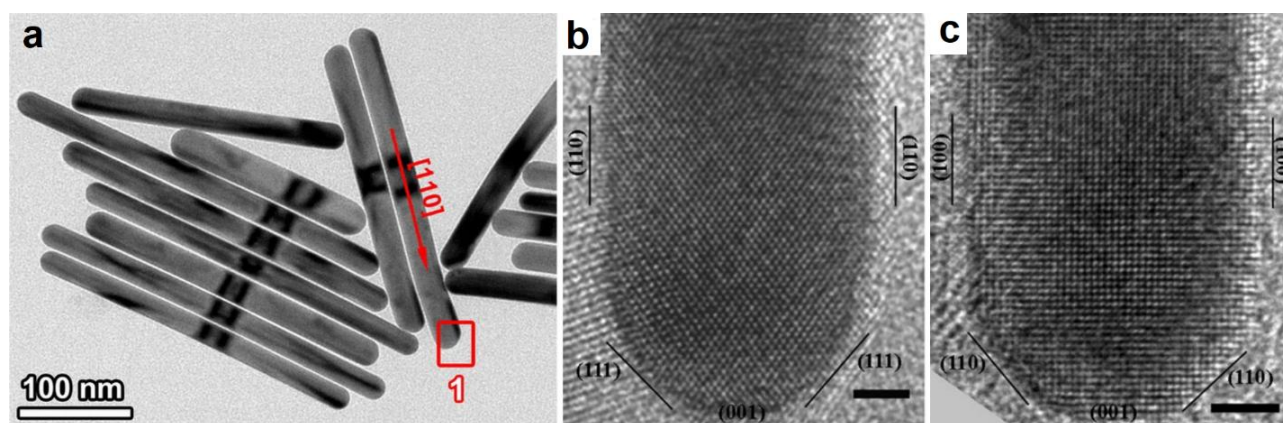


Рисунок 1.6 – ПЭМ-изображение НСт Au цилиндрической формы (a) [136], высокого разрешения одиночного НСт (b) [137]

Различия в результатах моделирования экстинкции света НСт Au эллипсоидальной, цилиндрической и параллелепипедной геометрии в рамках метода ДДП показаны на рисунке 1.7. Видно, что длинноволновый пик цилиндрических и параллелепипедных НЧ смещается в длинноволновую сторону относительно эллипсоидальных. Моделирование правильной формы НЧ позволяет наиболее точно предсказывать положение продольного резонанса, согласованное с экспериментальными данными, что отражено в сводной таблице (рис.1.7).

С другой стороны, ни один метод не учитывает дисперсию по размеру в ансамбле НЧ. Поэтому контуры расчетной экстинкции редко совпадают с

экспериментальными кривыми. Чаще всего теоретическая ширина на половине максимума продольной плазмонной моды достаточно узкая (рис.1.7, С), так как определяется только заданными значениями диэлектрической проницаемости.

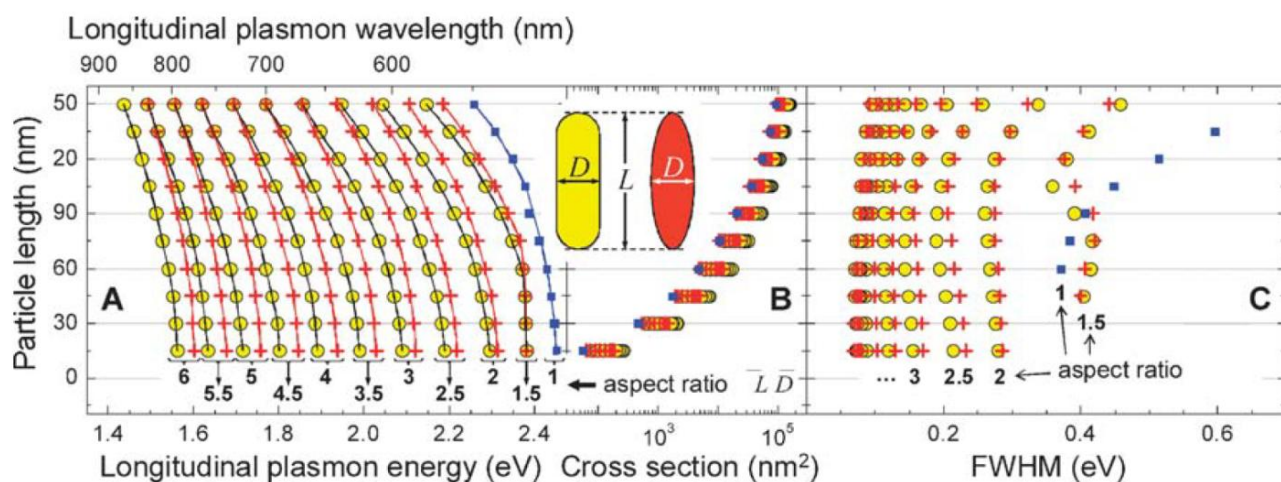


Рисунок 1.7 – (А) Зависимость длины волны пика продольного плазмонного резонанса золотых эллипсоидов (красные +) и наностержней с полусферическими торцами (желтые кружки) от длины НЧ (вертикальная ось) и отношения сторон (метки внизу). (В) Сечение экстинкции света в пиковом максимуме. (С) Полная ширина на половине максимума продольной плазмонной моды [138]

Моделирование спектра экстинкции света треугольными нанопризмами серебра (НТ Ag) также демонстрирует зависимость положения пика плазмонного резонанса в зависимости от соотношения сторон, которое в случае геометрии нанопризмы является отношением длины грани L к толщине e (рис. 1.8, а). Рассчитанный спектр эффективности экстинкции света для НТ Ag толщиной 16 нм и с длиной ребра 100 нм представлен на рисунке 1.8 (б). Для данного размера поглощение является доминирующим вкладом в эффективность экстинкции света. С ростом длины ребра доминирующим вкладом становится рассеяние. Как и в случае с наносферами и НСт увеличение размера НЧ приводит к смещению резонанса в длинноволновую область. Видно, что сечение экстинкции света в резонансе превышает геометрическое сечение НЧ примерно в 16 раз в случае НТ с длиной ребра 100 нм. Изменяя отношение L/e , можно достичь огромных значений эффективности экстинкции [98]. Синтезированные НТ Ag часто бывают с усеченными или скругленными краями. Теоретически было показано, что острые края НТ способствуют возбуждению длинноволновых

резонансов, а закругление вершин наоборот приводит к коротковолновому смещению дипольного резонанса (рис. 1.8, b) [98,139].

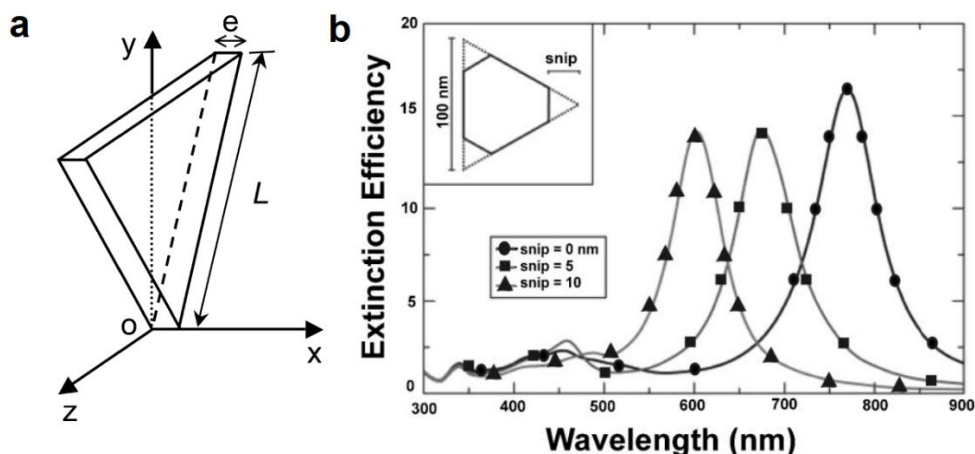


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение НТ (а). Эффективность экстинкции света НТ Ag, рассчитанная при значениях длины грани 100 нм и толщины 16 нм с надрезами 0, 10 и 20 нм (b) [139]

Первый синтез НТ Ag был осуществлен в 2001 году [140] фотохимическим методом. Реакция восстановления нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии полимера инициировалась излучением с длиной волны 350-700 нм. На сегодняшний день сформированы два подхода к формированию НТ Ag: химический и вспомогательный [141,142]. Оба метода подразумевают контроль размера НТ Ag путем вариации соотношения концентраций основных реагентов раствора таких, как прекурсор металла, стабилизаторы и восстановители. Различие методов состоит в способе достижения окислительного травления поверхности зародышевых НЧ. В химических методах для этого используют стабилизаторы (цитрат натрия) и окислители (H_2O_2), получая зародышевые НЧ со значительными дефектами поверхности, которые далее анизотропно формируются в гексагональные или треугольные нанопризмы [141]. Вспомогательные методы для восстановления ионов Ag^+ используют вместо окислителей внешний источник энергии (температуру, ультрафиолетовое или видимое излучение), поэтому являются более трудоемкими. Однако, любой из подходов позволяет получить НТ Ag с настраиваемым положением пика экстинкции света (рис. 1.9, а).

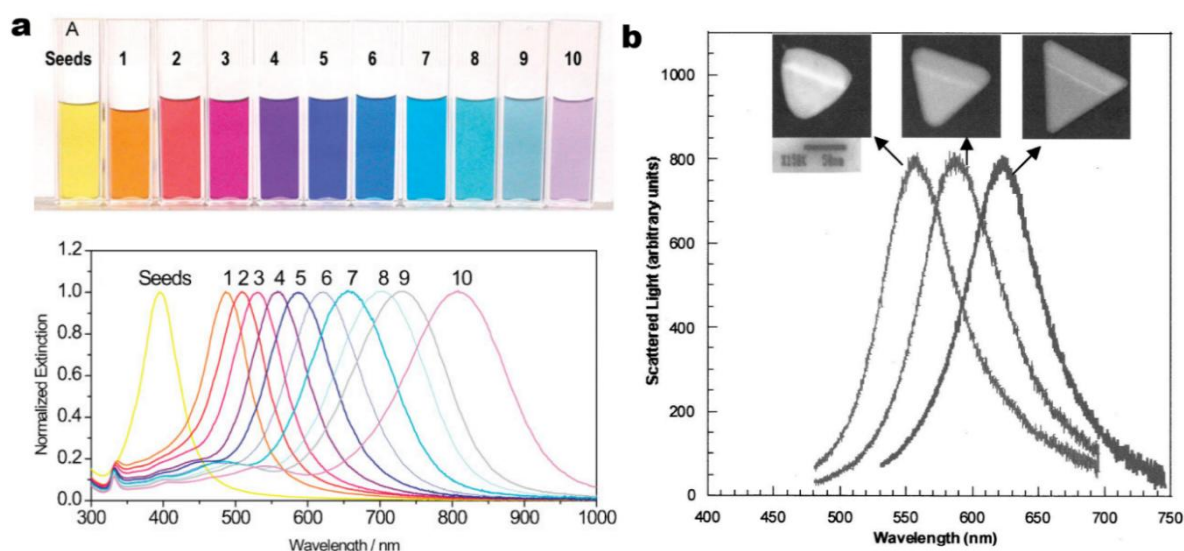


Рисунок 1.9 – (а) Спектры экстинкции света НТ Ag с отношением длины ребра к толщине нанопризмы в диапазоне от 4 до 12 (средняя толщина 5.5 нм) и соответствующее изменение цвета раствора [141]. (б) Спектры рассеяния света НТ Ag с различной морфологией вершин [142]

Экспериментально полученные спектры рассеяния света НТ Ag демонстрируют смещение положения продольного плазмонного резонанса в длинноволновую область с увеличением латерального размера нанопризмы (рис. 1.9, б). Спектры рассеяния НТ Ag с различной морфологией вершин подтвердили смещение дипольного резонанса в коротковолновую область при закруглении вершин, предсказанное теоретическими расчетами (рис. 1.9, б). Аналогичная зависимость наблюдалась для положения резонанса в спектре рассеяния света кубическими НЧ различных размеров [143]. Также было обнаружено, что НЧ с меньшим количеством граней и более острыми вершинами демонстрируют резонансы в более широком диапазоне длин волн. По мере того, как НЧ становится более симметричной, основной резонанс всегда смещен в коротковолновую область [144,145]. Этот результат согласуется с выводами авторов статьи [146], которые продемонстрировали, что плазмонный резонанс сферической НЧ находится всегда с коротковолновой стороны относительно плазмонного резонанса НЧ других форм. Поэтому увеличение высоты нанопризмы можно рассматривать как приближение ее формы к сфере, приводящее к смещению плазмонного резонанса в синюю область. Кроме селективной экстинкции света нанопризмы и нанокубы Au демонстрируют

сосредоточение электрических полей вблизи их вершин, обнаруженные с использованием спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS) и катодоллюминесценции (CL) (рис. 1.10).

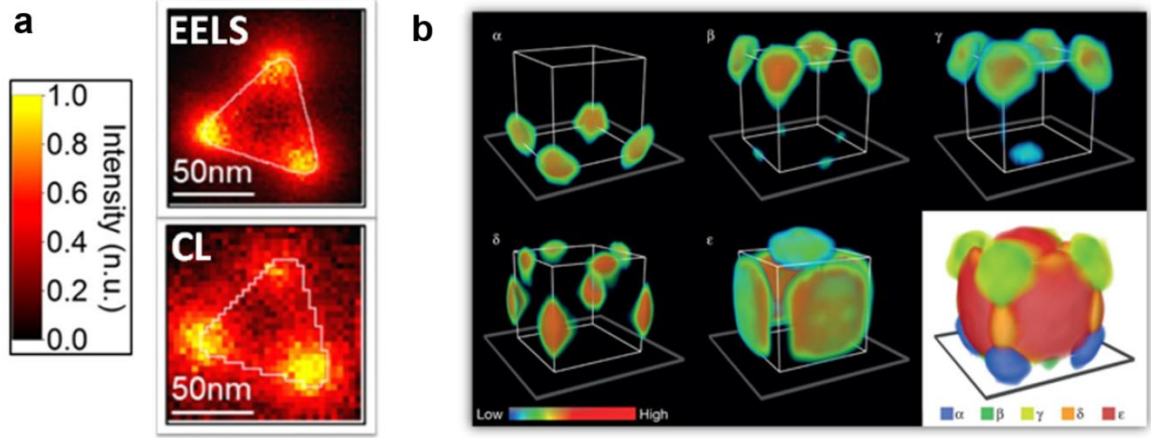


Рисунок 1.10 – (a) Карты EELS и CL плазмонного резонанса в нанопризме Au из материалов работы [147], (b) 3D-картирование нанокуба Au из материалов работы [148]

1.2 Нелинейно-оптические свойства ансамблей наночастиц серебра и золота

Рассмотренные в п.1.1 эффекты взаимодействия света с плазмонными НЧ с учетом дисперсии диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ составляют линейную компоненту электрической поляризации плазмонных НЧ P_L^ω . Однако с увеличением интенсивности приложенного поля реакция среды, описываемая вектором электрической поляризации, будет нелинейной [92]:

$$P^\omega = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j^{\omega_1} + \sum_{j,l} \chi_{ijl}^{(2)} E_j^{\omega_1} E_l^{\omega_2} + \sum_{j,l,m} \chi_{ijlm}^{(3)} E_j^{\omega_1} E_l^{\omega_2} E_m^{\omega_3} + \dots, \quad (1.24)$$

где первое слагаемое – линейная (P_L^ω), а второе и третье – нелинейные составляющие (P_{NL}^ω) вектора электрической поляризации, $\chi_{ij}^{(1)}$ – линейный тензор восприимчивости первого порядка, $\chi_{ijl}^{(2)}$ и $\chi_{ijlm}^{(3)}$ – нелинейные тензоры восприимчивости второго и третьего порядков. При этом тензор восприимчивости связан с диэлектрической проницаемостью среды, выражением:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi. \quad (1.25)$$

Действительная часть тензора $\chi_{ijl}^{(2)}$ отвечает за генерацию второй гармоники или суммарной и разностной частот, оптическое выпрямление, эффект Погкельса, тогда как тензор $\chi_{ijlm}^{(3)}$ – соответствует таким процессам, как генерация гармоник третьего порядка, вырожденное четырехволновое смешение, оптическое фазовое сопряжение (optical phase conjugation), сопряженная отражательная способность и эффект Керра. Большой практический интерес для создания современных устройств фотоники и оптоинформатики, построенных на управлении формой и амплитудой лазерного излучения, представляют эффекты нелинейного поглощения и рефракции лазерных импульсов, определяющиеся тензором восприимчивости третьего порядка $\chi_{ijlm}^{(3)}$. Мнимая часть нелинейной восприимчивости $\text{Im}\chi^{(3)}$ связана с коэффициентом нелинейного поглощения β следующим уравнением [35]:

$$\text{Im}\chi^{(3)} = (n_0^2 \lambda c \beta) / 48\pi^3, \quad (1.26)$$

где λ – длина волны падающего излучения, n_0 – линейный показатель преломления. Нелинейный показатель преломления γ , в свою очередь, определяется действительной частью нелинейной восприимчивости третьего порядка $\text{Re}\chi^{(3)}$ [35]:

$$\text{Re}\chi^{(3)} = 2n_0^2 c \gamma \epsilon_0. \quad (1.27)$$

То есть нелинейный показатель преломления связан с нелинейной восприимчивостью третьего порядка $\chi^{(3)}(\omega)$. Используя известные соотношения между $\chi(\omega)$ и $n(\omega)$, показатель преломления среды может быть выражен как:

$$n(\omega) = n_0(\omega) + \gamma(\omega)E^2, \quad (1.28)$$

где $n_0(\omega)$ – линейный, а $\gamma(\omega) = \frac{3\chi^{(3)}(\omega)}{4n_0}$ – нелинейный показатель преломления.

В случае плазмонных НЧ давно обнаружены интересные нелинейно-оптические свойства, в том числе зависимость нелинейно-оптических эффектов от размеров и формы, усиление поляризуемости на частоте локализованного плазмона [23-41,149-152]. Одни из первых работ, посвященных анализу нелинейно-оптических свойств плазмонных НЧ благородных металлов, были

выполнены в конце 80-х годов прошлого столетия [30-32] для НЧ Ag, помещенных в стекла. Было обнаружено изменение показателя преломления в результате электрооптического эффекта Керра. В 1985 году Д. Рикар, П. Руссиньоль и К. Флитцанис сообщили, по-видимому, о первом экспериментальном наблюдении нелинейно-оптического отклика для жидких коллоидных гидрозолей НЧ серебра (7 нм) и золота (10 нм) в рамках метода оптического фазового сопряжения. Вблизи частоты оптического резонанса локализованного плазмона, наблюдаемого в спектре экстинкции света, происходило усиление обращения волнового фронта [30]. Значения нелинейных восприимчивостей третьего порядка $\chi^{(3)}(\omega, -\omega, \omega)$ на длине волны второй гармоники (532 нм) YAG:Nd³⁺ лазера с длительностью импульса 28 пс составили для золотых наносфер $1.5 \cdot 10^{-8}$ esu, а на третьей гармонике (355 нм) для серебряных наносфер – $2.4 \cdot 10^{-9}$ esu. Оказалось, что полученные значения в случае НЧ на два порядка превышали значения восприимчивости третьего порядка для массивных металлов, из которых приготовлены НЧ [32], что объяснялось эффектом Керра в усиленном резонансном локальном поле мелких металлических НЧ.

Методом вырожденного четырехволнового смешения (DFWM) было продолжено исследование оптического обращения волнового фронта в коллоидах НЧ золота [31]. Ф. Аше был произведен первый модельный расчет керровской восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ мелких металлических НЧ в рамках модели резонансного усиления волнового фронта [31]. Оказалось, что восприимчивость обратно пропорциональна радиусу НЧ в кубе $\chi^{(3)} \sim a^{-3}$. Таким образом, выполненные исследования нелинейно-оптической восприимчивости методом DFWM в коллоидах НЧ серебра и золота показали, что при приближении к частоте локализованного плазмонного резонанса значение $\chi^{(3)}$ достигает 10^{-8} - 10^{-9} esu для небольших серебряных и золотых наносфер. Характерное время такого отклика составило около нескольких пикосекунд [29,30]. Было высказано предположение, что нелинейная восприимчивость $\chi^{(3)}$ состоит из вклада от собственной восприимчивости металлической НЧ и вклада, связанного с

увеличением напряженности электрического поля НЧ из-за возбуждения локализованного плазмонного резонанса [58-60].

Позже было обнаружено, что нелинейно-оптические свойства металлических НЧ сильно зависят от их размера, формы, а также от диэлектрической проницаемости среды [149-152]. В исследованиях подобного рода наибольшее внимание уделялось оптической нелинейности третьего порядка в НЧ Ag и Au и их нанокompозитов [46,47], а также в НЧ Pt [48,49]. Наиболее сильный нелинейно-оптический отклик наблюдали, как правило, вблизи плазмонного резонанса НЧ. При интерпретации полученных экспериментальных закономерностей используют представления, согласно которым формирование нелинейностей определяют переходы с участием внешних d-электронов и квазисвободных электронов в sp-зоне проводимости [153]. При зонных расчетах Ag и Au внешние d- и s-электроны их атомов рассматривают вместе. Это приводит к появлению 6 зон: 5 из них довольно плоские и лежат на несколько эВ ниже уровня Ферми, формируются из d-атомных орбиталей (их обычно обозначают d-зонами), а шестая sp-зона – из s- и p-орбиталей подобна свободному электрону, то есть примерно параболическая, с эффективной массой, близкой к массе свободного электрона [153]. Эта последняя зона известна как зона проводимости или sp-зона. Энергия электронного перехода между d-зоной и sp-зоной проводимости в случае Au составляет 1.7 эВ и соответствует точке X первой зоны Бриллюэна. В свою очередь, нелинейно-оптические свойства благородных металлов в основном обусловлены межзонными и внутризонными переходами. Межзонный переход возникает между d-уровнями, которые находятся чуть ниже уровня Ферми, и sp-зоной проводимости, тогда как внутризонный переход происходит из основного состояния в возбужденное состояние в зоне проводимости [153]. Электроны сначала переводятся из основного состояния в возбужденное, где они затем становятся свободными носителями, за этим процессом впоследствии следует широкополосное поглощение свободными носителями. Затем, по мнению [154,155], возбужденные электроны релаксируют в основное состояние в результате электрон-

электронного, электрон-фононного и фонон-фононного рассеяния. Для НЧ размером менее 10 нм определенный вклад вносит рассеяние возбужденных электронов поверхностью НЧ.

Однако временная динамика локализованного плазмона в НЧ благородных металлов показывает более сложную картину [28,155,156]. Основным методом получения информации о распаде электронных возбуждений в последние годы является фемтосекундная спектроскопия наведенного поглощения или метод pump-probe [157]. Анализ электронных возбуждений при плазмонном резонансе свидетельствует о крайне малом времени жизни локализованного плазмона в сферических НЧ Ag и Au, составляющем $\sim 10\text{-}40$ фс. Эти значения получены с помощью метода одностичной нелинейной оптической микроскопии [28]. За время 10-40 фс происходит дефазировка коллективных колебаний горячих электронов и плазмон перестает существовать. За этим следуют стадии распада некогерентного электронного возбуждения вследствие термализации: электрон-электронное в течение характерного времени ~ 500 фс и электрон-фононное рассеяние ~ 10 пс, в результате которых устанавливается квазитепловое равновесие между всеми электронами и атомными остовами в НЧ [156,158-161]. Наиболее медленным процессом является фонон-фононное рассеяние, скорость которого $\sim 10^2$ пс, когда энергия фононов НЧ передается окружению (растворитель, пассиватор и т.п.) [81].

Методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения была обнаружена полоса просветления в области плазмонного резонанса. Отмечен вклад межзонных и внутризонных электронов в локализованный плазмон НЧ Au, приводящий к смещению резонанса в наведенном поглощении в длинноволновую область [160]. Энергия накачки лазерного импульса выше 2.38 эВ для Au вызывает электронный переход из 5d- в 6sp-зону, что приводит к кратковременному увеличению заселенности в зоне проводимости. Релаксация 5d-электронов происходит с типичной для электронов проводимости временной задержкой 1 пс [158]. Поэтому был сделан вывод о том, что электроны 5d-зоны тоже участвуют в плазмонных колебаниях. Обесцвечивание плазменной полосы и

наличие крыльев наведенного поглощения, возникающих при импульсном возбуждении, как правило, связывают с уменьшением добротности плазмонного резонанса (уменьшение интенсивности максимума пика экстинкции и увеличение его полуширины) в результате термализации электронов и атомных остовов излучением накачки [62,156,162,163].

Вклад межзонного и внутризонного поглощения в формировании плазмона сказывается на изменении констант его распада. Было обнаружено, что в НЧ смешанного состава Au-Ag времена распада электронного возбуждения изменяются [159,161]. Время жизни локализованного плазмона НЧ Au-Ag, полученных лазерной абляцией, возникающего под действием 70 фс импульсов с длиной волны 400 нм при межзонном и внутризонном возбуждении, увеличивалось до ~ 180 фс [159]. Кроме увеличения времени жизни плазмона в НЧ Au-Ag кубической и пирамидальной формы было обнаружено увеличение времени электрон-фононного и фонон-фононного взаимодействия при увеличении толщины слоя Ag [161]. Было также продемонстрировано увеличение времени когерентного состояния продольного плазмона в НСт Au при увеличении аспектного отношения сторон с 8 ± 3 фс до 23 ± 4 фс [164].

В работе [31] обнаружено, что существенный вклад в нелинейную восприимчивость $\chi^{(3)}$ вносят электроны проводимости. Поэтому его еще называют внутризонным. Для НЧ радиусом $a \sim 5-50$ нм внутризонная нелинейная восприимчивость $\chi_{intra}^{(3)}$ является дипольной и полностью обусловлена удержанием свободных электронов. Она сильно зависит от размера НЧ и обратно пропорциональна их радиусу в третьей степени $\chi_{intra}^{(3)} \sim a^{-3}$. Для НЧ Au радиусом 5 нм найдено значение восприимчивости, составляющее $\chi_{intra}^{(3)} \sim 10^{-10}$ esu. Для крупных НЧ $a > 50$ нм существуют также независимые от размера электрический квадрупольный и магнитный дипольные слагаемые, которые слабее предыдущего на несколько порядков [31].

Кроме внутризонного вклада свободных электронов в нелинейную восприимчивость $\chi_{intra}^{(3)}$ значительный вклад может вносить насыщение

межзонных переходов [31]. Представления о насыщении поглощения вблизи плазмонного резонанса металлических НЧ строятся на представлениях об энергетической структуре металлов. За время жизни локализованного плазмона часть падающей на НЧ энергии переизлучается в виде квантов упругого рассеяния, а другая часть поглощается НЧ и определяет декогеренцию плазмона [28]. Поэтому, когда частота зондирующего импульса находится вблизи пика плазмонного резонанса, вклад в поглощение вносят и внутризонные, и межзонные переходы. Насыщение межзонных переходов между d- и s- p-зонами приводит к уменьшению мнимой части диэлектрической проницаемости ε''_{inter} [29-31]. Рассчитанная авторами [31] мнимая часть межзонной восприимчивости $Im\{\chi_{inter}^{(3)}\}$ для плазмонных НЧ оказалась порядка $\sim -1.7 \cdot 10^{-8}$ esu. В то же время, температура электронов проводимости, которые поглотили другую часть энергии, резко возрастает в виду малой удельной теплоемкости. Затем, чтобы прийти в тепловое равновесие с решеткой горячим электронам требуется несколько пикосекунд. В течение этого времени электроны не находятся в тепловом равновесии с решеткой, и их распределение Ферми-Дирака модифицируется. Часть одноэлектронных уровней ниже уровня Ферми опустошается, тогда как часть уровней, расположенных выше уровня Ферми, становится заполненной. Это приводит к изменению диэлектрической проницаемости ε_i и вкладу горячих электронов $Im\{\chi_{hot\ electron}^{(3)}\}$ в нелинейную восприимчивость третьего порядка $\sim 1.1 \cdot 10^{-7}$ esu [31]. Этот вклад в основном мнимый, но его мнимая часть положительна, что приводит к увеличению мнимой части диэлектрической проницаемости ε''_m , а не к уменьшению, как от двух других вкладов $\chi_{intra}^{(3)}$ и $\chi_{inter}^{(3)}$, соответственно, возникает вклад в поглощение.

В работах [27,31,39] обращено внимание на то, что нелинейная восприимчивость плазмонных НЧ может быть обусловлена и другими механизмами: переориентацией, электрострикцией или обычным тепловым эффектом. Однако проявления подобных механизмов специфичны. В случае сферических НЧ переориентация отсутствует из-за симметрии. Для

осуществления электрострикции требуется большее по сравнению с пикосекундами время [27,31,39]. В случае стекол, легированных металлическими НЧ, эти два процесса заморожены [27]. Тепловой эффект из-за нагрева решетки металлических НЧ будет медленнее. Напомним, что нелинейный отклик НЧ благородных металлов такой же быстрый, как и у CS_2 , что подразумевает постоянную времени менее 2 пс [42]. Электронам требуется 1-2 пс, чтобы передать решетке свою избыточную энергию. Полагая, что постоянная времени нагрева составляет всего 1 пс, можно получить оценку этого вклада в нелинейную восприимчивость, составляющую $\sim 10^{-10}$ esu. Поэтому быстрый нелинейный отклик в поле 25 пс импульсов не может быть объяснен тепловым эффектом [31]. Однако, наблюдение более слабой и медленной (~ 40 пс) компоненты нелинейной рефракции может быть связано с тепловым эффектом от фонон-фононного взаимодействия.

Таким образом, из трех перечисленных выше основных вкладов в нелинейную восприимчивость $\chi_{intra}^{(3)}$, $\chi_{inter}^{(3)}$ и $\chi_{hot\ electron}^{(3)}$ плазмонных НЧ, величина внутризонного вклада $\chi_{intra}^{(3)}$ самая слабая. Поэтому межзонный вклад $\chi_{inter}^{(3)}$ и вклад горячих электронов $\chi_{hot\ electron}^{(3)}$ являются ответственными за оптический эффект Керра в малых золотых НЧ под действием коротких фемто- и пикосекундных импульсов лазерного излучения [29-31].

Кроме метода вырожденного четырехволнового смешения (DFWM), для исследования нелинейно-оптических свойств плазмонных НЧ широко применяют метод Z-сканирования, основанный на измерении нормализованного пропускания исследуемого образца от интенсивности лазерного излучения, изменяющейся при разной степени фокусировки на него пучка при перемещении относительно фокальной плоскости собирающей линзы вдоль оптической оси Z [23-27, 36-38]. Основные теоретические положения метода Z-сканирования разработаны в [42] и будут представлены в гл. 2.

К настоящему времени методом Z-сканирования получен большой массив экспериментальных данных, демонстрирующих яркие нелинейно-оптические

отклики металлических нанокластеров [36-38] и плазмонных НЧ сферической формы [23-27]. Нелинейное поглощение проявляется в Z-скане в виде изменения коэффициента пропускания материала в зависимости от интенсивности падающего на образец светового потока. При этом отмечено многообразие процессов, приводящих к характерному для нелинейного поглощения виду Z-сканов. В их числе двухфотонное (TPA) или многофотонное поглощение, обратное насыщенное поглощение (RSA) и насыщенное поглощение (SA). RSA приводит к увеличению поглощения в образце с увеличением интенсивности, тогда как при SA поглощение уменьшается [19,48-54]. Следует отметить, что важное значение для успешного применения техники Z-сканирования играет дополнительная информация об энергетической структуре и оптических свойствах плазмонных НЧ. Важную информацию дают соответствующие зависимости от размера, формы, окружения плазмонных НЧ.

В случае нанокластеров и НЧ Ag и Au размером 2-4 нм в Z-сканах под действием фемто-, пико- и наносекундных лазерных импульсов с длиной волны, близкой к резонансу локализованного плазмона, наблюдали преобладание характерного для RSA поведения нормализованного пропускания (рис.1.13, а) [37]. По мере приближения образца к фокальной плоскости линзы в Z-скане становится заметным увеличение уровня нормализованного пропускания, конкурирующее с RSA (рис.1.13, b). Эту зависимость, как правило, связывают с SA или просветлением и наблюдают чаще всего НЧ размером 4 нм и более [23-25,36-38]. Одновременное проявление в Z-скане SA и RSA показано для НЧ Au средним размером 30 нм в тонкой полимерной пленке под действием импульсного (35 фс) лазерного излучения с длиной волны 400 нм [41]. Аналогично, и в НЧ Ag размером 10 нм наблюдается SA, в то время как в НЧ Ag размером 20 и 40 нм характерно одновременное проявление SA и RSA [56].

Возникновение SA в плазмонных НЧ, часто связывают с заполнением sp-зоны, подобно заполнению возбужденных состояний в нанокластерах металлов, размером меньше 1 нм [37], энергетическая диаграмма которых содержит дискретные уровни [36]. В свою очередь стадиями процесса RSA считают переход

электронов из глубокой d-зоны в sp-зону под действием лазерного возбуждения и поглощение свободными носителями заряда в зоне проводимости [68,69]. Однако эта интерпретация требует прямого экспериментального подтверждения. К сожалению, в литературе таких данных не найдено.

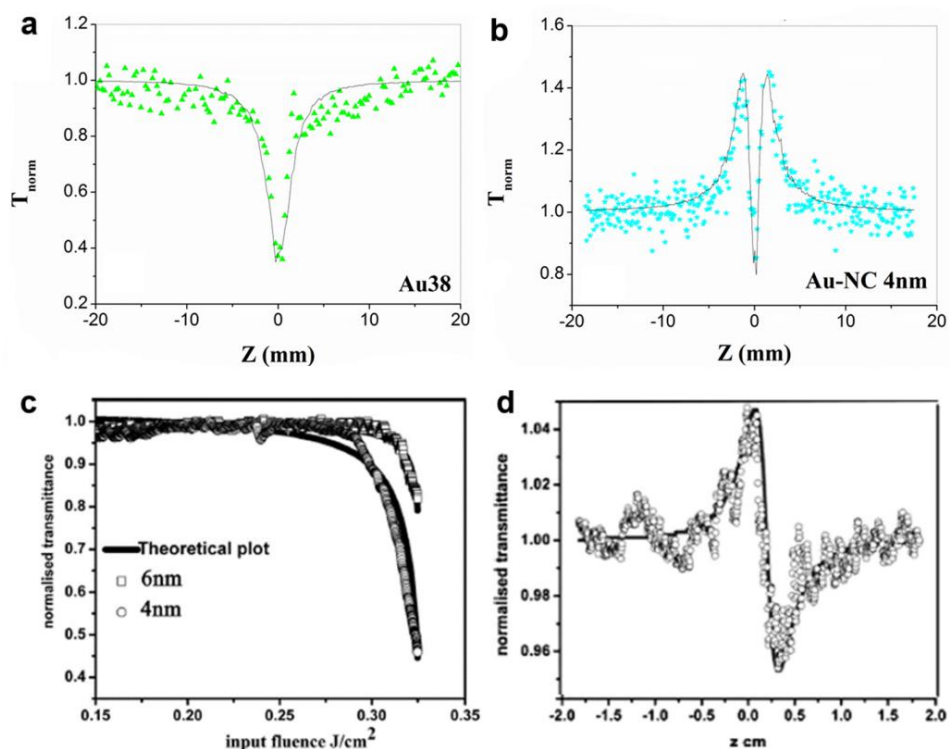


Рисунок 1.13 – Z-сканы кластеров Au38 (a) и НЧ Au (~4 нм) (b), полученные под воздействием 5 нс лазерных импульсов на длине волны 532 нм в геометрии с открытой апертурой [37]. (a) Ограничение мощности непрерывного излучения коллоидными НЧ Au (~4 нм) (c). Z-сканы НЧ Au (~4 нм) в геометрии с закрытой апертурой (d) [35]

В работе [35] рассмотрено размерно-зависимое ограничение мощности 7 нс лазерного излучения Nd:YAG³⁺ лазера (532 нм) водными коллоидными растворами сферических НЧ Au средним размером 4 нм и 6 нм. Показано, что коэффициент пропускания уменьшается с увеличением плотности потока падающего лазерного излучения, что указывает на ограничение мощности излучения НЧ Au (рис.1.13, c). С другой стороны, значение коэффициента нелинейного поглощения β уменьшалось с увеличением размера НЧ, что связывали с частичным обесцвечиванием полосы плазмонного резонанса. В рефракционном отклике НЧ Au демонстрировали самодефокусировку лазерного излучения (рис. 1.13, d) [35]. При этом значение нелинейного показателя

преломления γ уменьшалось с увеличением размера НЧ. Отрицательная нелинейная рефракция объяснялась эффектом тепловой линзы.

В таблице 1.1 приведены значения параметров нелинейного отклика НЧ Au и Ag по данным разных авторов [26,29,31,33-41]. Сравнение значений $\chi^{(3)}$, полученных авторами [29,33,35] при разной длительности возбуждающего импульса, изменяющейся в пределах от 28 пс до 7 нс, демонстрировали их различие на 2-3 порядка, что указывает на разные механизмы отклика (табл.1.1).

Таблица 1.1. Значения параметров нелинейного отклика НЧ Au и Ag

Размер, нм	Матрица	λ , нм	τ_p	$\text{Re}\chi^{(3)}$, esu	$\text{Im}\chi^{(3)}$, esu	γ , $\text{см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$	β , $\text{см} \cdot \text{Вт}^{-1}$	Ссылка
Нанокластеры и НЧ Au								
20	пленка	400	35 фс			$2.6 \cdot 10^{-11}$	$8.9 \cdot 10^{-6}$	[41]
10	вода	532	28 пс	$1.5 \cdot 10^{-8}$				[29]
2.6	SiO ₂	532	7 нс	$1.38 \cdot 10^{-7}$		$2.97 \cdot 10^{-9}$	$-0.12 \cdot 10^{-3}$	[33]
4	вода	532	7 нс	$-38.37 \cdot 10^{-10}$	$0.757 \cdot 10^{-10}$	$-2.421 \cdot 10^{-11}$	$4.737 \cdot 10^{-8}$	[35]
6	вода	532	7 нс	$-4.07 \cdot 10^{-10}$	$0.698 \cdot 10^{-10}$	$-1.115 \cdot 10^{-11}$	$4.37 \cdot 10^{-9}$	[35]
5	вода	532	5 нс				$1.5 \cdot 10^{-8}$	[37]
5	вода	532	CW			$-1.58 \cdot 10^{-8}$		[31]
20	вода	632.8	CW			$-1.0 \cdot 10^{-7}$	$0.5 \cdot 10^{-1}$	[40]
Нанокластеры и НЧ Ag								
25	вода	400	35 фс				$1.3 \cdot 10^{-10}$	[38]
37	вода	800	35 фс				$1.3 \cdot 10^{-10}$	[38]
7	вода	355	28 пс	$2.4 \cdot 10^{-9}$				[29]
5-50	Si	532	38 пс	$4.0 \cdot 10^{-8}$		$3.0 \cdot 10^{-11}$	$-70 \cdot 10^{-9}$	[34]
1.2	вода	480	8 нс				$5 \cdot 10^{-8}$	[36]
2.8	вода	480	8 нс				$15 \cdot 10^{-8}$	[36]
30	вода	532	CW			$-4.17 \cdot 10^{-8}$	$66.9 \cdot 10^{-4}$	[26]
30	ацетон	532	CW			$-0.469 \cdot 10^{-6}$		[39]

Обозначения: λ – длина волны возбуждающего излучения; τ_p – длительность импульса; $\text{Re}\chi^{(3)}$ и $\text{Im}\chi^{(3)}$ – значение действительной и мнимой части нелинейной восприимчивости третьего порядка, соответственно; esu – единица измерения нелинейной восприимчивости в системе СГСЭ; γ – нелинейный показатель преломления; β – нелинейный показатель поглощения, CW – непрерывное излучение

Нелинейно-оптический отклик НЧ Au и Ag тепловой природы был обнаружен также под воздействием непрерывного лазерного излучения (CW) [26,39,40]. Типичный Z-скан НЧ Ag, демонстрирующий тепловую динамическую линзу, представляет собой асимметричный профиль относительно фокальной

плоскости $Z = 0$, в котором коэффициент пропускания увеличивается перед фокальной плоскостью, а после – уменьшается (рис. 1.14, а). М. Машайех и Д. Дорраниан, используя метод Z-сканирования, установили, что на нелинейно-оптический отклик НЧ Ag сильно влияют их размер и концентрация [165]. Для НЧ Ag, синтезированных методом наносекундной импульсной лазерной абляции в воде, установлено увеличение нелинейного показателя преломления γ в пределах $(4 - 9) \cdot 10^{-8}$ см²/Вт и уменьшение коэффициента поглощения β [26] с увеличением размера НЧ от 16 до 32 нм [165] и от 30 до 54 нм [26] в поле непрерывного лазерного излучения с длиной волны 532 нм. В работе [57] наблюдали уменьшение нелинейного коэффициента поглощения β от $5.8 \cdot 10^{-3}$ до $3.2 \cdot 10^{-3}$ см/Вт по мере увеличения размеров НЧ Ag от 30 до 50 нм. Аналогичная размерная зависимость нелинейного показателя преломления НЧ Ag найдена в ацетоне [39], где изменение коэффициента нелинейной рефракции происходило в пределах $(2 - 5) \cdot 10^{-7}$ см²/Вт при увеличении размера НЧ от 15 нм до 30 нм. Нелинейная рефракция тепловой природы того же уровня, что и в работе [39], продемонстрирована также для сферических коллоидных НЧ Au размером 7 нм при возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм и для НЧ Au средним размером 20 нм – под действием лазерного излучения с длиной волны 632.8 нм [24]. Нелинейный показатель преломления в коллоидных растворах НЧ Ag и Au, измеренный с помощью муаровой дефлектометрии с использованием непрерывного He-Ne лазера (632.8 нм) при мощности 50 мВт, составил $1.8 \cdot 10^{-7}$ и $1.0 \cdot 10^{-8}$ см²/Вт, соответственно [58].

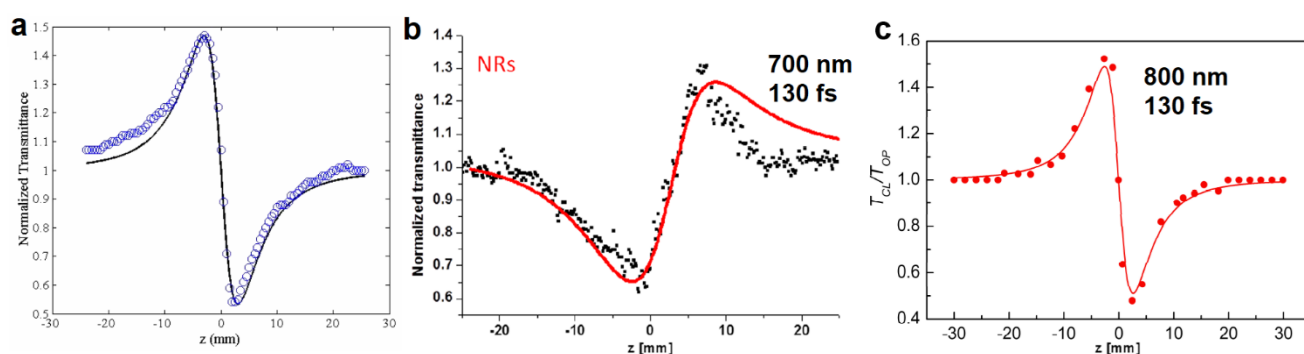


Рисунок 1.14 – Z-скан НЧ Ag с нелинейной рефракцией тепловой природы (а) [26]. Z-сканы НСт Au с положительной (b) [166] и отрицательной (с) [167] нелинейной рефракцией

Для НСт Au цилиндрической формы помимо нелинейного поглощения, также обнаружена нелинейная рефракция [166,167]. Нелинейный отклик несферических НЧ, в частности, НСт Au наблюдают на нескольких длинах волн вблизи пиков поперечного и продольного плазмона в спектре экстинкции света. Наибольший интерес отмечен для нелинейного отклика, связанного с продольным резонансом [166,167]. В работах [166] и [167] был зафиксирован разный нелинейно-оптический отклик вблизи пиков продольного плазмонного резонанса НСт Au под действием фемтосекундного лазерного излучения на длине волны 700 и 800 нм: в случае НСт Au размером 36×11 нм [166] наблюдали положительную рефракцию, а для НСт Au размером 30×12 нм – отрицательную [167] (рис.1.14, b, c). Положительную рефракцию связали с межзонным переходом, возникающим за счет однофотонного поглощения [166], тогда как отрицательную – с поглощением свободными носителями заряда [167].

В работах [150,151] обнаружено также, что формирование оболочек из различных материалов на металлических НЧ способствует увеличению нелинейно-оптического отклика, имеющего накопительный характер, и его стабильности во времени при формировании систем ядро-оболочка (core/shell-НЧ) на основе НЧ серебра Ag/Al₂O₃ [149], Ag/SiO₂ [168], Ag/TiO₂ [150] и т.д. При покрытии НЧ Ag слоем SiO₂ обнаружен рост стабильности коллоидного раствора [169,170]. При использовании непрерывного излучения He-Ne-лазера (632.8 нм) методом Z-сканирования обнаружено насыщение поглощения для систем ядро-оболочка Ag/SiO₂, полученных при одностадийном синтезе в то время, как для НЧ Ag без оболочки наблюдается характерный для RSA Z-скан [152].

Кроме установленных размерных зависимостей нелинейных показателей преломления и поглощения в НЧ Au и Ag методом Z-сканирования был обнаружен переход от SA к RSA при с увеличением интенсивности падающего излучения в системах ядро-оболочка Au/Ag [54], нанокластерах из сплава Au-Ag [46], наностержнях Au [52], нанокубах и нанокубах Au [19], НЧ Pt [48], а также для НЧ, заключенных в диэлектрическую матрицу (Au:SiO₂, Ag:ZrO₂)

[50,54] и НЧ Ag в ПММА [53] при наносекундном облучении на длине волны 532 нм.

Насыщение поглощения чаще всего объясняют обесцвечиванием основного состояния плазмона из-за внутризонного возбуждения электронов при умеренных интенсивностях излучения. При Z-сканировании, когда образец находится вдали от фокуса собирающей линзы, интенсивности излучения достаточно для того, чтобы большинство НЧ перешли в возбужденное состояние. Это приводит к уменьшению заселенности основного состояния и обесцвечиванию полосы плазмонного резонанса в спектрах экстинкции света [51]. Например, в работе [59] для сферических плазмонных НЧ Ag размером 2-10 нм методом Z-сканирования с использованием наносекундных лазерных импульсов с длиной волны 532 нм обнаружено нелинейное поглощение при интенсивности излучения в диапазоне от 28.1 до 175.8 МВт/см². Возникновение RSA в этих работах объясняется такими процессами, как наведенное поглощение свободными носителями заряда, двухфотонное поглощение, фотоэмиссия электронов, нелинейное рассеяние и т.д., когда интенсивности излучения в фокусе собирающей линзы достаточно для накачки свободных носителей заряда в зоне проводимости до более высоких энергетических уровней. В результате коэффициент пропускания снижается до минимума и имеет вид симметричного провала в Z-сканах с открытой апертурой. В работе [51] изучали пикосекундную оптическую нелинейность в НЧ Ag, полученных методом импульсного лазерного осаждения, на длине волны 532 нм. В случае НЧ Ag электронный переход между d-полосами и зоной проводимости требует энергии фотонов, превышающей 4 эВ [51]. Поскольку диапазон длин волн межзонного перехода в Ag расположен ниже 320 нм, ТРА, связанное с межзонным переходом, может возбуждаться излучением высокой интенсивности длиной волны 532 нм [46]. Другим возможным механизмом, приводящим к RSA при высоких интенсивностях возбуждения, может быть нелинейное рассеяние [19]. Экспериментальное разделение вкладов этих механизмов в нелинейно-оптический отклик составляет непростую задачу. В ряде исследований отмечалось, что зависящее от интенсивности переключение между SA и RSA в

НЧ благородных металлов может быть использовано для различных фотонных применений, таких как сжатие оптических импульсов, блокировка режимов, полностью оптическое переключение и оптическое ограничение мощности [47,49,51].

1.3 Лазерно-индуцированная трансформация плазмонных наночастиц

Интерпретация нелинейно-оптических свойств плазмонных НЧ, особенно несферической формы и core/shell-НЧ оказалась сложнее в связи с многообразием протекающих в них фотопроцессов. Одним из таких процессов является лазерно-стимулированное разрушение плазмонных НЧ или преобразование их формы и размера [60-71,171-190].

В частности, для коллоидных растворов НЧ Ag пирамидальной формы широкий контур просветления в Z-скане при воздействии наносекундных импульсов второй гармоники (532 нм) YAG:Nd³⁺ лазера был связан с их фотодеструкцией и трансформацией в наносферы размером около 6 нм [59], а не с просветлением состояния локализованного плазмона [152]. Это предположение было основано на одновременном анализе Z-сканов и спектров экстинкции с изменением формы НЧ в ПЭМ-изображениях. Коротковолновое смещение максимумов спектров экстинкции света после воздействия одного лазерного импульса подтвердило возможность фотодеструкции. Сделанное в [59] предположение согласуется с данными, демонстрирующими возможность нагрева и лазерно-индуцированных плавления или деструкции несферических плазмонных НЧ и формирования сферических НЧ меньшего размера [61-63,171-173].

Исследования процессов разрушения НЧ с одновременным использованием время-разрешенной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии позволили классифицировать механизмы разрушения НЧ под действием лазерного излучения, связанные с его длительностью [61-71,175]. Были выделены следующие основные механизмы лазерной фрагментации плазмонных НЧ:

фотоплавление, термомеханическое разрушение из-за ударных волн, локальное усиление поля в ближней зоне и кулоновский взрыв, (табл.1.2) [61-71,176,177].

Таблица 1.2. Пороговые значения интенсивностей лазерного излучения, при которых происходит разрушение НЧ, и соответствующие механизмы разрушения

Наночастицы (диаметр, размер, аспектное соотношение сторон)	λ , нм	τ_p	Плотность энергии, Дж·см ⁻²	$I_{\text{порог}}$, Вт·см ⁻²	Механизм	Ссылка
НЧ Au (19-47 нм)	532	7 нс		$6.7 \cdot 10^6$	ФП	[63,64]
НЧ Ag (5-60 нм)	355	6 нс		$8.5 \cdot 10^6$	ФП	[68]
НЧ Ag (5-50 нм)	1064	5 нс	6.4	$1.3 \cdot 10^9$	УП	[69]
НЧ Au (10-100 нм)	532	10 нс		$150 \cdot 10^6$	ФП	[65]
НЧ Au (55 нм)	532	4-6 нс		$6.2 \cdot 10^6$	ФП	[67]
НЧ Au (55 нм)	266	4-6 нс	$10.3 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^6$	ФП	[177]
	355	4-6 нс	$11.2 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^6$		
	532	4-6 нс	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^6$		
НСт Au (2.5, 2.9, 3.8)	532	6-7 нс		$1.67 \cdot 10^7$	ФП	[61]
НСт Au (8x31 нм, 3.75)	800	7 нс	$4.1 \cdot 10^3$	$6.79 \cdot 10^{13}$	ФП	[70]
			8.2	$1.36 \cdot 10^{11}$	ФП	
НСт Au (14.1, 15,1)	900	2.5 нс	$13 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^6$	ФП	[187]
НСт Au/SiO ₂ (24, 30, 57 нм – размер оболочки)	900	2.5 нс	$65 \cdot 10^{-3}$	$26 \cdot 10^6$		
НЧ Au (3.5 нм)	532	20 пс		$0.5 \cdot 10^9$	КВ	[66]
НЧ Ag (5-60 нм)	532	18 пс		$7.0 \cdot 10^9$	КВ	[68]
НЧ Au (25 нм)	355	30 пс	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^8$	ФП	[176]
НЧ Au (100 нм)	800	50 фс	0.87	$17.4 \cdot 10^{12}$	ТМ	[180]
НЧ Au (60 нм)	532	150 фс		$23 \cdot 10^9$	КВ	[62]
НЧ Au (60 нм)	400	150 фс		$7.7 \cdot 10^{10}$	КВ	[62]
НЧ Au (38 нм)	400	100 фс	$15.5 \cdot 10^{-3}$	$1.55 \cdot 10^{11}$	УП	[184]
НСт Au (22x93 нм, 4.23)	800	500 фс	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^9$	УП	[184]
НСт Au (8x31 нм, 3.75)	800	100 фс	8.2	$1.36 \cdot 10^{11}$	ФП	[70]
	800	100 фс	$40.1 \cdot 10^{-3}$	$6.79 \cdot 10^8$	ФП	
НСт Au (30x92 нм, 3.1)	800	100 фс		$2.1 \cdot 10^{10}$	ФП	[71]
НЧ Au/SiO ₂ (20/20нм)	515	200 фс	$53 \cdot 10^{-3}$	$2.65 \cdot 10^{11}$	КВ	[188]

Сокращения: УП – усиление поля в ближней зоне, КВ – кулоновский взрыв, ТМ – термомеханическое разрушение, ФП – фотоплавление

Разрушение плазмонных НЧ в результате фазового перехода происходит, когда температура решетки НЧ достигает точки плавления или точки кипения (фототермическое испарение) [61-71,176,177]. Плавление и фототермическое испарение наблюдается преимущественно при воздействии лазерных импульсов с наносекундной длительностью, которая больше времени тепловой диффузии в НЧ (50-100 пс) [61,63-65,67,70,177], однако могут наблюдаться и при более коротких

импульсах [70,71,176]. Фазовые переходы в коллоидных НЧ сопровождаются локальным нагревом и вскипанием жидкости около поверхности НЧ, что приводит к образованию пузырьков на поверхности НЧ и прослойки пара, которые, в свою очередь, могут вносить вклад в динамическое рассеяние [163,178]. Показано, что в НЧ Au и Ag под воздействием лазерных импульсов наносекундной длительности с длинами волн излучения близкими к длинам волн соответствующим межзонным переходам (266 нм, 355 нм) или плазмонному резонансу (532 нм) происходит фазовый переход при интенсивности излучения более $10^6 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (табл. 1.2). Излучение с длинами волн в ближней ИК-области (800 нм, 1064 нм) также может приводить к фазовому переходу в НЧ, но при интенсивностях более $10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$. Отсутствие размерной зависимости пороговых значений интенсивности, по мнению [92], не наблюдается, поскольку размеры НЧ часто сопоставимы с оптической глубиной проникновения в металл, составляющей для Au и Ag, соответственно, 31 нм и 24 нм.

Термомеханический процесс разрушения реализуется в горячей НЧ под высоким внутренним давлением, превышающем его значение для прочного материала НЧ [179,180]. В горячей решетке возникают продольные механические колебания, релаксирующие в течение времени $\tau_{\text{me}} = d_p/c_L$, где d_p – оптическая глубина проникновения, c_L – скорость звука в жидком металле [181]. Для золота и серебра время релаксации продольных колебаний составляет 9.5 пс и 6.5 пс, соответственно [179,180]. При временах импульса, меньших времени релаксации механических колебаний $\tau_p \leq \tau_{\text{me}}$, НЧ разрушаются путем механического откола ее жидких слоев [179]. Под это условие подходит фемтосекундная длительность лазерных импульсов, поглощение которых металлическими НЧ вызывает сильный нагрев электронной подсистемы, в то время как решеточная подсистема остается холодной в виду большей теплоемкости [62,67]. Затем происходит передача энергии между подсистемами в течение времени электрон-фононного взаимодействия $\tau_{\text{e-ph}}$, что приводит к быстрому нагреву решетки и последующему плавлению [182]. Необходимые интенсивности излучения для термомеханического процесса составляют более $10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ [179,180]. Показано,

что новые НЧ меньшего размера формируются примерно через 5 нс после воздействия импульса [183]. Однако при наличии дефектов НЧ может разрушаться в результате термомеханического процесса и ниже температуры плавления [70]. При этом уже было известно, что у нанокластеров температура плавления меньше, чем у массивного металла [174]. Это обстоятельство логично объяснено тем, что плавление первоначально происходит на поверхности, где атомы менее связаны, и понижение температуры плавления обратно пропорционально радиусу НЧ [174].

Наконец, процессы, характерные преимущественно для фемтосекундного лазерного излучения такие, как локальное усиление поля в ближней зоне и кулоновский взрыв, связаны с возбуждением электронов [184]. Электронная и решеточная подсистема НЧ приходит в неравновесное состояние под действием излучения, длительность которого меньше времени электрон-фононного взаимодействия $\tau_p < \tau_{e-ph}$. Электроны, имея гораздо большую температуру, чем решетка, способны покинуть поверхность НЧ, ионизуя атомный остов. Затем происходит разрушение НЧ под действием сил кулоновского отталкивания между ее заряженными частями, называемое кулоновским взрывом [156,185]. Показано, что кулоновскому взрыву подвергаются как твердые НЧ, так и НЧ испытавшие предварительное плавление [62,63,70,186]. Неравновесность электронной и решеточной температур НЧ уменьшается при увеличении длительности импульса до пикосекунд и вероятность кулоновского взрыва снижается [67,171]. Наблюдение кулоновского взрыва предполагает интенсивности излучения более $10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ также, как и наблюдение термомеханического процесса. Локальное усиление поля в ближней зоне приводит к фрагментации НЧ вследствие внезапной концентрации высокой энергии, вызывающей нелинейное многофотонное поглощение при высокой пиковой мощности [184].

Таким образом, разрушение НЧ под действием фемто- и пикосекундных импульсов вероятно происходит с реализацией нескольких механизмов одновременно. Однако, под действием наносекундных импульсов НЧ разрушаются преимущественно путем плавления [64,70].

Как было показано в п. 1.2, для повышения стабильности НЧ Au и Ag и защиты их от воздействия лазерных импульсов используют диэлектрическую оболочку SiO₂. Исследования влияния наличия оболочки SiO₂ на пороговую интенсивность излучения, при которой происходит разрушение НЧ, носят несистематический характер, однако существует несколько полезных работ [187,188]. Показано, что НСт Au/SiO₂ с толщиной оболочки более 20 нм действительно имеют пороговую интенсивность большую в 5 раз, чем НСт Au без оболочки (табл. 1.2). Однако в конце концов вне зависимости от толщины оболочки испытывают характерное плавление при интенсивностях порядка $26 \cdot 10^6$ Вт·см⁻² наносекундного лазерного излучения [187]. С другой стороны, НЧ Au/SiO₂ с толщиной оболочки 20 нм под действием фемтосекундного лазерного излучения испытывают характерный кулоновский взрыв при интенсивностях более 10^{11} Вт·см⁻², что на два порядка больше, чем для чистых НЧ Au [188].

В результате многочисленных исследований было сформировано представление об основных этапах тепловой релаксации в НЧ, заключающиеся в следующем. После поглощения лазерного излучения электроны нагреваются за фемтосекундные времена до температур порядка 10^4 К в виду низкой электронной теплоемкости [156,189]. Затем следуют процессы электрон-фононной релаксации во временной области 1-3 пс [156,189]. При длительности импульса менее нескольких пикосекунд электронная и фононная температуры в НЧ различны. Температурная динамика в этом случае может быть описана в рамках двухтемпературной модели теплопроводности (ДТМ) [62,162,171,185,190]. В основе ДТМ лежат два нестационарных дифференциальных уравнения теплопроводности в частных производных параболического типа:

$$C_e(T) \frac{\partial T_e}{\partial t} = k_e \Delta T_e - \gamma(T_e - T_l) + S(r, t), \quad (1.29)$$

$$C_l(T) \frac{dT_l}{dt} = \gamma(T_e - T_l), \quad (1.30)$$

где T_e , $C_e(T_e)$ и T_l , $C_l(T_l)$ – температура и удельная теплоёмкость электронов и кристаллической решётки, соответственно, k_e – электронная теплопроводность,

$S(r, t)$ – характеристика падающего излучения, γ – константа электрон-фоонного взаимодействия.

Скорость передачи тепла между этими подсистемами определяется константой электрон-фоонного взаимодействия $\gamma(T)$, строго говоря, являющейся функцией температуры [162]. Эту модель используют для ультракоротких импульсов (фс), длительность которых меньше времени распада электронных и фоонных возбуждений (рис. 1.15).

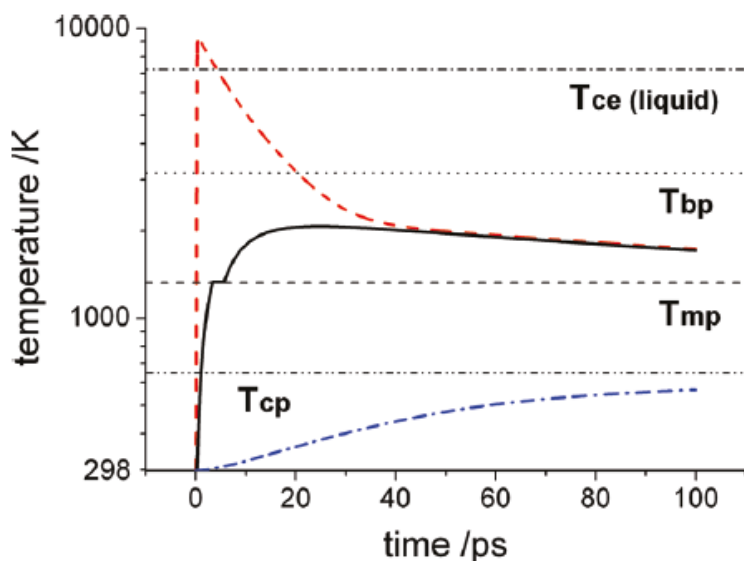


Рисунок 1.15 – Временная зависимость температуры электронов T_e (пунктирная красная кривая) и температуры решетки T_L (сплошная черная кривая) для золотых наносфер диаметром 60 нм при длительности импульса 150 фс на длине волны 400 нм ($I_{\max} = 77 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$) [62]

Под действием импульсов наносекундной длительности, большей времени электрон-фоонного взаимодействия $\tau_p > \tau_{e-ph}$, температуры электронной и решеточной подсистем выравниваются $T_e = T_l$, и двухтемпературная модель теплопроводности представляет собой, по сути, динамику одной температуры – температуры решетки, зависящей от длительности импульса и интенсивности излучения. В таком случае эти два уравнения заменяют одним, описывая температурную релаксацию в рамках однотемпературной модели теплопроводности [171]:

$$C_l(T) \frac{dT_l}{dt} = S(r, t). \quad (1.31)$$

1.4 Нелинейно-оптические свойства смесей органических молекул красителей и плазмонных наночастиц

Наряду с тем, что плазмонные НЧ обладают собственным нелинейно-оптическим откликом, они могут оказывать влияние на нелинейно-оптический отклик расположенных вблизи них молекул, квантовых точек и т.п. К тому же, заселенность энергетических уровней осцилляторов и скорости соответствующих переходов могут изменяться в условиях плазмон-экситонного взаимодействия, а также в результате эффектов, обусловленных безызлучательным переносом энергии и фотопереноса носителей заряда.

Одним из типов объектов с плазмон-экситонной связью являются гибридные ассоциаты молекул красителей с НЧ металлов, обладающие оптическими свойствами, не характерными отдельным компонентам [72-86 191]. Плазмон-экситонное взаимодействие (ПЭВ) реализуется в различных режимах связи между компонентами и проявляется в спектрах люминесценции и экстинкции света в виде расщепления Раби (сильная связь), эффекта Фано (промежуточная) и эффекта Парселла (слабая) [72,73]. Присутствие плазмонных НЧ влияет на форму спектров люминесценции и скорости оптических переходов в молекулах красителей [72,73,75-78]. Подобные эффекты интересны для разработки биомаркеров, датчиков и сенсоров для устройств фотоники [2,12,74].

Чувствительными к ПЭВ должны быть эффекты нелинейного поглощения и рефракции лазерных импульсов в молекулах красителей, взаимодействующие с плазмонными НЧ, обладающие “накопительным” действием, то есть не мгновенные нелинейности. Проявление гибридных нелинейно-оптических свойств в наноструктурах на основе коллоидных КТ (CdS, Ag₂S) и органических молекул красителей рассмотрено в работах [83]. Однако авторы этих работ приходят к выводам о том, что модификация «накопительных» нелинейностей происходит в основном за счет вторичных процессов, возникающих уже после декогеренции локализованного плазмона, а также обмена электронными возбуждениями, такими как фотоперенос заряда и безызлучательный перенос энергии между органическими и неорганическими компонентами.

Проблема механизма трансформации нелинейно-оптических процессов в молекулах красителей в присутствии плазмонных НЧ в научной литературе остается малоизученной. Выполнено качественное рассмотрение влияния НЧ серебра и золота на нелинейно-оптический отклик молекул некоторых красителей, таких как фентиазин, метиленовый голубой, уранин, родамин 6Ж, бетацианин [79-82]. Основным фактором, усложняющим интерпретацию наблюдаемых нелинейно-оптических свойств смесей молекул красителей и НЧ, является одновременное проявление нескольких эффектов, связанных с их взаимодействием. В частности, усиление ограничения мощности наносекундных (7 нс) лазерных импульсов с длиной волны 532 нм наблюдали при сопряжении фентиазина с НЧ Au средним размером 28 нм и связывали с проявлением фотопереноса электронов/энергии между компонентами ассоциатов и действием эффекта локального поля [80]. В работе [81] обнаружено усиление нелинейного поглощения на длине волны 532 нм в смесях лазерного красителя IR-806 с плазмонными НСт Au. На основании установленных в этих образцах расщепления Раби и эффекта Фано в спектрах экстинкции света сделано заключение о проявлении плазмон-экситонного взаимодействия в нелинейно-оптическом отклике. Показана взаимосвязь подавления линейного поглощения на частоте вблизи спектрального провала, вызванного эффектом Фано, а также безызлучательной передачи энергии возбуждения от плазмонов к экситонам.

В смесях молекул эритрозина со сферическими НЧ Au наблюдали подавление насыщения поглощения красителя под действием наносекундных импульсов [84]. Наблюдаемый эффект авторами отнесен к безызлучательному переносу энергии от фотовозбужденной молекулы красителя к плазмонной НЧ. Влияние плазмонной НЧ на скорость дезактивации возбужденного синглетного состояния этого красителя, например, за счет эффекта Перселла, авторами не рассматривалось.

С помощью нестационарной абсорбционной спектроскопии исследован нелинейно-оптический отклик резонансно связанных систем НЧ Ag-органический краситель (уранин, родамин 6Ж). В системах НЧ Ag, покрытых молекулами

красителя, в спектрах экстинкции света наблюдается эффект Фано. Одновременно с этим обсуждается усиление коэффициента нелинейного поглощения по сравнению с исходными НЧ Ag [82].

В работе [79] найдено снижение порога наступления RSA и увеличение коэффициентов нелинейной рефракции в смесях молекул метиленового голубого с НЧ Au в условиях действия непрерывного излучения с длиной волны 532 нм и мощностью 50 мВт твердотельного лазера. В этой работе отмечен существенный вклад тепловых эффектов, в частности, дефокусировки. Вероятно, существенную роль в нелинейной рефракции играл также фотоперенос заряда, поскольку плазмонные НЧ не были защищены диэлектрическим слоем. Обнаруженное нелинейное ослабление пучка в Z-скане интерпретировали как RSA. Однако численные оценки параметров RSA с учетом эффективных сечений переходов и времен жизни уровней, а также оценка вклада нелинейного рассеяния на создаваемых флуктуациях плотности, обусловленных нагревом, не были выполнены. В работе [85], наоборот, существенное внимание уделено влиянию плазмонных НЧ на свойства переходов на синглетных и триплетных состояниях красителя MB. Однако рассмотрена ситуация для длины волны лазера 660 нм, попадающей в максимум синглетного разрешенного перехода в мономере MB. К тому же было продемонстрировано RSA мономерами MB для второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера [86]. Однако влияние плазмонных НЧ на нелинейное поглощение и эффект RSA, характерных для MB, на этой длине волны не было рассмотрено [85].

Выводы к главе 1:

1. Анализ современных литературных данных свидетельствует об актуальности исследования физических механизмов нелинейно-оптического отклика плазмонных НЧ благородных металлов и их смесей с молекулами органических красителей. Нелинейно-оптический отклик НЧ обусловлен наличием в них плазмонного резонанса, положением в спектрах экстинкции света которого можно эффективно управлять на стадии коллоидного синтеза.

2. Для НЧ Ag и Au в стеклах, полимерах, коллоидных растворах наиболее часто наблюдают нелинейно-оптические эффекты, интерпретируемые обратным насыщенным поглощением, просветлением, двухфотонным поглощением, нелинейной рефракцией. Однако, для локализованного плазмона в НЧ Ag и Au характерно малое время жизни и отсутствие метастабильных возбужденных состояний в их энергетическом спектре, необходимых для реализации этих процессов. Решение проблемы механизма оптических нелинейностей, возникающих в ансамблях плазмонных НЧ разной геометрии и core/shell НЧ, наблюдаемых в поле лазерных импульсов, требует анализа временной динамики электронных возбуждений в таких объектах.

3. В литературе при интерпретации просветления, наблюдаемого в Z-сканах для металлических НЧ и core/shell НЧ, отсутствует учет влияния в нелинейно-оптический отклик эффектов лазерно-стимулированной деструкции плазмонных НЧ.

4. Заметное изменение нелинейно-оптических параметров красителей в присутствии НЧ требует установления механизмов наблюдаемых нелинейностей, которые на данный момент остаются в значительной степени предположительными либо отсутствуют вовсе. Необходимо установить закономерности в нелинейно-оптическом отклике в смесях молекул красителей и плазмонных НЧ, относящиеся к эффектам плазмон-экситонного взаимодействия.

ГЛАВА 2 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК И СИНТЕЗА ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

2.1 Методы исследований и аппаратура

Основными методами исследования механизмов нелинейного поглощения и рефракции 10 нс импульсов второй гармоники (532 нм) YAG:Nd³⁺ лазера в ансамблях плазмонных НЧ разной формы и их смесях с органическими молекулами красителей были метод Z-сканирования и метод фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения. Вспомогательную аналитическую роль играли методы спектрофотометрии и люминесцентной спектроскопии.

2.1.1 Метод Z-сканирования

Исследования нелинейно-оптических свойств плазмонных НЧ и их смесей с молекулами органических красителей проводились с использованием метода Z-сканирования, предложенного впервые в работе М. Шейх-Бахаи [42]. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при выяснении механизмов оптических нелинейностей низшего порядка, особенно, нелинейного поглощения и нелинейной рефракции материалов, в частности, коллоидных растворов НЧ, растворов красителей и их смесей [192-194].

Метод Z-сканирования состоит в измерении нормализованного пропускания образца в условиях изменяющейся интенсивности падающего сфокусированного лазерного излучения. Интенсивность зависит от поперечного размера гауссова лазерного пучка, изменяющегося за счет перемещения исследуемого образца относительно фокальной плоскости собирающей линзы вдоль оптической оси z в положительном и отрицательном направлении (рис. 2.1). Нормализованное пропускание T представляет собой отношение коэффициента пропускания образца $T_{\text{изм}}(z)$ в данной точке сканирования с координатой z к линейному пропусканию, измеренному вдали от фокальной плоскости $T_{\text{изм}}(z \rightarrow \infty)$:

$$T(z) = \frac{T_{\text{изм}}(z)}{T_{\text{изм}}(z \rightarrow \infty)}. \quad (2.1)$$

Полученную зависимость нормализованного пропускания T от координаты z называют Z-сканом. Таким образом, при изменении координаты z происходит сканирование пропускания образца по интенсивности зондирующего лазерного излучения.

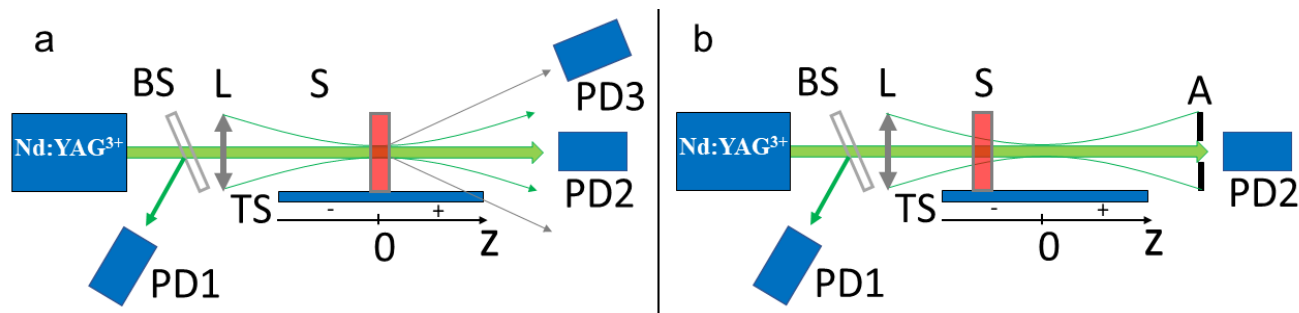


Рисунок 2.1 – Схема метода Z-сканирования в геометрии с открытой апертурой ОА (а) и закрытой апертурой СА (б): Nd:YAG³⁺ лазер, BS – светоделитель, L – фокусирующая линза, S – образец, А – ограничивающая диафрагма, TS – линейный транслятор, PD1, PD2, PD3 – кремниевые фотодиоды

Автоматический комплекс Z-сканирования включает в себя Nd:YAG³⁺ лазер (LS-2132UTF, LOTIS ТП) с длительностью импульсов 10 нс, генерируемых в кристалле KDP, с частотой повторения 1 Гц. Для исследования нелинейно-оптических свойств использовали излучение второй гармоники Nd:YAG³⁺ лазера с длиной волны 532 нм. Кварцевую кювету S толщиной 5 мм, содержащую исследуемые образцы, перемещали вдоль оси z через фокальную плоскость линзы L с фокусным расстоянием 310 мм линейным транслятором 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa) с шагом 0.5 мм. Интенсивность излучения на выходе регистрировали фотодиодом PD2 (ФД-24к) в дальней зоне. Флуктуации интенсивности излучения, составляющие порядка 10%, минимизировали нормированием сигнала фотодиода PD2 на сигнал дополнительного фотодиода PD1 (ФД-24к), на который отсекается часть лазерного излучения от источника светоделителем BS. Для определения энергии импульсов зондирующего излучения использовали пирозлектрический датчик энергии ES111C (Thorlabs, США). Энергия использованных импульсов варьируется от 0.005 мДж до 0.32 мДж. Схема Z-сканирования была откалибрована с использованием известных значений нелинейных параметров CS₂ [42]. Измеренный диаметр сфокусированного излучения составил $D = 75$ мкм, радиус перетяжки пучка $\omega_0 = 37.5$ мкм.

Метод Z-сканирования реализуется в геометрии с открытой (ОА) и закрытой апертурой (СА) (рис. 2.1). В геометрии с открытой апертурой измеряется всё прошедшее через образец излучение фотодиодом PD2 (рис. 2.1, а). Изменение интенсивности прошедшего излучения определяется абсорбционными свойствами образца. Симметричное относительно фокальной плоскости линзы ($z = 0$) увеличение пропускания свидетельствует о просветлении среды вследствие насыщения поглощения SA (рис. 2.2, а, кривая 1). При симметричном относительно фокальной плоскости уменьшении пропускания механизмами нелинейно-оптического отклика могут быть обратное насыщение поглощения с участием реальных состояний RSA, двухфотонное TPA или многофотонное поглощение [46-58]. Аналогичная картина возможна и при индуцированном рассеянии (рис. 2.2, а, кривая 2). Последнее можно зафиксировать с помощью дополнительного фотодиода PD3, расположенного под углом к оптической оси основной схемы (рис. 2.1, а) [59].

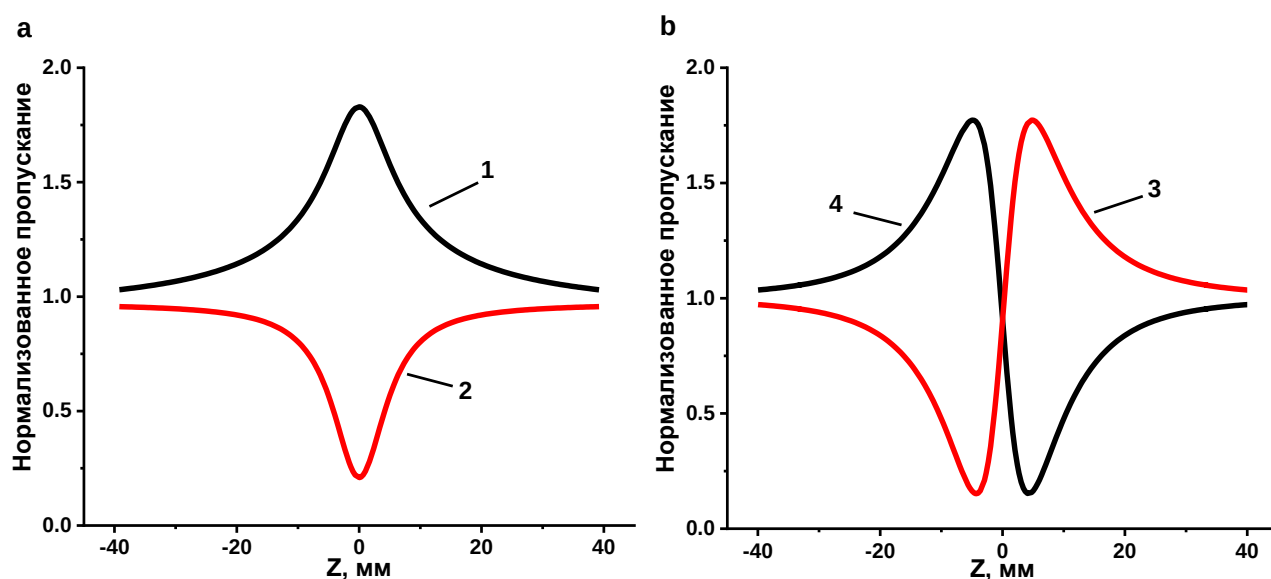


Рисунок 2.2 – Z-сканы в геометрии с ОА (а): увеличение пропускания (кривая 1), уменьшение пропускания (кривая 2); в геометрии с СА (б): фокусировка (кривая 3) и дефокусировка лазерного излучения (кривая 4)

Нелинейная рефракция изменяет расхождение прошедшего пучка в результате чего в образце наблюдается либо самофокусировка ($\gamma > 0$), либо самодефокусировка ($\gamma < 0$) (рис. 2.2, б). Для наблюдения нелинейной рефракции использовали схему с закрытой апертурой (СА). Перед фотоприемником PD2

устанавливали диафрагму А диаметром 1 мм, ограничивающую среднюю часть пучка и пропускающую $\sim 5\%$ излучения, падающего на образец вдали от фокальной плоскости (рис. 2.1, b). В случае самофокусировки излучения в Z-скане наблюдается минимум пропускания перед фокальной плоскостью линзы ($z = 0$) и максимум после ее прохождения, а нормализованное пропускание в точке $z = 0$ равно единице (рис. 2.2, b, кривая 3). В случае самофокусировки в Z-скане наблюдается обратная картина: максимум пропускания перед фокальной плоскостью линзы ($z = 0$) и минимум после ее прохождения (рис. 2.2, b, кривая 4).

Нелинейное поглощение и нелинейная рефракция лазерного излучения являются нелинейностями третьего порядка и могут проявляться одновременно при измерении нормализованного пропускания в схеме с закрытой апертурой. В таком случае Z-скан имеет уменьшенный пик/впадину и усиленную впадину/пик относительно оси абсцисс на графике (рис.2.3, кривая 1).

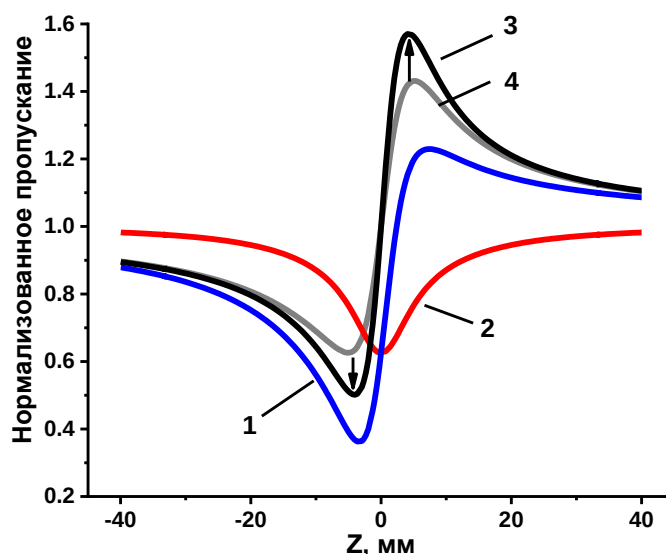


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение Z-скана в схеме с СА (кривая 1), в схеме с ОА (кривая 2), полученный при делении T_{CA}/T_{OA} (кривая 3), истинный нелинейный рефракционный отклик (кривая 4)

При этом нормализованное пропускание в точке $z = 0$ не равно единице. Выделить вклад нелинейной рефракции можно путем вычисления отношения T_{CA}/T_{OA} – нормализованного пропускания, измеренного с СА, к нормализованному пропусканию, измеренному с ОА [43-45] (рис.2.3, кривая 3). Однако при значительном нелинейном поглощении (рис.2.3, кривая 2) такой

способ не позволяет корректно определять нелинейную рефракцию [43-45]. Так на рисунке 2.3 видно, что истинный рефракционный отклик (кривая 4) отличается от полученного при делении T_{CA}/T_{OA} (кривая 3). В случае слабого нелинейного рефракционного отклика Z-скан, полученный в схеме с СА, демонстрирует нелинейную абсорбцию.

Для исследуемого материала его коэффициент нелинейного преломления γ и коэффициент нелинейного поглощения β определяются путем аппроксимации кривых Z-сканирования теоретическими функциями $T(z)$. Вид данных функций определяется механизмом, лежащий в основе нелинейно-оптического отклика [43-45]. Для этого рассматривают напряженность поля сходящегося гауссова пучка, используемого в схеме Z-сканирования (рис. 2.1), до и после прохождения образца. Напряжённость электрического поля гауссова пучка, распространяющегося вдоль положительного направления оси Z, до прохождения образца [42]:

$$E_a(z, r, t) = E_0(t) \cdot \frac{\omega_0}{\omega(z)} \cdot \exp \left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] e^{-i\phi(z, t)} \quad (2.2)$$

где ω_0 – радиус перетяжки гауссова пучка на уровне $1/e^2$ пространственного распределения интенсивности в фокальной плоскости линзы, как показано на рисунке 2.4, $\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}$ – радиус гауссова пучка в координате z , $R(z) = z \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right)$ – радиус огибающей волнового фронта в координате z , $z_0 = k\omega_0^2/2$ – длина Рэлея, $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число, λ – длина волны лазерного излучения. $E_0(t)$ – электрическое поле излучения в фокусе, множитель $e^{-i\phi(z, t)}$ содержит все радиальные фазовые сдвиги $\Delta\phi(r)$, для расчета которых применяется приближение медленно меняющейся огибающей. Кривая огибающей волнового фронта представляет собой гиперболу, угол Θ между асимптотами которой называется угловой расходимостью пучка. Длина Рэлея z_0 – это расстояние вдоль направления распространения пучка от перетяжки $z = 0$ до координаты, где

площадь поперечного сечения пучка удваивается (рис. 2.4). Среда считается «тонкой», если длина образца $L < z_0/\Delta\phi(0)$ [42].

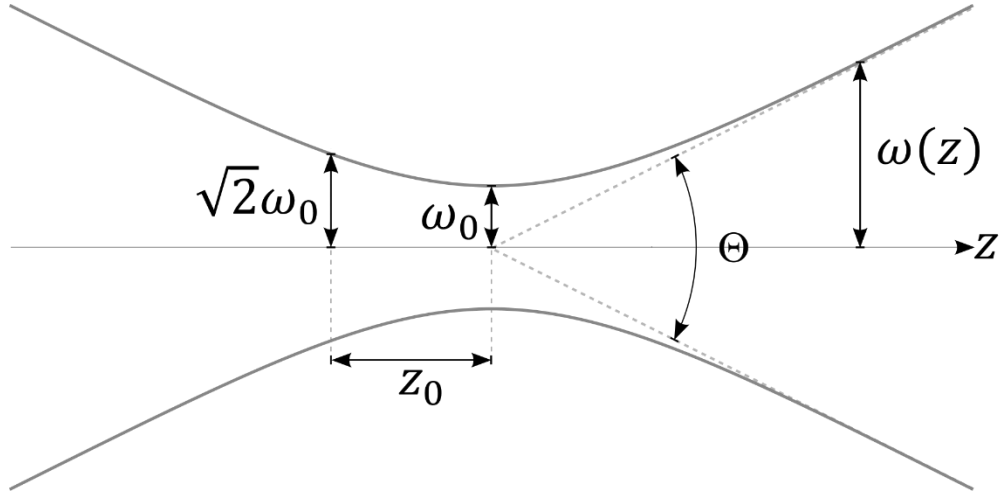


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение параметров гауссова пучка

Тогда можно пренебречь изменениями диаметра пучка внутри образца из-за дифракции или нелинейной рефракции. В большинстве экспериментов с использованием техники Z-сканирования было обнаружено, что данный критерий автоматически выполняется, поскольку $\Delta\phi$ мало. В таком приближении амплитуда $\sqrt{I}$ и фаза ϕ электрического поля как функции глубины распространения излучения в образце z' теперь определяются парой простых уравнений [42]:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I) k, \quad (2.3)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I) I, \quad (2.4)$$

где $\alpha(I)$ включает линейные и нелинейные компоненты поглощения. Не следует путать глубину распространения излучения z' с положением образца z .

После прохождения гауссова пучка через образец изменяется фаза и амплитуда электрического поля из-за поглощения и преломления в образце. В случае кубической нелинейности и пренебрежимо малого нелинейного поглощения (2.3) и (2.4) дают фазовый сдвиг $\Delta\phi$ на выходной поверхности образца [42]:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right). \quad (2.5)$$

Здесь сдвиг фаз $\Delta\phi_0(z, t)$ на оси z определяется как:

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2}. \quad (2.6)$$

При этом максимальный фазовый сдвиг в перетяжке:

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff}, \quad (2.7)$$

где $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$ – эффективная длина образца с учетом линейного ослабления света, L – реальная длина образца, α_0 – линейный коэффициент ослабления света; $\Delta n_0 = \gamma I_0(t)$ – изменение нелинейного коэффициента преломления, I_0 – интенсивность лазерного излучения в фокальной плоскости в центре перетяжки пучка ($r = z = 0$).

Напряженность электрического поля волны, прошедшей через образец, с учетом слабого поглощения и рефракции в образце может быть выражена как:

$$E(r, t) = E_0(t) \cdot \exp\left[-\frac{\alpha L}{2}\right] \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{\omega_{m0}}{\omega_m(z)} \exp\left[-\frac{r^2}{\omega_m^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R_m(z)} + i\theta_m\right] \quad (2.8)$$

Учитывая временное изменение импульса, нормализованное пропускание $T(z)$ имеет вид:

$$T(z) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{r_a} \int_{-\infty}^{\infty} P_T(z, r, t) \cdot dt \cdot dr \cdot d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{r_a} \int_{-\infty}^{\infty} P_0(z, r, t) \cdot dt \cdot dr \cdot d\phi}, \quad (2.9)$$

где $P_T(z, r, t)$ – мощность прошедшего через образец излучения при наличии нелинейно-оптических процессов; $P_0(z, r, t)$ – мощность прошедшего через образец излучения при отсутствии нелинейно-оптических процессов, r_a – радиус отверстия в диафрагме, если она используется. Значение прошедшей в линейном режиме через образец мощности лазерного импульса без диафрагмы:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{r_a} \int_{-\infty}^{\infty} P_0(z, r, t) \cdot dt \cdot dr \cdot d\phi = S \cdot \pi \omega_0^2 \cdot \frac{I_0(t)}{2} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_0 L}{2}\right], \quad (2.9.1)$$

где $S = 1 - \exp\left[-\frac{2r_a^2}{\omega_a^2}\right]$ – коэффициент пропускания по мощности для апертуры, если она используется, ω_a – радиус пучка на апертуре, r_a – радиус апертуры. Мощность в апертуре после прохождения пучком образца и апертуры

определяется путём интегрирования интенсивности пучка $|E_a(r,t)|^2$ (2.2) по радиальной и угловой переменной:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{r_a} \int_{-\infty}^{\infty} P_T(z, r, t) \cdot dt \cdot dr \cdot d\phi = 2\pi \int_0^{r_a} \int_{-\infty}^{\infty} |E(r, t)|^2 \cdot r \cdot dr \cdot dt. \quad (2.9.2)$$

Выражение (2.9) в случае двухфотонного поглощения при получении Z-сканов в геометрии с открытой апертурой (пренебрегается всеми фазовыми искажениями) с учётом $S = 1$, $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$ имеет вид [42]:

$$T(z) = \frac{1}{q(z, 0)\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q(z, 0)e^{-\tau^2}] d\tau, \quad (2.10)$$

где $q = \beta I_0 L_{eff} / [1 + z^2/z_0^2]$. Для случая малой нелинейной добавки к поглощению, т.е. $|q| < 1$ в перетяжке нормализованное пропускание в первом приближении будет:

$$T_{OA}(z) = 1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{2\sqrt{2} \left[1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right]}. \quad (2.11)$$

Аппроксимируя уравнением (2.11) экспериментальные данные определяют коэффициент нелинейного поглощения β .

Для простой двухуровневой системы выражение (2.9) в пренебрежении фазовыми искажениями и двухфотонным поглощением, с учётом коэффициента поглощения такой системы $\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I(z)/I_{sat}}$, принимает вид:

$$T_{SA}(z) = 1 + \frac{I_0}{I_{sat} \left[1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right]}, \quad (2.12)$$

где I_{sat} – интенсивность насыщения равная $I_{sat} = h\nu/(\sigma\tau)$, σ – эффективное сечение поглощения излучения основным состоянием, τ – время жизни возбуждённого состояния. Выражение (2.12) используют для определения интенсивности насыщения поглощения I_{sat} .

В случае конкуренции процессов насыщения поглощения SA и двухфотонного либо обратного насыщенного поглощения TPA/RSA для фитирования Z-сканов используют произведение уравнений (2.11) и (2.12) [44]:

$$T_{SA+TPA}(z) = \left(1 + \frac{I_0}{I_{sat}\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)}\right) \cdot \left(1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{2\sqrt{2}\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)}\right). \quad (2.13)$$

Величина нормализованного пропускания образца с учётом нелинейной рефракции для Z-сканов в закрытой апертуре ($S \ll 1$, $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$, $n(I) = n_0 + \gamma I$) аппроксимируется выражением [44,45]:

$$T = 1 + \frac{4x}{(x^2+9)(x^2+1)} \Delta\Phi - \frac{2(x^2+3)}{(x^2+9)(x^2+1)} \Delta\Psi, \quad (2.14)$$

где $\Delta\Phi = k\gamma I_0 L_{eff}$ и $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{eff}/2$ – параметры нелинейного фазового сдвига.

В работе [43] подробно исследовали зависимость формы Z-скана при СА от параметра ρ , который представляет собой отношение мнимой части $\chi_I^{(3)}$ к действительной части нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi_R^{(3)}$:

$$\rho = \frac{\chi_I^{(3)}}{\chi_R^{(3)}} = \frac{\beta}{2k\gamma}. \quad (2.15)$$

Учитывая, что параметры нелинейного фазового сдвига $\Delta\Phi$ и $\Delta\Psi$ связаны между собой параметром ρ следующим образом $\Delta\Psi = \rho\Delta\Phi$, уравнение (2.14) можно переписать как [43]:

$$T = 1 + \frac{2(-\rho x^2 + 2x + 3\rho)}{(x^2+9)(x^2+1)} \Delta\Phi. \quad (2.16)$$

Данная формула использовалась для определения параметров γ и β при аппроксимации кривых Z-сканов.

2.1.2 Метод фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения

Время-разрешенная спектроскопия методом накачки-зондирования (pump-probe) – это распространенный экспериментальный метод, используемый для изучения сверхбыстрой электронной динамики [28,62,155-158]. В этом методе фемтосекундный лазерный импульс разделяется на две части: более сильный луч, называемый накачкой (pump), используется для возбуждения образца, создавая неравновесное состояние, а более слабый луч или зонд (probe) используется для мониторинга вызванных накачкой изменений оптических констант (таких как

коэффициент отражения или пропускания) образца. В работах многих авторов было показано, что изменение оптических констант в зависимости от временной задержки между приходом импульсов накачки и зондирования позволяет получить ценную информацию о релаксации электронных состояний в образце [158-164, 175-177].

Нестационарные спектры наведенного поглощения плазмонных НЧ исследуются давно [158-164]. Было показано, что вблизи максимума полосы экстинкции света НЧ наблюдается просветление и уширение под действием мощного возбуждающего лазерного импульса накачки [28,62,162,195]. Такую картину в спектре наведенного поглощения плазмонных НЧ связывают с нагревом электронной подсистемы НЧ, которая после прекращения лазерного возбуждения термализуется [28,62,158-164,175-177,195]. Электроны теряют энергию в начальный интервал времени главным образом за счет электрон-электронного, электрон-поверхностного и электрон-фононного рассеяния. Быстрая эволюция неравновесного состояния и, соответственно, спектральных характеристик НЧ во времени происходит по законам, определяемым энергетической структурой металлических НЧ, их формой, и окружением [28,62,158-164,175-177,195].

Исследования в этой части были выполнены в Институте физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси в лаборатории физики инфракрасных лучей (руководитель член-корреспондент НАН Беларуси С.А. Тихомиров) [196,197]. Для измерения нестационарных спектров поглощения в установке pump-probe, схема которой приведена на рисунке 2.5, использовался фемтосекундный абсорбционный спектрометр [157], в основе которого лежит оригинальный генератор фемтосекундных импульсов на кристалле $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$, синхронно накачиваемый импульсным лазером на Nd:YAG^{3+} с пассивной синхронизацией мод и отрицательной обратной связью.

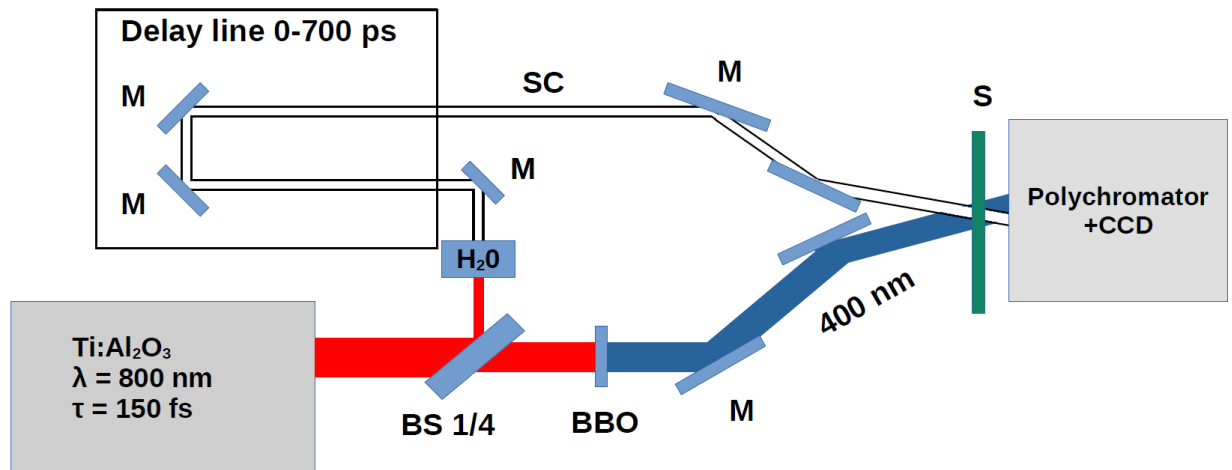


Рисунок 2.5 – Схема установки pump-probe

Импульсы основной частоты $\lambda_{\text{max}} = 800$ нм длительностью 150 фс разделяли светоделителем BS на две части в отношении 1:4. Более интенсивный пучок использовали для генерации в кристалле ВВО толщиной 1.0 мм второй гармоники основной частоты титан-сапфирового лазера, которая служила в качестве возбуждающего излучения ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм). Более слабый пучок после прохождения ячейки со слоем воды толщиной 1 см и регулируемой линии задержки использовали для генерации фемтосекундного суперконтинуума, служащего зондирующим излучением. Возбуждающий и пробный пучки фокусировались с помощью сферических линз с фокусным расстоянием 20 см и перекрывались в исследуемом объекте. Сфокусированный опорный луч также проходит внутри объекта, но не пересекаясь с возбуждающим лучом. Зондирование исследуемых объектов после возбуждения осуществляли в спектральном диапазоне 400-900 нм. Диапазон изменения задержек пробного луча составлял от – 0.5 до 300 пс.

Нестационарные спектры поглощения характеризуются изменением оптической плотности ΔD :

$$\Delta D(\lambda, \Delta t) = \log \frac{T_0}{T}, \quad (2.17)$$

где $T = I_{\text{зонд}} / I_{\text{оп}}$ и $T_0 = I_{0,\text{зонд}} / I_{0,\text{оп}}$ – отношения интенсивностей зондирующего и опорного импульсов, проходящих через образец с возбуждением и без него; Δt – время задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами.

Сигнал восстановления поглощения в пике плазмонного резонанса $\Delta D(\lambda, \Delta t)$ позволяет получить кинетику нестационарного поглощения. Аппроксимация кинетики экспоненциальными функциями дает постоянные времени электрон-фононной и фонон-фононной релаксации [157,195].

2.1.3 Методика спектрофотометрии коллоидных растворов плазмонных наночастиц и их смесей с молекулами красителей

Экспериментальные спектры экстинкции света исследовали с помощью спектрофотометра USB 2000+XR (OceanOptics, USA). Прибор оснащен комбинированным источником излучения из вольфрамовой лампы накаливания и дейтериевой лампы (USB-DT), обеспечивающий излучение с непрерывным спектром в области 200-2000 нм. Свет от лампы через подсоединенный к ней волновод попадает на кюветное отделение, в котором находится измеряемый образец. Пройдя через образец, свет попадает на спектрометр. Исследуемые образцы коллоидных растворов плазмонных НЧ и органических красителей помещали в кварцевую кювету толщиной 0.1-1 см. Управление спектрофотометром осуществляли с помощью программного пакета Ocean Optics SpectraSuite. Оптическое разрешение прибора составляло ~1.7-2.1 нм.

Анализ спектров экстинкции света основан на применении закона Бугера, который демонстрирует ослабление монохроматического пучка света при его распространении в однородном тонком слое l (см):

$$I = I_0 e^{-\alpha_{ext} l}, \quad (2.18)$$

где I – интенсивность света, прошедшего слой вещества l , I_0 – интенсивность света, падающего на вещество, α_{ext} – коэффициент экстинкции света.

Приведенная формулировка закона Бугера справедлива для однородной среды. Для коллоидных НЧ наряду с поглощением в ослабление проходящего светового потока вклад вносит рассеяние. Таким образом, измеряют экстинкцию (ослабление) света. Тогда в выражении (2.18) $\alpha_{ext} = \sigma_{ext} n = (\sigma_{abs} + \sigma_{sca})n$, где σ_{ext} , σ_{abs} , и σ_{sca} – сечения экстинкции, поглощения и рассеяния НЧ, соответственно, $n[\text{см}^{-3}]$ – концентрация НЧ. В случае НЧ металлов размером

менее 20 нм наибольший вклад в экстинкцию света вносит поглощение, поэтому $\alpha_{ext} \approx \alpha$ [1-9,88,99].

Экспериментально измеряемой зависимостью является зависимость оптической плотности от длины волны падающего света $D = D(\lambda)$, представляющей собой обратный логарифм коэффициента пропускания T :

$$D = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda C l, \quad (2.19)$$

где $\varepsilon_\lambda [\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$ – десятичный молярный коэффициент поглощения, $C [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]$ – молярная концентрация НЧ.

2.1.4 Методики люминесцентной спектроскопии

Спектры фотолюминесценции записаны с помощью спектрофлуориметра, построенного на базе монохроматора МДР-4 и ФЭУ R928P (Hamamatsu), работающего в спектральной области 400-800 нм в режиме счета фотонов или спектрометром USB-2000+XR. В качестве фотоприемника в ближней ИК области (850-1700 нм) использовали высокостабильный малошумящий фотодиод PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) с встроенным усилителем.

Для регистрации кинетики затухания люминесценции красителей использовали установку время-коррелированного однофотонного счета, в составе которой для выделения определенного спектрального интервала использовали дифракционный монохроматор МДР-23. Его спектральная ширина составляет 5 нм. Для записи кинетики люминесценции использовали плату TimeHarp 260 (PicoQuant, Германия) с модулем ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Hickl, Германия), которая обеспечивала временное разрешение 200 пс для спектральной области 400-900 нм и временное разрешение 500 пс – для области 850-1400 нм.

При определении времени затухания люминесценции молекул красителей использовали процедуру деконволюции с экспериментально измеренной инструментальной функцией отклика (IRF). Образцы возбуждали УФ излучением импульсного полупроводникового лазера Alphalas PLDD-250 (Alphalas, Германия) с длиной волны 375 нм, длительностью 60 пс и частотой повторения импульсов от 1 Гц до 50 МГц.

2.1.5 Методики структурных исследований

Контроль и аттестацию синтезированных образцов коллоидных НЧ осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 (CarlZeiss, Германия) с ускоряющим напряжением 120 кВ и разрешающей способностью ~ 0.34 нм (ЦКП ФГБОУ ВО «ВГУ»). Анализ ПЭМ-изображений позволял получить дисперсию размеров НЧ в ансамбле и их средний размер.

Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом рентгеновской дифракции, результаты получены на дифрактометре ARLX'TRA (Швейцария). Исследования выполняли на излучении $K\alpha_1$ линии меди ($1.54056\text{\AA}$).

2.2 Методики синтеза экспериментальных образцов

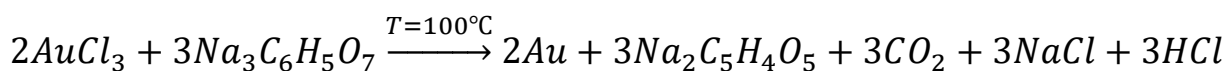
В данном параграфе описаны методики синтеза объектов исследования: коллоидных НЧ золота и серебра сферической формы (далее НЧ Au и НЧ Ag) средним размером 15 нм и 20 нм, соответственно; наностержней золота (НСт Au) с различным средним аспектным соотношением сторон 6×18 нм, 4.5×16 нм и 6×26 нм; core/shell НЧ серебра и золота сферической и цилиндрической формы с толщиной оболочки из диоксида кремния от 5 до 25 нм (НЧ Au/SiO₂ и НСт Au/SiO₂); треугольных нанопризм серебра (НТ Ag) средней длиной ребра 38 и 60 нм. Описаны методики получения смесей плазмонных НЧ с органическими молекулами красителей различных классов: фентиазиновый – метиленовый голубой (MB), цианиновый – индоцианин зеленый (ICG) и ксантеновый – роза бенгальская (RB).

2.2.1 Методики синтеза сферических наночастиц Au и Ag и core/shell наночастиц Au/SiO₂ и Ag/SiO₂ [198,199]

В качестве исходных реагентов синтеза core/shell-наночастиц НЧ Au/SiO₂ и НЧ Ag/SiO₂ использовали 0.01% раствор золотохлористоводородной кислоты (HAuCl₄, Sigma-Aldrich), нитрат серебра (AgNO₃, Sigma-Aldrich), цитрат натрия (Na₃C₆H₅O₇, Sigma-Aldrich), 0.025% (3-аминопропил) триэтоксисилан (APTES, Sigma-Aldrich), 0.54 % раствор метасиликата натрия 9-водный (Na₂SiO₃·9H₂O,

Sigma-Aldrich), 6% раствор гидроксида натрия (NaOH, Sigma-Aldrich), 10% раствор соляной кислоты (HCl, Sigma-Aldrich). В качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Синтез сферических НЧ Au осуществляли в рамках метода Туркевича [200]. Оригинальный метод Туркевича – это способ создания золотых сферических НЧ путем восстановления цитратом натрия золотохлороводородной кислоты в кипящем водном растворе. Позже его начали применять и для создания НЧ серебра. К 200 мл 0.01% раствора HAuCl_4 при температуре 100 °С добавляли 1.4 мл 1% раствора цитрата натрия, что соответствует соотношению количества вещества $\nu(\text{HAuCl}_4):\nu(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ равному 2:1. Реакция цитратного восстановления HAuCl_4 имела вид:



На этом этапе синтеза происходит быстрое восстановление золота. Около трети золотохлористоводородной кислоты восстанавливается, образуя пересыщенный раствор золота. В нем происходит формирование мелких кластеров, так называемых «зародышевых» НЧ размером порядка 2 нм. Раствор приобретает фиолетово-синий оттенок сразу после введения цитрата натрия. Полученный раствор продолжали кипятить в течение 30 минут при постоянном перемешивании 300 об/мин. По завершении реакции синтеза коллоидный раствор имеет насыщенно красный оттенок.

Аналогично методом Туркевича осуществляли синтез НЧ Ag. К 20 мл кипящего водного раствора нитрата серебра AgNO_3 (1.0 мМ) медленно по каплям в течение 5 минут добавляли 20 мл водного раствора цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (4.0 мМ), что соответствует молярному соотношению $\nu(\text{AgNO}_3):\nu(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ как 1:4. В это время ионы серебра Ag^+ восстанавливаются, образуя нанокластеры Ag_n . Полученную смесь кипятили в течение 30 минут до появления желтой окраски при постоянном перемешивании 300 об/мин.

На поверхности НЧ адсорбируются молекулы цитрата, формируя слой отрицательного заряда. Согласно исследованиям [200,201], количество цитрата

натрия в растворе влияет на размер и концентрацию НЧ, что связано с его двойственной ролью как восстановителя золота и серебра, так и пассиватора поверхности НЧ.

Формирование оболочки из диоксида кремния SiO_2 на поверхности золотых или серебряных сферических НЧ осуществляли в рамках запатентованной оригинальной методики [198,199]. Первый этап двухступенчатого синтеза предполагает использование силанового источника АРТЕС, легкорастворимого в воде, в качестве поверхностного лиганда, обеспечивающего связь поверхности НЧ Au или НЧ Ag и основного материала оболочки – метасиликата натрия (рис. 2.6). Как известно, аминоканоланы образуют прочные комплексы с металлами, в частности с золотом и серебром [202]. Таким образом, молекулы АРТЕС, прикрепляясь аминогруппой к поверхности НЧ, вытесняют ранее адсорбированные отрицательно заряженные цитратные группы. При этом силанольные группы ($-\text{Si}-\text{OH}$), освобожденные в процессе гидролиза метиловых фрагментов, направлены в раствор, обеспечивая дальнейшее присоединение активного кремнезема – метасиликата натрия [203]. Для наращивания функционального монослоя АРТЕС 4 мл предварительно гидролизованного 0.025% водного раствора АРТЕС вносили в 100 мл раствора коллоидных НЧ Au или НЧ Ag. Рост оболочки оптимален при $\text{pH} = 10.2$ реакционной смеси, который контролировали 6% раствором NaOH. После перемешивания в течение 15 мин на поверхности НЧ Au формируется монослой SiO_2 .

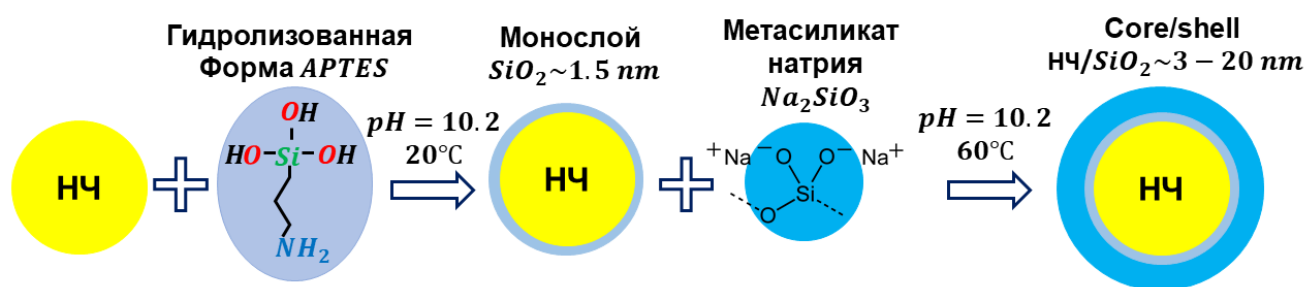


Рисунок 2.6 – Схема образования оболочки из диоксида кремния в НЧ Au/ SiO_2 и НЧ Ag/ SiO_2

Далее на втором этапе в реакционную смесь добавляли последовательно через каждые 2 часа 3, 6, 12, 24 мл 0.54% раствора метасиликата натрия

$\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ для формирования оболочек различной толщины и выдерживали 2 суток при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Схема синтеза показана на рисунке 2.6.

Результаты анализа ПЭМ-изображений (рис.2.7, а, б) позволяют утверждать, что НЧ Au имеют средний размер 15 нм, а НЧ Au/SiO₂ имеют средний размер ядра 15 нм и оболочки – 10 нм. Дисперсия по размеру не превышает 20%.

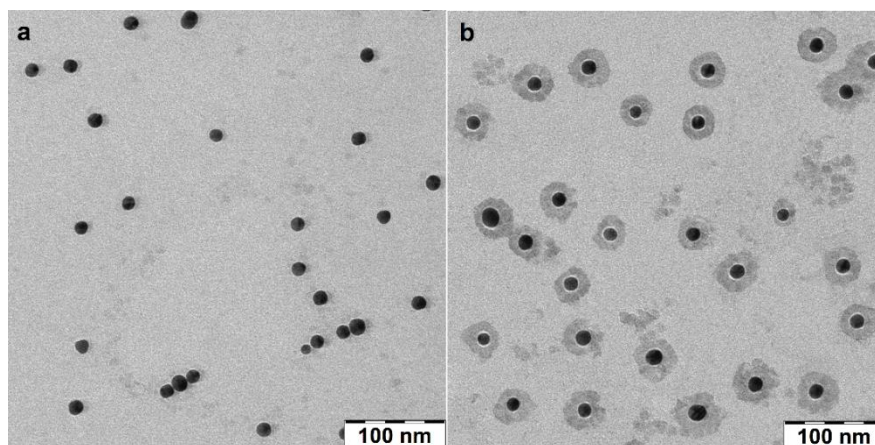


Рисунок 2.7 – ПЭМ-изображения НЧ Au (а) и НЧ Au/SiO₂ (б)

На рисунке 2.8 представлены ПЭМ-изображения коллоидных НЧ Ag и Ag/SiO₂. Исходные НЧ Ag средним размером 20 нм имеют сферическую форму. После наращивания оболочки из диоксида кремния появляется менее контрастная фаза вокруг металлического ядра, представляющая собой оболочку SiO₂, средней толщиной порядка 15 нм. При этом размер ядра остаётся без заметных изменений.

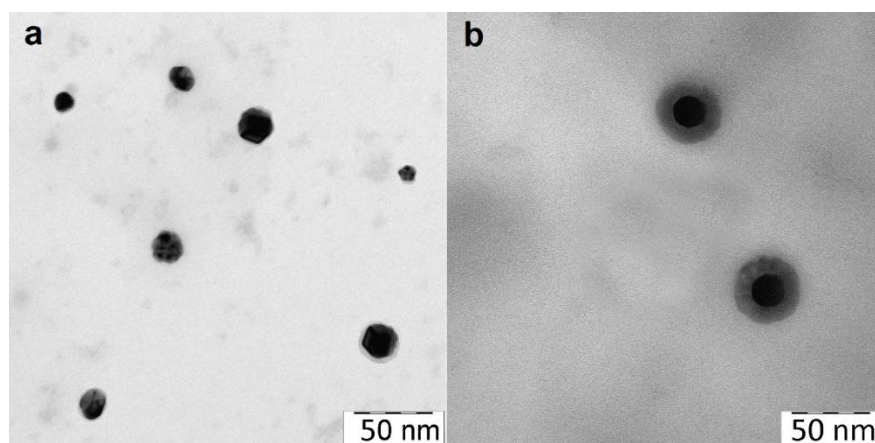


Рисунок 2.8 – ПЭМ-изображение НЧ Ag (а) и НЧ Ag/SiO₂ (б)

На рисунке 2.9 представлены дифрактограммы для НЧ Ag и НЧ Ag/SiO₂. Для НЧ Ag присутствуют рефлексы около 38.16°, 44.32°, 64.44° и 77.40°, что

соответствует дифракции от атомных плоскостей кубической кристаллической решётки 111, 200, 220 и 311, соответственно. Для НЧ Ag/SiO₂ наряду с вышеперечисленными рефлексами также присутствует широкая полоса в области 20-25°, обусловленная дифракцией от оболочки SiO₂ [192].

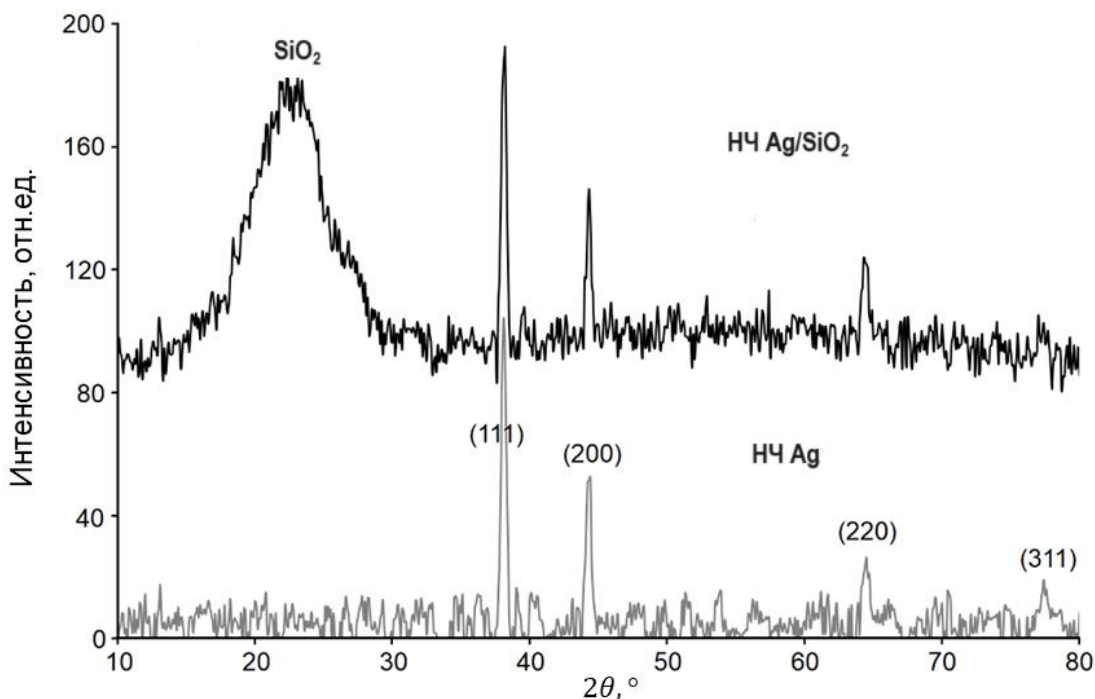


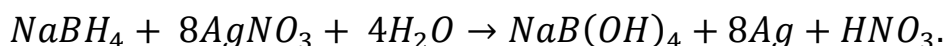
Рисунок 2.9 – Дифрактограмма НЧ Ag и НЧ Ag/SiO₂

2.2.2 Методика синтеза треугольных нанопризм Ag

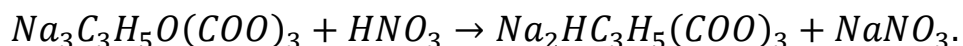
В качестве исходных реагентов синтеза НЧ серебра треугольной геометрии НТ Ag использовали нитрат серебра (AgNO₃, Sigma-Aldrich), боргидрид натрия (NaBH₄, Sigma-Aldrich), цитрат натрия (Na₃C₆H₅O₇, Sigma-Aldrich), бромид калия (KBr, Sigma-Aldrich), 30% перекись водорода (H₂O₂, Sigma-Aldrich), 6% раствор гидроксида натрия (NaOH, Sigma-Aldrich), 37% раствор соляной кислоты (HCl, Sigma-Aldrich). В качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Треугольные нанопризмы серебра (НТ Ag) синтезированы в рамках цитратно-боргидридного водного синтеза [204]. Методика основана на последовательном восстановлении нитрата серебра AgNO₃ боргидридом натрия NaBH₄ и стабилизацией цитратом натрия Na₃C₆H₅O₇ и перекисью водорода H₂O₂. Бромид калия KBr ограничивает рост НЧ серебра, что приводит к получению НЧ меньшего размера вплоть до образования наносфер. Для получения образцов с

различным размером ребра нанопризм в три емкости добавляли по порядку: 2.0 мл $1.25 \cdot 10^{-2}$ М цитрата натрия, 5.0 мл $3.75 \cdot 10^{-4}$ М нитрата серебра и 5.0 мл $5.0 \cdot 10^{-2}$ М перекись водорода (30%). Затем в каждую емкость вносили разный объем $1.0 \cdot 10^{-3}$ М бромида калия следующим образом: 0 мкл, 25 мкл и 40 мкл. Затем для восстановления серебра добавляли 2,5 мл свежеприготовленного и охлажденного $5.0 \cdot 10^{-3}$ М боргидрида натрия (NaBH_4). Боргидрид натрия восстанавливает нитрат серебра согласно формуле:



Избыток цитрата натрия служит буфером для поддержания нейтрального или слабощелочного pH раствора за счет реакции с азотной кислотой по мере ее образования:



Цитрат натрия помимо того, что выступает буфером, стабилизирует серебряные треугольные нанопризмы. Сначала цитрат образует комплексы с серебром, затем связывается с Ag^+ на поверхности растущей НТ, делая поверхность отрицательно заряженной и электростатически предотвращая агрегацию НТ. Цитрат натрия также участвует в комплексообразовании ионов серебра и стабилизации плотно упакованных плоскостей (111) в НЧ серебра и золота. Перекись водорода служит травильным агентом. Менее стабильные новообразованные НТ серебра травятся перекисью водорода, устанавливая равновесие между восстановлением боргидрида натрия и окислением серебра перекисью водорода [204].

После добавления всех реагентов растворы аккуратно перемешивали. Полученные коллоидные растворы НТ Ag освобождали от продуктов реакции путем многократного центрифугирования и повторного диспергирования осадка в дистиллированной воде при контроле pH получаемого раствора.

Анализ ПЭМ-изображений позволил установить средний размер ребер нанопризм 38 нм (рис. 2.10, b), 60 нм (рис. 2.10, c), а также средний размер наносфер НЧ Ag – 20 нм (рис. 2.10, a).

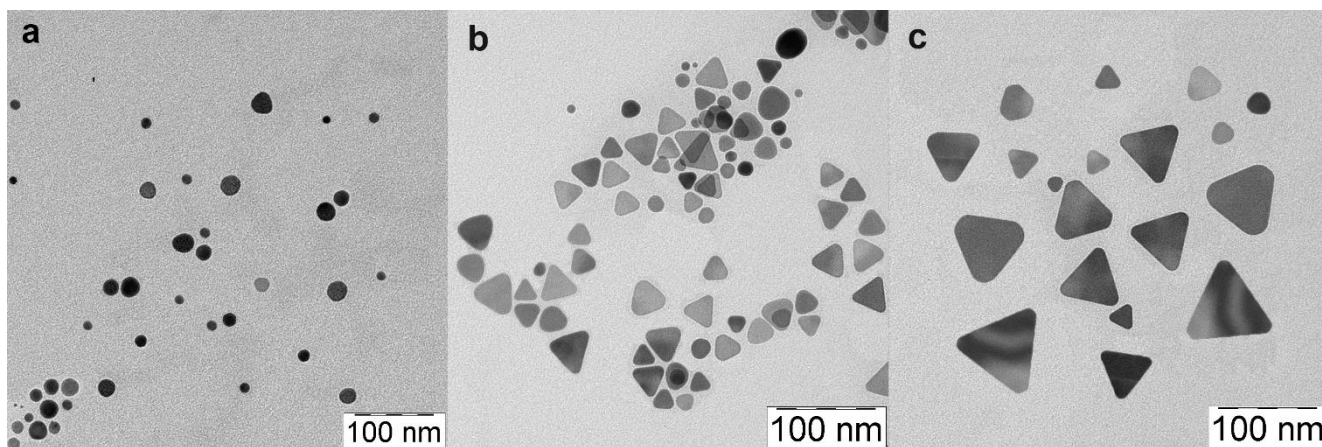


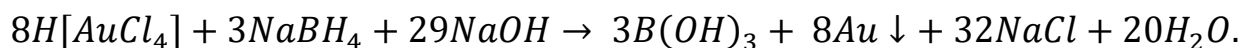
Рисунок 2.10 – ПЭМ-изображения НЧ Ag (a) и НТ Ag (b, c)

2.2.3 Методика синтеза плазмонных наностержней Au и core/shell наностержней Au/SiO₂ [193,194,199]

В качестве исходных реагентов синтеза наностержней золота (НСт Au) и core/shell НСт Au/SiO₂ использовали раствор золотохлористоводородной кислоты (HAuCl₄, Sigma-Aldrich), нитрат серебра (AgNO₃, Sigma-Aldrich), боргидрид натрия (NaBH₄, Sigma-Aldrich), аскорбиновая кислота (C₆H₈O₆, Sigma-Aldrich), цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ, Sigma-Aldrich), (3-меркаптопропил) триметоксисилан (MPTMS, Sigma-Aldrich) 0.54 % раствор метасиликата натрия 9-водный (Na₂SiO₃·9H₂O, Sigma-Aldrich), 6% раствор гидроксида натрия (NaOH), 10% раствор соляной кислоты (HCl, Sigma-Aldrich). В качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Создание наностержней золота (НСт Au) происходят в условиях анизотропного роста. Для этого был использован метод восстановления в мицеллярном растворе поверхностно активного вещества – ионного детергента цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) Водный раствор СТАВ выступал одновременно слабым восстановителем и анизотропной средой. Оригинальная методика беззародышевого синтеза дана в работе [205]. Растовой раствор готовили при температуре 25-30 °С, добавляя 5 мл раствора золотохлористоводородной кислоты HAuCl₄ (1.0 mM) добавляли к 5 мл СТАВ (0.2 M). После этого добавляли от 250 мкл до 300 мкл AgNO₃ (4.0 mM) для регулировки аспектного отношения и осторожно встряхивали раствор.

Регулировали pH до значения 1-1.15 раствором соляной кислоты HCl (37%). Затем к раствору при осторожном встряхивании добавляли по каплям 70 мкл аскорбиновой кислоты (78.8 mM) до тех пор, пока раствор не становился прозрачным. Сразу после этого в ростовой раствор без перемешивания вводили 15 мкл раствора боргидрида натрия NaBH_4 (0.01 M), охлажденного до 0°C. Взаимодействие можно описать формулой:



В среднем реакция протекает в течение 6 часов. Готовый раствор имеет насыщенный бордовый оттенок.

На основе полученных НСт Au создавали core/shell-НЧ путем наращивания слоя диоксида кремния [193,194,199]. Формирование оболочки SiO_2 на поверхности НСт Au осуществляли путем функционализации поверхности НСт Au монослоем (3-меркаптопропил) триметоксисилана (MPTMS) с последующим формированием плотных слоев SiO_2 метасиликатом натрия ($\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)$) (рис.2.11).

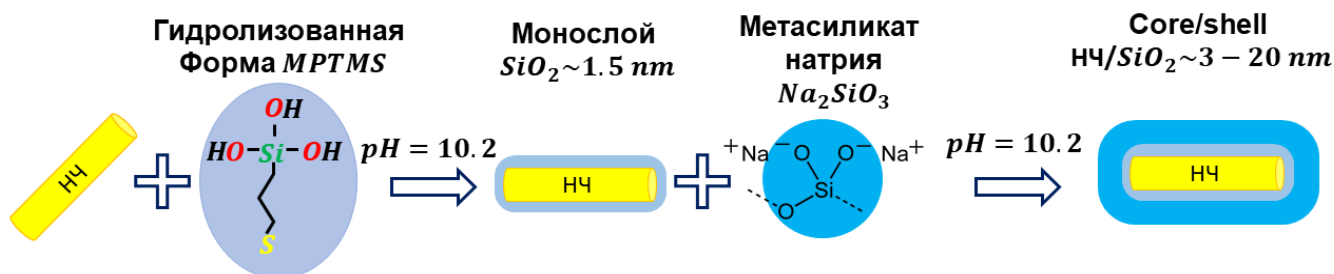


Рисунок 2.11 – Схема образования оболочки диоксида кремния на поверхности НСт с помощью MPTMS и метасиликата натрия

Предварительно гидролизованный MPTMS с помощью тиоловых групп -SH крепится к поверхности НЧ, оставляя с внешней стороны слой SiO_2 , рост которого продолжается за счет образования связей молекул MPTMS между собой (рис.2.11). Для этого 0.5-1 мл гидролизованного 2 mM раствора MPTMS смешивали с 20 мл раствора коллоидных НСт Au ($\text{pH} = 9.0$). Далее в реакционную смесь добавляли 4-6 мл водного раствора Na_2SiO_3 (0.38 mM), регулируя pH до значения 10.2, и оставляли перемешивать в течение 7 дней. Схема синтеза показана на рисунке 2.11. Готовые коллоидные растворы очищали от продуктов

реакции путем промывки дистиллированной водой посредством нескольких циклов центрифугирования-диспергирования.

На рисунке 2.12 (а-с) представлены ПЭМ-изображения нескольких образцов НСт Au полученных в ходе синтеза. Статистический цифровой анализ ПЭМ-изображений показал, что используемые методики позволяют получать НСт Au со средним отношением длины к диаметру цилиндра Au от 3 до 4.3. НСт имеют средний размер 6×18 нм (рис. 2.12, а), 4.5×16 нм (рис. 2.12, б) и 6×26 нм (рис. 2.12, с).

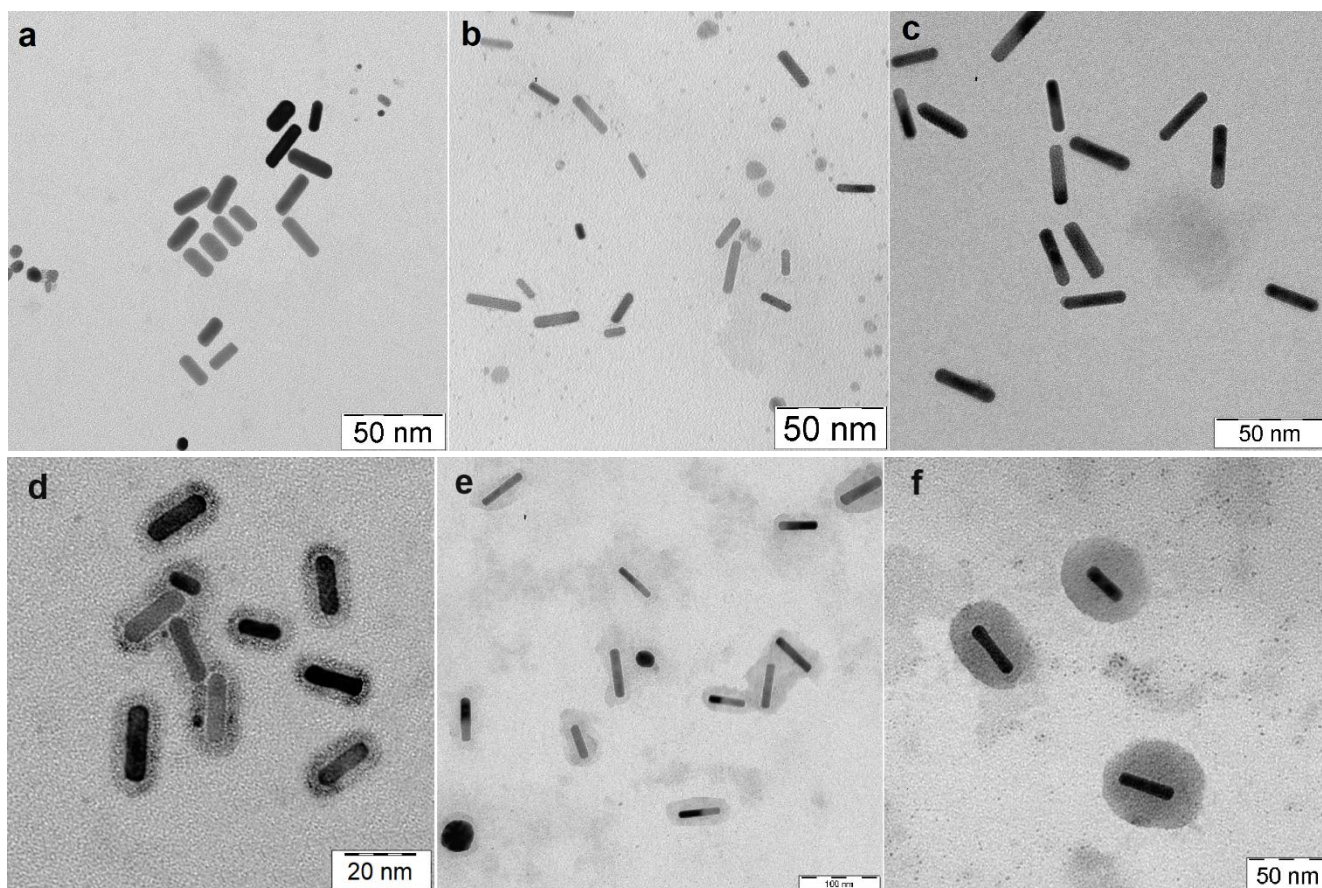


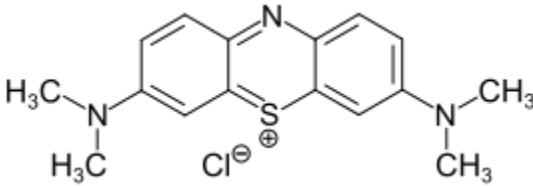
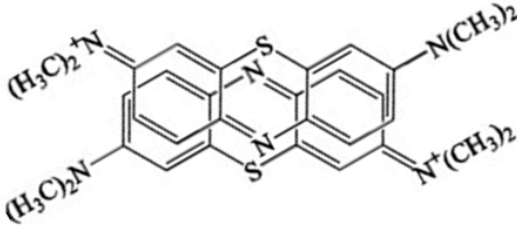
Рисунок 2.12 – ПЭМ-изображения НСт Au с аспектным отношением сторон 3 (а), 3.5 (б), 4.3 (с); ПЭМ-изображения НСт Au/SiO₂ с толщиной оболочки 5 нм (d), 10 нм (е) и 20 нм (f)

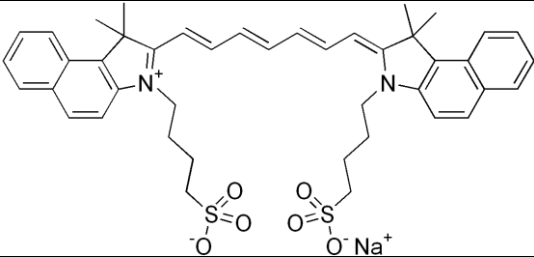
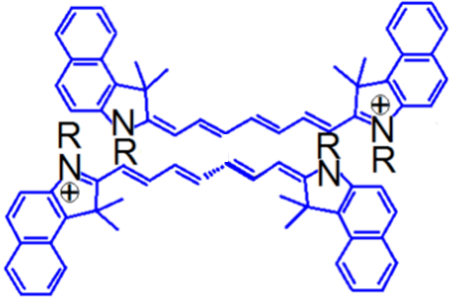
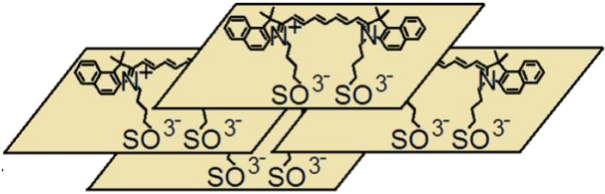
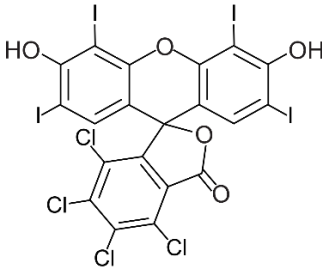
Средний размер оболочки в НСт Au/SiO₂ составлял 5-20 нм согласно ПЭМ-изображениям (рис. 2.12, d-f). Толщина оболочки зависит от внесенного количества прекурсоров МРТМС и метасиликата натрия. При этом размер стержня внутри оболочки 6×18 нм (рис. 2.12, d), 5.5×33 нм (рис. 2.12, е) и 6×26 нм (рис. 2.12, f).

2.2.4 Методика приготовления смесей растворов красителей и плазмонных наночастиц [206-208]

В качестве органического компонента смесей использовались молекулы органических красителей ксантенового ряда – роза бенгальская (RB), тиазинового – метиленовый голубой (MB), цианинового – индоцианин зеленый (ICG). Эти красители имеют характерные полосы поглощения в видимой и ближней ИК области. Структурные формулы используемых красителей представлены в таблице 2.1. Выбор данных красителей обусловлен, прежде всего, заметного перекрытия спектров их поглощения и люминесценции с плазмонной полосой НЧ серебра и золота различной формы (рис. 2.13), позволяющей создать условия для плазмон-экситонного взаимодействия, квантовый выход которых в данных красителях высок. Концентрацию молекул красителя контролировали по значениям оптической плотности в пике поглощения с учетом данных о молярном коэффициенте экстинкции [209-211]. Концентрацию НЧ определяли исходя из количества исходных реагентов и среднего размера, определенного путем анализа ПЭМ-изображений.

Таблица 2.1 – Структурные формулы и свойства исследуемых молекул

Название красителя	Структурная формула	Максимум поглощения, нм
Метиленовый голубой (MB)		650-660 нм (М-мономер)
		605-590 нм (D-димер) [209]

Индоцианин зеленый (ICG)		780-800 нм (М- мономер) [210]
		700 нм (D-димер) [210]
		900 нм (J- агрегаты) [210]
Роза бенгальская (RB)		546-566 нм (М- мономер) [211]

Смеси молекул МВ с коллоидными НЧ Au/SiO₂ получали введением водного раствора красителя ($2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в раствор, содержащий НЧ Au/SiO₂ ($6.0 \cdot 10^{-9}$ моль/л). Были получены растворы смесей с соотношением числа молекул красителя к числу НЧ $[\nu(\text{MB})]:[\nu(\text{НЧ})]$ равным $7.1 \cdot 10^4$ и $3.2 \cdot 10^3$ м.д [206].

Для получения красителя ICG в форме мономеров использовали этанольный раствор с концентрациями $10^{-3} \div 10^{-5}$ моль/л и водный раствор в концентрации 10^{-5} моль/л. Димеры формировались в водном растворе ICG с концентрациями $10^{-3} \div 10^{-4}$ моль/л. J-агрегаты красителя ICG формировали выдерживанием его в концентрации 10^{-3} моль/л при температуре 65-67 °С в течение 32 часов. Интервал температур и время выдерживания подбирали исходя из предварительных экспериментов по нагреванию водных растворов красителя.

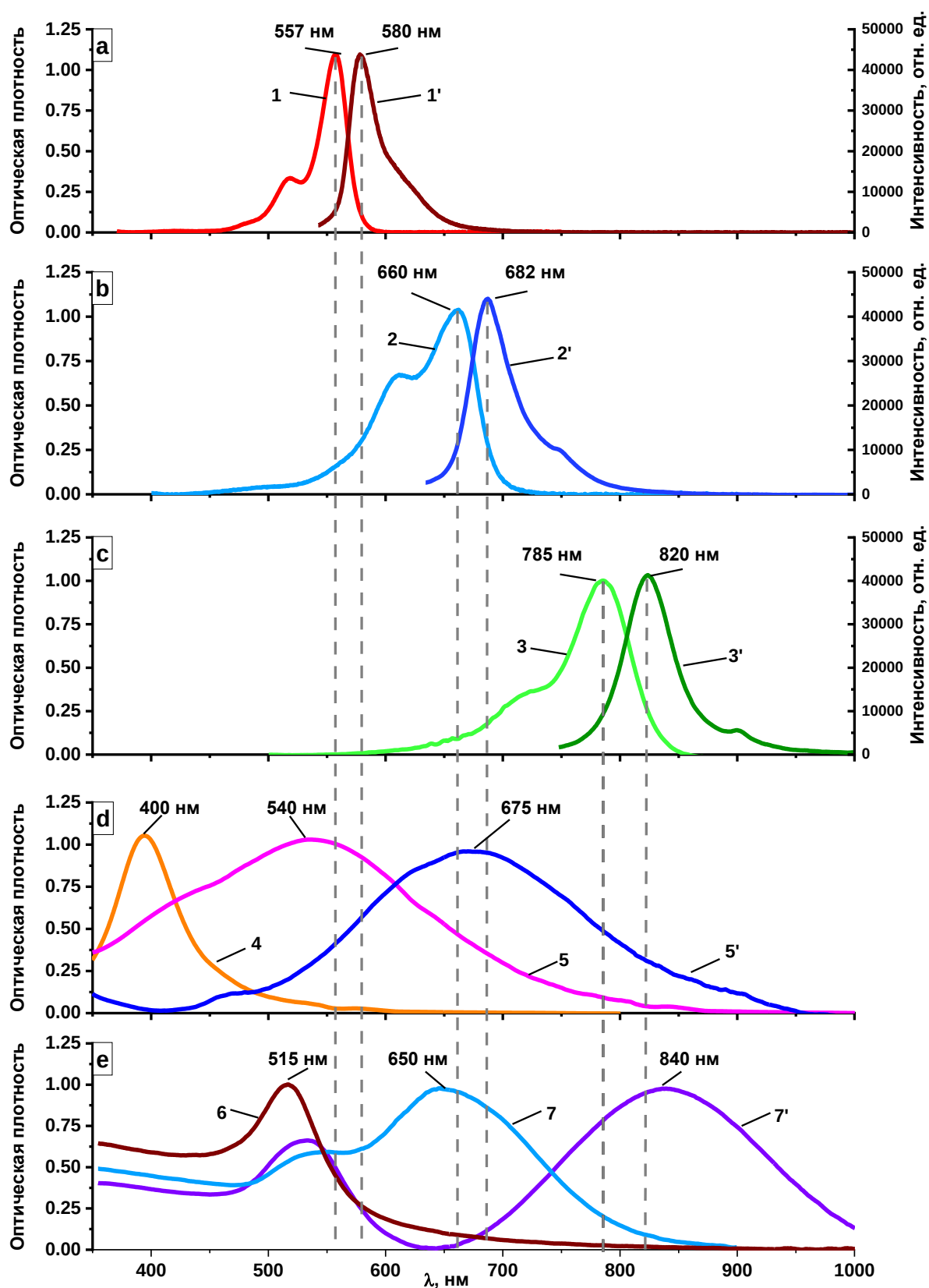


Рисунок 2.13 – Спектры оптического поглощения и люминесценции красителей RB (а, кривая 1 и 1', соответственно), MB (b, кривая 2 и 2'), ICG (с, кривая 3 и 3'); спектры экстинкции плазмонных НЧ Ag – 4, НТ Ag разного размера – 5, 5' (d); НЧ Au – 6, НСт Au с разным аспектным соотношением сторон – 7, 7' (e)

Смеси красителя ICG с НСт Au/SiO₂ получали путем внесения в этанольный раствор красителя с концентрацией 10⁻⁵ моль/л, содержащий мономерную форму, коллоидного раствора соответствующих НЧ в соотношении [ν (ICG)]:[ν (НСт)] = 4·10⁶, 1·10⁶, 4·10⁵, 1·10⁵, 4·10⁴ и 1·10⁴ м.д.[208].

Смеси красителя RB с НЧ Ag и НТ Ag получали путем внесения в этанольный раствор красителя RB с концентрацией 10⁻⁵ моль/л соответствующего коллоидного раствора НЧ с концентрацией 2.5·10⁻¹⁰ моль/л в соотношениях [ν(RB)]:[ν(НТ)] равных 6·10⁶, 1·10⁶, 6·10⁵, 1·10⁵, 6·10⁴ и 1·10⁴ м.д. [207]. Молекулы RB имеют отрицательный заряд, который не позволяет адсорбироваться на отрицательно заряженной НЧ серебра.

Выводы к главе 2:

1. Реализована методика водного синтеза коллоидных плазмонных НЧ золота и серебра сферической формы (НЧ Au и НЧ Ag), наностержней золота (НСт Au) и треугольных нанопризм серебра (НТ Ag).

2. Создана и запатентована [199] методика наращивания диэлектрической оболочки различной толщины из диоксида кремния на поверхности плазмонных НЧ золота и серебра с образованием core/shell-наночастиц: НЧ Au/SiO₂, НЧ Ag/SiO₂, НСт Au/SiO₂.

3. Методом ПЭМ установлено формирование НЧ различных размеров от 15 до 70 нм, а также образование диэлектрической оболочки из диоксида кремния толщиной от 5 до 20 нм.

4. Разработаны методики приготовления смесей НЧ Au/SiO₂, НСт Au, НСт Au/SiO₂ и НТ Ag с молекулами органических красителей ксантенового RB, тиазинового MB и цианинового ICG.

ГЛАВА 3 НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛЕ 10 нс ИМПУЛЬСОВ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ YAG:Nd³⁺ ЛАЗЕРА (532 нм)

Исследование нелинейно-оптических свойств молекул красителей в присутствии плазмонных НЧ требует подробного анализа механизмов формирования оптических нелинейностей в самих НЧ. Их рассмотрению посвящен ряд исследований [23-41,149-152], анализ результатов которых свидетельствует, как правило, о неоднозначной трактовке получаемых результатов. Неоднозначность является следствием многообразия эффектов, возникающих в плазмонных НЧ в условиях действия лазерного излучения заметной мощности, включая процессы структурной перестройки НЧ.

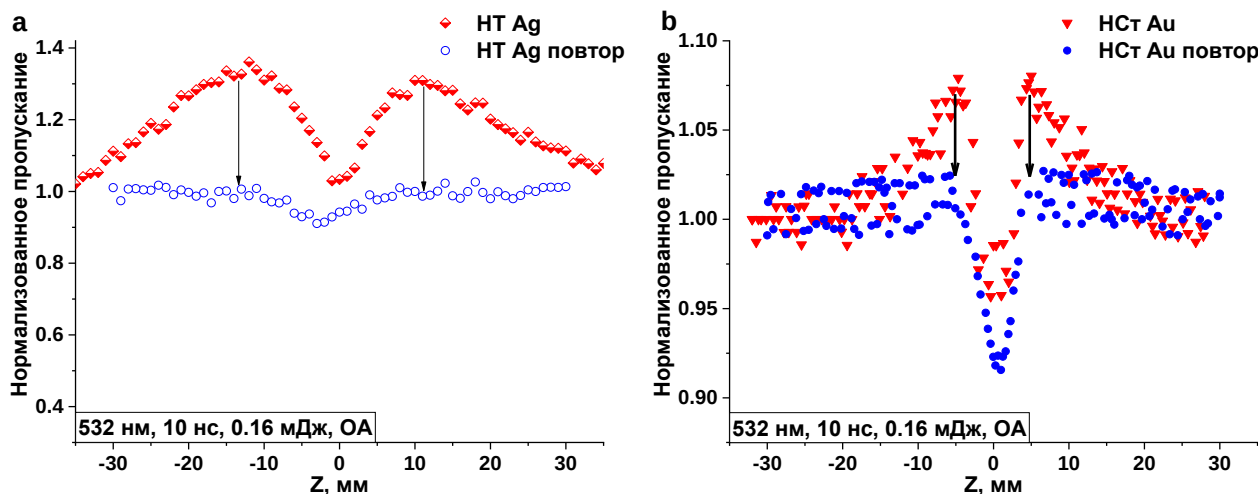
В данной главе рассматриваются физические причины насыщения поглощения коллоидных растворов плазмонных НЧ серебра и золота, наблюдаемого в Z-сканах при воздействии 10 нс лазерных импульсов второй гармоники (532 нм) YAG:Nd³⁺ лазера в диапазоне интенсивностей падающего излучения от 10 МВт·см⁻² до 10 ГВт·см⁻². Образцами исследования служили наностержни золота (НСт Au) и core/shell НЧ на их основе (НСт Au/SiO₂); треугольные нанопризмы серебра (НТ Ag); наносферы золота и серебра (НЧ Au и НЧ Ag), в том числе core/shell НЧ (НЧ Au/SiO₂ и НЧ Ag/SiO₂). Дополнительно к методу Z-сканирования использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектрофотометрии.

3.1 Исследование нелинейно-оптических свойств плазмонных наночастиц разной формы методом Z-сканирования [192,193]

Первым шагом на пути к установлению механизмов оптических нелинейностей в поле 10 нс импульсов второй гармоники (532 нм) YAG:Nd³⁺ лазера в плазмонных НЧ серебра и золота разной формы были исследования нелинейно-оптического отклика методом Z-сканирования.

Z-сканы записывали для треугольных нанопризм серебра (НТ Ag) со средней длиной ребра 38 нм (рис. 2.10, b); наностержней золота (НСт Au) средним размером 6x18 нм (рис. 2.12, a), пассивированных СТАВ; сферических НЧ Au средним размером 15 нм (рис. 2.7, a) и сферических НЧ Ag средним размером 20 нм (рис. 2.8, a). Спектральные свойства перечисленных образцов демонстрировали заметную оптическую плотность на длине волны 532 нм (рис. 2.13).

Нелинейно-оптический отклик плазмонных НЧ разной формы, полученный методом Z-сканирования в геометрии с открытой апертурой, для коллоидных растворов НТ Ag, НСт Au, НЧ Au и НЧ Ag имел схожий для всех образцов сложный профиль (рис. 3.1, a-d, красная кривая). Под действием 10 нс импульсов с энергией 0.16 мДж в каждом из Z-сканов одновременно отмечается увеличение нормализованного пропускания по мере приближения образца к фокальной плоскости линзы, формирующее широкий контур просветления симметричный относительно $Z = 0$, а затем резкое его уменьшение. При повторном воздействии 60-80 импульсов той же энергии наблюдалась трансформация Z-скана. Контур просветления исчезал. Каждое последующее измерение при энергии 0.16 мДж давало один и тот же результат – симметричный Z-скан, демонстрирующий только уменьшение нормализованного пропускания, по мере приближения образца к фокальной плоскости линзы (рис. 3.1, синяя кривая), которое наблюдали и до исчезновения контура просветления.



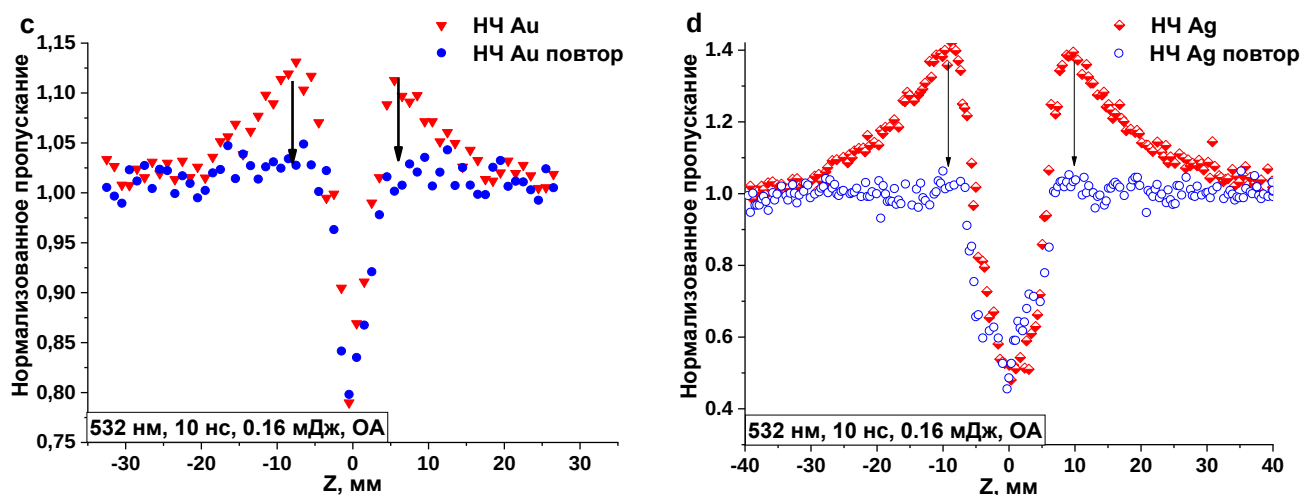


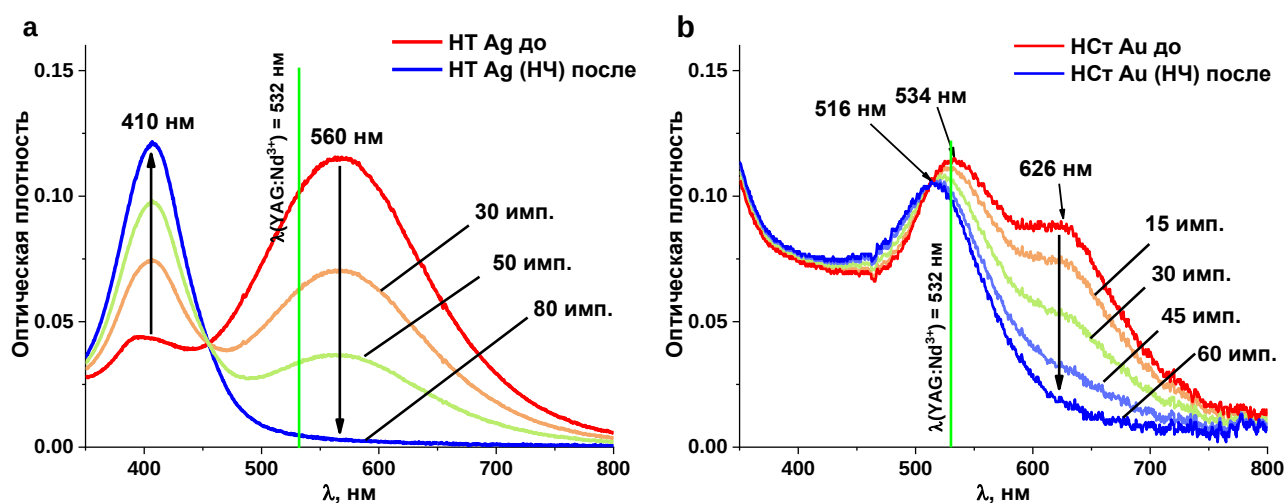
Рисунок 3.1 – Z-сканы, полученные в геометрии с открытой апертурой, коллоидных растворов НТ Ag (а), НСт Au (b), НЧ Au (с) и НЧ Ag (d)

Следует обратить внимание на то, что широкий контур просветления наблюдали не только для несферических наночастиц: НТ Ag (рис. 3.1, а) и НСт Au (рис. 3.1, b), но и для сферических НЧ Au (рис. 3.1, с) и НЧ Ag (рис. 3.1, d). В работе [59] для коллоидных растворов, содержащих треугольные нанопризмы Ag, аналогичное просветление предположительно связывали с лазерной деструкцией и формированием наносфер. В свою очередь для наносфер подобная картина не наблюдалась.

Обнаруженные в эксперименте картины просветления и уменьшения нормализованного пропускания при приближении к фокальной плоскости линзы оказались аналогичны тем, что были установлены в ансамблях коллоидных плазмонных НЧ в целом ряде исследований [23-41]. Интерпретация Z-сканов, аналогичных приведенным на рис. 3.1, выполнена для нанокластеров размером менее 1 нм [23-41]. В этих работах увеличение нормализованного пропускания при приближении к фокусу линзы связывали с насыщенным поглощением (SA), а симметричный провал – с обратным насыщенным поглощением (RSA). Указанные эффекты связывали с оптическими переходами, реализующимися на отдельных дискретных уровнях нанокластера [23-41,149-152]. В нашем случае нелинейно-оптический отклик был получен для крупных НЧ, в энергетической диаграмме которых отсутствуют отдельные дискретные уровни, и оптические переходы возможны только между d- и s-зонами. В работах [23-41,149-152]

механизм, предложенный для малых кластеров, был распространен на более крупные. Однако при повторных измерениях Z-сканов в наших экспериментах характер отклика меняется, что свидетельствует о неприменимости столь простой интерпретации наблюдаемых нелинейно-оптических свойств в рамках моделей SA и RSA, принятой в [23-41,149-152].

На рисунке 3.2 выполнено исследование спектров экстинкции света образцов коллоидных растворов плазмонных НЧ до и после воздействия на них одиночных лазерных импульсов той же энергии, что используется при записи Z-скана (0.16 мДж). Сопоставление спектров до и после облучения лазерными импульсами показало их существенную трансформацию. Как видно из рисунка 3.2, длина волны зондирующего излучения (532 нм) находится в области экстинкции света исследуемых образцов. Она расположена вблизи плазмонного резонанса, соответствующего поперечной моде НСт Au (534 нм), вблизи основного плазмонного резонанса для сферических НЧ Au (520 нм) и треугольных нанопризм НТ Ag (560 нм). Для сферических НЧ Ag длина волны зондирующего излучения оказывается вдали от плазмонного резонанса НЧ Ag (430 нм). Однако у сферических НЧ Ag длинноволновый край полосы экстинкции света имел значительную оптическую плотность. Таким образом, для всех исследуемых образцов оптическая плотность на длине волны 532 нм была заметной и составляла 0.1-0.15.



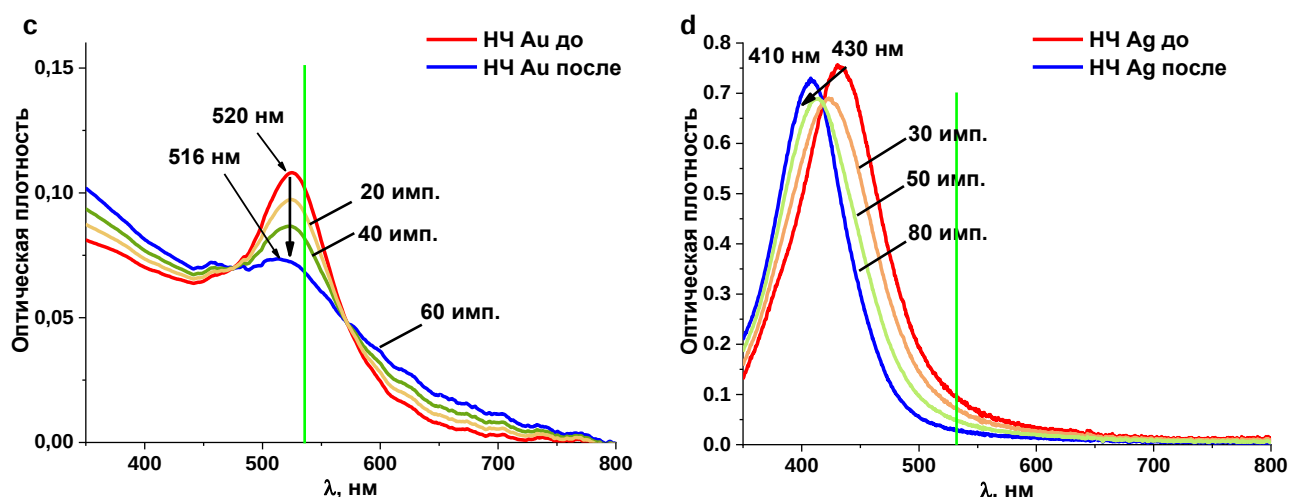


Рисунок 3.2 – Спектры экстинкции света исследуемых образцов НТ Ag (а), НСт Au (б), НЧ Au (с) и НЧ Ag (д) до и после воздействия лазерных импульсов с энергией 0.16 мДж

После воздействия 60-80 лазерных импульсов спектры экстинкции света претерпевали значительные изменения. В спектре коллоидного раствора НТ Ag пик экстинкции света на длине 560 нм, относящийся к дипольному резонансу треугольной нанопризмы, исчезает после воздействия лазерного излучения (80 импульсов), при этом возникает более коротковолновый на длине волны 410 нм (рис. 3.2, а).

Для НСт Au пик, связанный с продольным резонансом при 626 нм, после воздействия 15 импульсов лазерного излучения заметно уменьшался (рис. 3.2, б, оранжевая кривая). После воздействия 60 импульсов в спектре экстинкции света НСт Au оставался один пик на длине волны 516 нм (рис. 3.2, б, синяя кривая), характерный для золотых наносфер небольшого размера [4,98].

В случае сферических НЧ Au (рис. 3.2, с), единственный пик смещается в коротковолновую сторону от 520 до 516 нм, а контур уширяется, что может указывать на образование агломератов из мелких наносфер, для которых характерен хвост экстинкции света в длинноволновой области [198].

В случае НЧ Ag смещение в коротковолновую сторону пика экстинкции света было еще большим от 430 до 410 нм (рис. 3.1, d). Коротковолновый пик (410 нм) указывает на формирование сферических НЧ серебра малого размера [5,98]. Таким образом, наблюдаемые спектральные изменения характерны для

изменения формы и размера НЧ, вследствие их лазерно-стимулированной структурной перестройки.

Это предположение было подтверждено методом ПЭМ. Сопоставление ПЭМ-изображений до и после воздействия лазерных импульсов с энергией 0.16 мДж образцов НТ Ag (рис. 3.3, а, d), НСт Au (рис. 3.3, b, e) и НЧ Au (рис. 3.3, с, f) показало разрушение исходных НЧ в коллоидном растворе. Отмечено образование наносфер средним размером 4 нм независимо от размера и формы исходных НЧ, подвергшихся воздействию 60-80 лазерных импульсов (рис. 3.3, d, e, f).

В случае сферических НЧ Au (рис. 3.3, с, f) новообразованные наносферы имели меньший размер и формировали агломераты, что и проявлялось в длинноволновом хвосте спектра экстинкции раствора НЧ Au после воздействия 60 лазерных импульсов (рис. 3.2, с, синяя кривая).

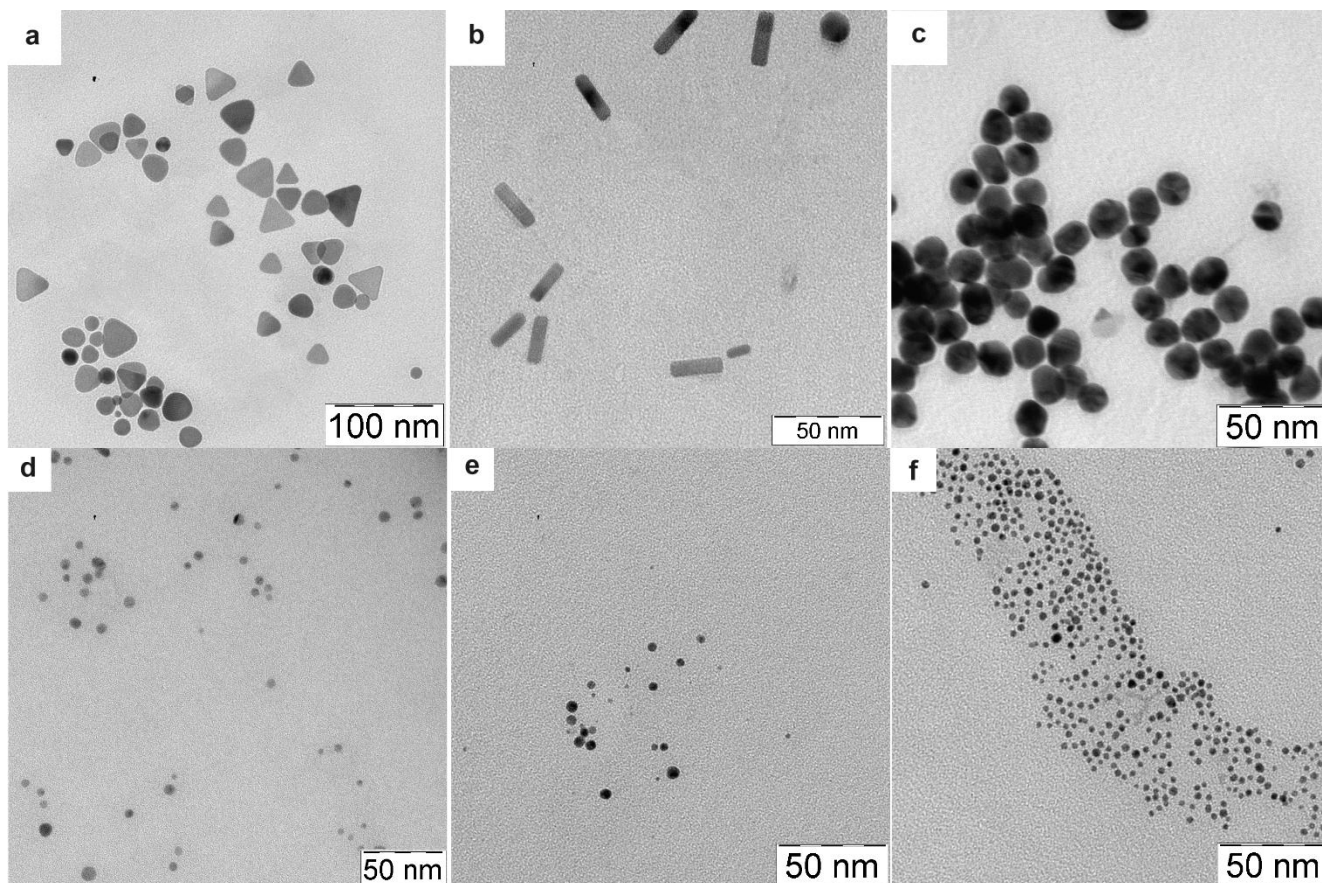


Рисунок 3.3 – ПЭМ-изображения НТ Ag (а, d), НСт Au (b, e) и НЧ Au (с, f) до и после воздействия лазерного излучения, соответственно

Следует обратить внимание на то, что воздействие лазерного излучения на НЧ приводит к уменьшению оптической плотности на длине волны зондирующего излучения 532 нм (рис. 3.2). Соответственно, рост нормализованного пропускания, наблюдаемый в Z-скане при воздействии лазерных импульсов с энергией 0.16 мДж (рис. 3.1, красные кривые) связан со структурной перестройкой НЧ, в условиях которой наблюдается падение оптической плотности коллоидного раствора на длине волны зондирующего излучения и роста нормализованного пропускания в Z-скане. Так, в ходе измерения одного Z-скана образец НСт Au испытывает воздействие 60 импульсов (рис. 3.2, b), после которого на длине волны зондирующего излучения оптическая плотность уменьшается на $\Delta D = 0.01$. При этом в Z-скане максимальный рост нормализованного пропускания составляет $\Delta T_{\text{norm}} = 0.05$ (рис. 3.1, b). В случае НТ Ag падение оптической плотности после воздействия 80 импульсов составляло $\Delta D = 0.1$ (рис. 3.2, c), что приводило к росту $\Delta T_{\text{norm}} = 0.3$ (рис. 3.1, c). Наблюдаемые закономерности демонстрируют наличие корреляции между уменьшением оптической плотности в результате структурной перестройки НЧ и ростом нормализованного пропускания. Тогда в Z-сканах, полученных при повторном измерении (рис. 3.1, синие кривые), отсутствие контура просветления указывает на отсутствие необходимой для дальнейшей структурной перестройки концентрации исходных НЧ, а также отсутствие вклада в Z-скан от разрушения новообразованных после лазерного воздействия НЧ.

С помощью математической обработки Z-сканов были построены зависимости коэффициента нормализованного пропускания от интенсивности зондирующего излучения (рис. 3.4), позволяющие определить пороговые интенсивности структурной перестройки НСт Au, НЧ Au, НТ Ag и НЧ Ag, которые составили 17, 14, 5 и 6 МВт·см⁻², соответственно. Полученные данные коррелируют со значениями других исследований, где пороговые интенсивности начинаются от значений ~ 1 МВт·см⁻² [63-68], а интенсивности, при которых происходит полное разрушение составляют от 10 МВт·см⁻² до 10 ГВт·см⁻²

[62,66,68,70] в зависимости от длины волны и длительности зондирующего импульса.

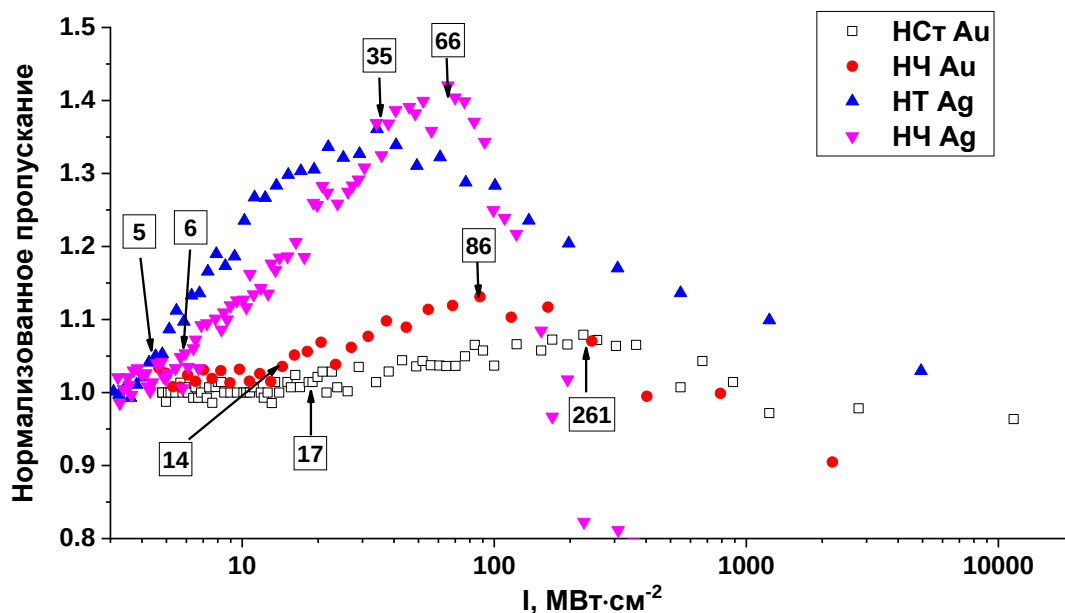


Рисунок 3.4 – Зависимость нормированного коэффициента пропускания исследуемых образцов от интенсивности зондирующего излучения

Наблюдаемые в Z-сканах всех исследуемых образцов симметричные провалы вблизи фокальной плоскости могут быть связаны как с нелинейным поглощением, так и динамическим рассеянием лазерных импульсов на НЧ и их агломератах. Вклад в наблюдаемые Z-сканы динамического рассеяния проверяли, изменяя геометрию эксперимента при Z-сканировании. Для этого использовали дополнительный фотодиод, установленный под малым углом к оптической оси (рис. 2.1, б). В этом случае в Z-сканах наблюдали заметный сигнал рассеяния, представляющий собой симметричный пик с максимумом при $z = 0$ (рис. 3.5). Такие Z-сканы рассеяния по форме совпадали с симметричным провалом в пропускании (рис. 3.1). Таким образом, было подтверждено динамическое рассеяние света образцами в поле лазерных импульсов, которое коррелирует с уменьшением нормированного пропускания при приближении к фокальной плоскости линзы. Оказалось, что ключевыми механизмами нелинейно-оптического отклика, регистрируемого в открытой апертуре, – просветления и симметричного провала в Z-скане – является структурная перестройка НЧ и динамическое рассеяние, соответственно.

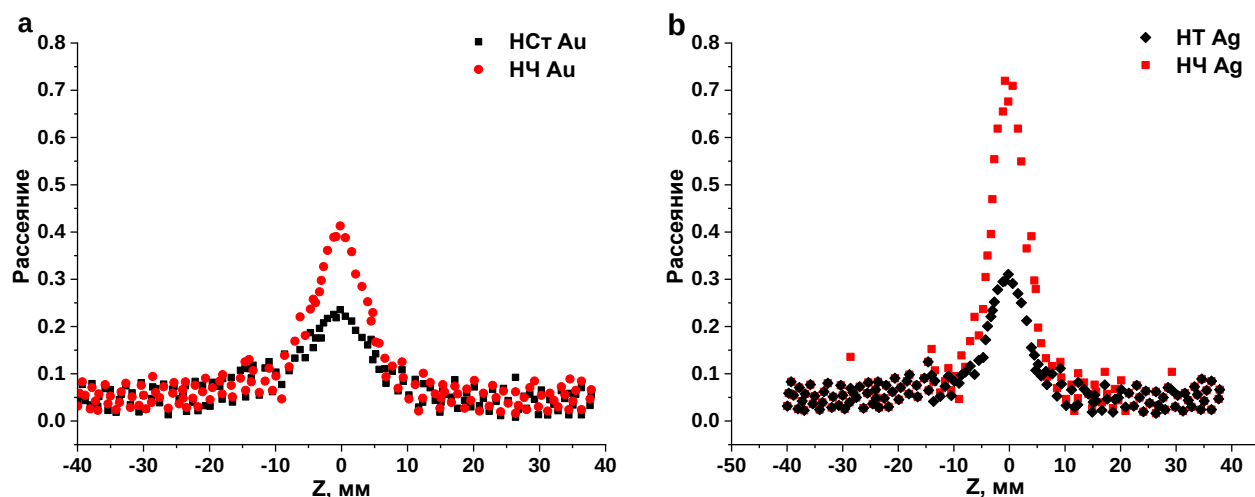


Рисунок 3.5 – Сигнал рассеяния от НСт Au и НЧ Au (a), НТ Ag и НЧ Ag (b)

Приведенные выше данные были получены при использовании техники Z-сканирования в геометрии с открытой апертурой. В случае использования техники сканирования с закрытой апертурой (СА) заметный нелинейный отклик был установлен только для образцов коллоидных НСт Au. При энергии 0.16 мДж профиль Z-скана соответствовал отрицательной нелинейной рефракции – ассиметричная относительно фокальной плоскости кривая с максимумом пропускания в области $Z < 0$ и минимумом в области $Z > 0$ (рис. 3.6, а, черная кривая). В области положительных значений Z присутствовало небольшое просветление ($T = 0.08$), соответствующее просветлению в Z-скане, измеренном с открытой апертурой (рис. 3.1, b, красная кривая). Это случай одновременного проявления нелинейного поглощения и нелинейной рефракции. Однако, как и в остальных экспериментах с ОА при повторном измерении это просветление исчезало (рис. 3.6, b, синяя кривая). Но общий контур нелинейной рефракции оставался неизменным, что коррелирует с исчезновением просветления при повторных измерениях в ОА (рис. 3.1, b, синяя кривая) и падением оптической плотности на длине волны второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (рис. 3.2, b).

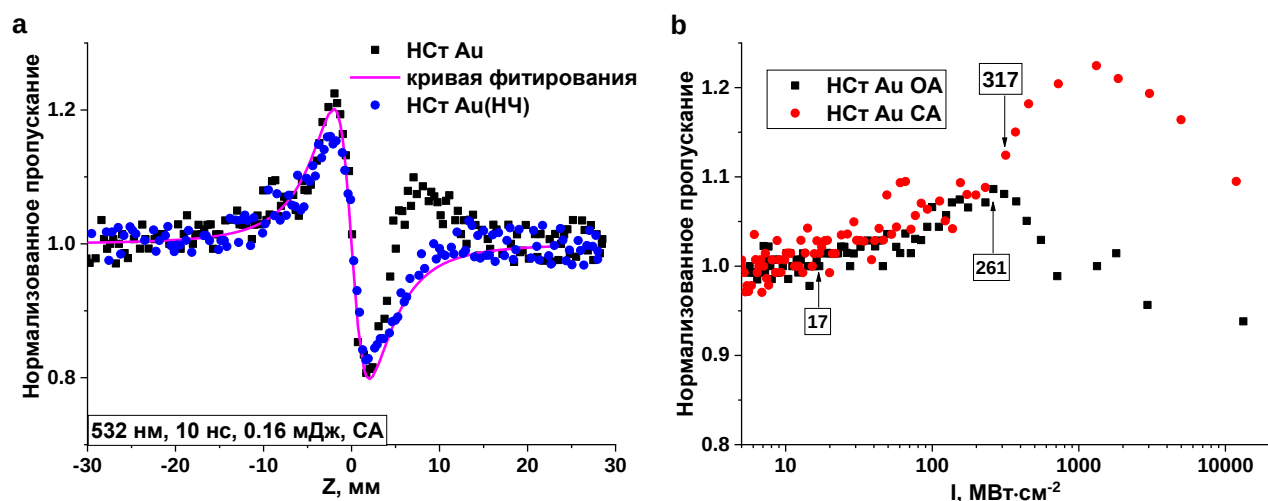


Рисунок 3.6 – Z-сканы НСт Au, полученные в геометрии с закрытой апертурой (a); Зависимость нормированного коэффициента пропускания растворов НСт Au (b)

Кривые Z-сканирования в закрытой апертуре для НЧ Au, НТ Ag и НЧ Ag представляли собой симметричный провал вблизи фокальной плоскости и были абсолютно аналогичны кривым, записанным при открытой апертуре (рис. 3.1, b-d, красные кривые). Таким образом, их рефракционный отклик оказался менее порога чувствительности установки. С помощью математической обработки Z-сканов, позволяющей построить зависимости нормализованного пропускания от интенсивности зондирующего излучения (рис. 3.6, b) были установлены пороговые интенсивности начала структурной перестройки наностержней, ограничения оптической мощности и нелинейной рефракции образцов, равные, соответственно, $17 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$, $261 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ и $317 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Оказалось, что нелинейная рефракция наступает при значительно больших интенсивностях по сравнению со структурной перестройкой НСт Au. Фотопреобразование НСт Au наблюдается уже при интенсивностях $17 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$, то есть в 18 раз меньших, чем порог наблюдения нелинейной рефракции $317 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Таким образом, рефракционный отклик наблюдается преимущественно на новообразованных золотых наносферах Au.

3.2 Влияние диэлектрической оболочки SiO_2 на нелинейно-оптические свойства плазмонных наночастиц [192,194]

В п. 3.1 были обнаружены признаки лазерно-стимулированного разрушения НЧ серебра и золота разной формы в нелинейно-оптическом отклике. Изменения порога разрушения НЧ можно достичь на стадии синтеза за счет наращивания на их интерфейсах защитных диэлектрических оболочек [7,114]. Формирование так называемых core/shell наночастиц может приводить не только к стабилизации НЧ в коллоидном растворе, но и блокировать их агрегацию, инъекцию носителей в окружающий растворитель. В ряде случаев диэлектрическую оболочку используют в качестве связующего слоя между компонентами гибридных ассоциатов [4,111-115]. Следует обратить внимание на то, что наличие оболочки приводит к изменению диэлектрической проницаемости исходных НЧ и длинноволновому сдвигу пика плазмонного резонанса в спектрах экстинкции света [115]. Влияние формирования core/shell наночастиц с плазмонным ядром на нелинейно-оптические свойства НЧ на сегодняшний день остается слабо изученным [169,170]. Однако получение закономерностей формирования диэлектрических оболочек на интерфейсах плазмонных НЧ и установление механизмов нелинейно-оптического отклика core/shell-НЧ необходимо для дальнейшего рассмотрения влияния плазмонных НЧ на нелинейно-оптические свойства молекул красителей. К этой проблеме обратимся в гл. 5.

Объектами в этой части исследований нелинейно-оптических свойств плазмонных НЧ служили коллоидные НСт Au/SiO_2 средним размером ядра 6×18 нм и оболочки SiO_2 толщиной 5 нм (рис. 2.12, d), сферические НЧ Au/SiO_2 , имеющие средний размер ядра 15 нм и оболочки – 10 нм (рис.2.7., b) и НЧ Ag/SiO_2 средним размером ядра 20 нм и оболочки – 15 нм (рис.2.8, b).

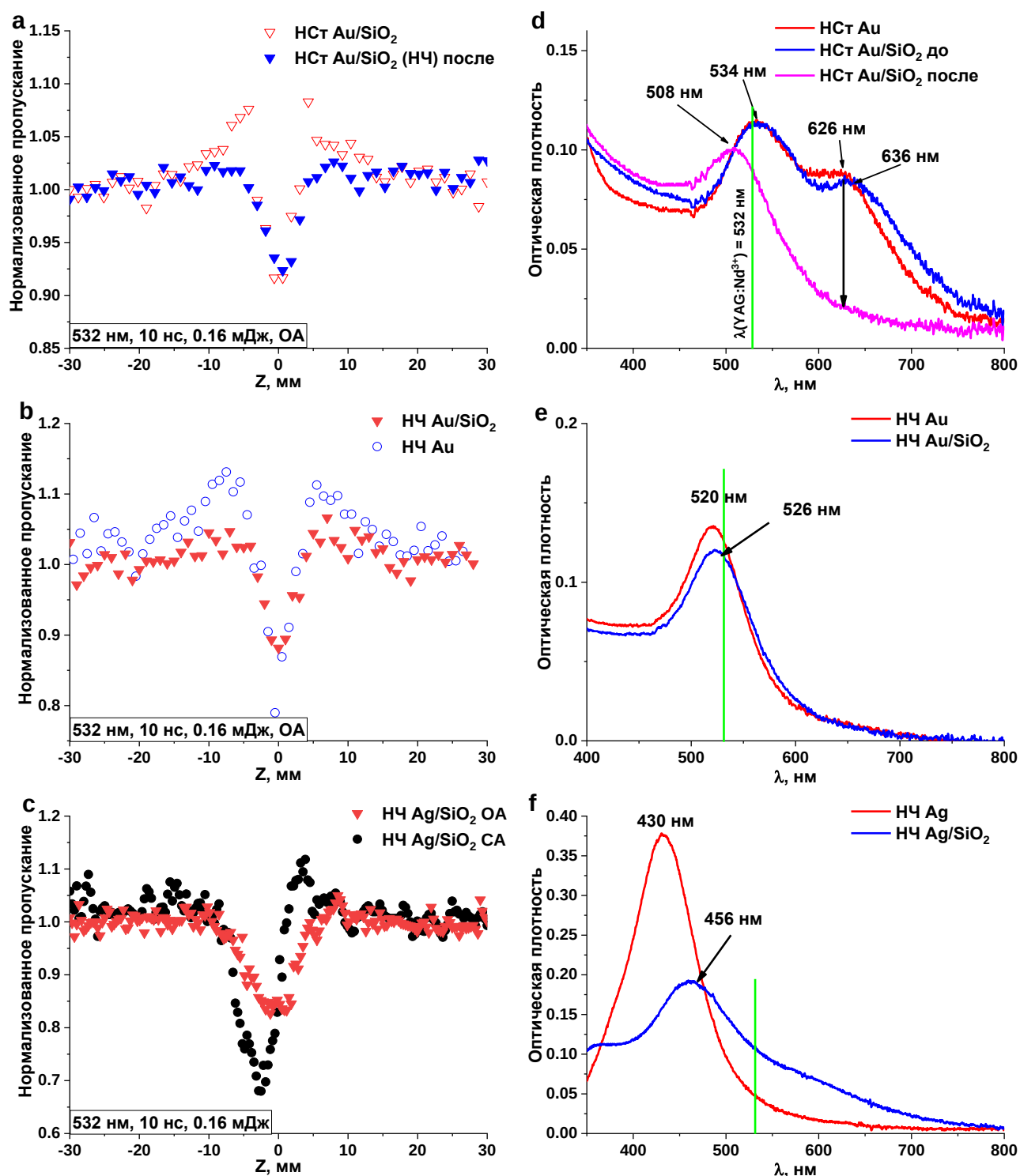


Рисунок 3.7 – Z-сканы и спектры экстинкции света HСт Au/SiO₂ (a, d), HЧ Au/SiO₂ (b, e) и HЧ Ag/SiO₂ (c, f) до и после воздействия лазерных импульсов с энергией 0.16 мДж

Нелинейно-оптический отклик HСт Au/SiO₂ в геометрии с ОА получали при энергии лазерного импульса 0.16 мДж (рис. 3.7, а-с). В профиле Z-скана одновременно отмечали увеличение нормализованного пропускания и резкое его уменьшение около фокальной плоскости линзы, формирующие симметричный

широкий контур просветления (рис. 3.7, а, красная кривая). При повторном действии импульсов той же энергии наблюдали исчезновение контура просветления (рис. 3.7, а, синяя кривая). Наблюдаемая картина была аналогична случаю НСт Au, рассмотренному в п. 3.1, где просветление образца свидетельствует о структурной перестройке НЧ.

В случае сферических НЧ Au/SiO₂ нелинейно-оптический отклик был принципиально иной по сравнению с откликом в НЧ Au и НСт Au/SiO₂ (рис. 3.7, б, красная кривая). Значительное просветление, как для НЧ Au (рис. 3.7, б, синяя кривая) и для НСт Au/SiO₂ (рис. 3.7, а, красная кривая), в Z-скане не наблюдали. Однако, присутствует симметричный провал вблизи фокальной плоскости, связанный с динамическим рассеянием. В нелинейно-оптическом отклике НЧ Ag/SiO₂ в геометрии с ОА (рис. 3.7, с, красная кривая) наблюдается отсутствие просветления, аналогично случаю НЧ Au/SiO₂. В сравнении с откликом от НСт Au/SiO₂ можно предположить, что сферические НЧ Au/SiO₂ и НЧ Ag/SiO₂ не разрушаются. При закрытой апертуре исходные НСт Au/SiO₂ до и после фотопреобразования (рис. 3.7, б) демонстрируют похожий на НСт Au профиль нелинейной рефракции (рис. 3.6, а).

Оценку нелинейного показателя преломления проводили аппроксимацией кривых Z-сканов (рис. 3.6, а) и (рис. 3.8, а) выражением (2.16). Величина нелинейного показателя преломления γ составляла для НСт Au $-3.5 \cdot 10^{-15} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$, а для НСт Au/SiO₂ составляла $-5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$. Отрицательную нелинейную рефракцию НЧ Au в поле наносекундных импульсов часто связывают с тепловой линзой [61,173]. Однако, было показано, что «тепловой» нелинейный коэффициент преломления имеет порядок $\gamma \sim 10^{-17} \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$ [212], что на два порядка меньше, чем наблюдается для НСт Au и НСт Au/SiO₂. Таким образом, НСт Au и НСт Au/SiO₂, синтезированные одним и тем же способом, имеют аналогичные Z-сканы, что указывает на отсутствие вклада оболочки SiO₂ в регистрируемый нелинейно-оптический отклик. При закрытой апертуре СА отклик НЧ Au/SiO₂ полностью идентичен отклику в открытой апертуре (рис. 3.7, б,

красная кривая), что свидетельствует о подавлении нелинейной рефракции абсорбционным откликом.

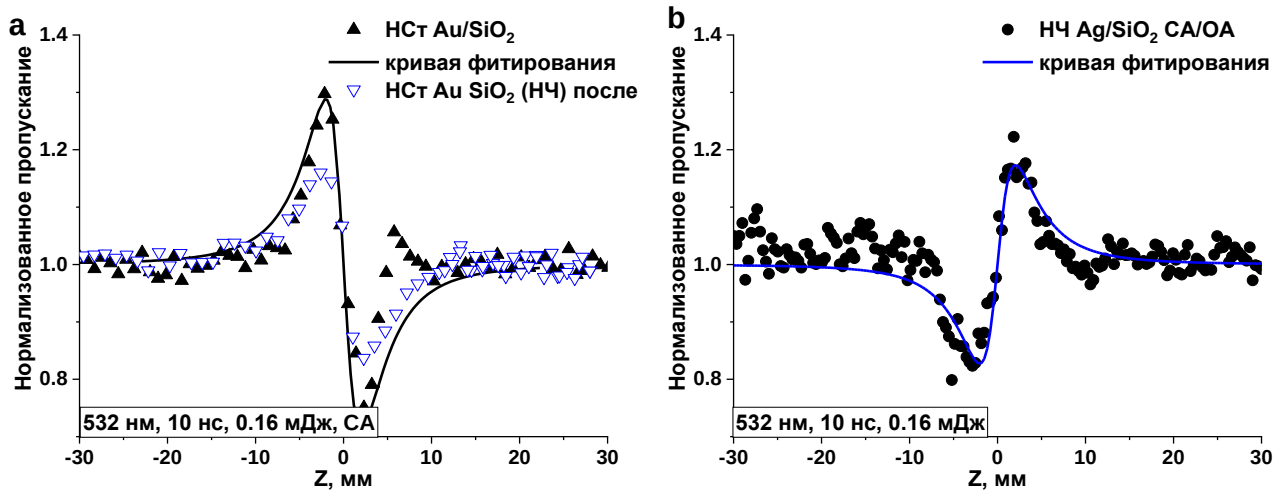


Рисунок 3.8 – Z-сканы НСт Au/SiO₂ (a) и НЧ Ag/SiO₂ (b) в геометрии с закрытой апертурой

В кривой Z-сканирования НЧ Ag/SiO₂ в геометрии с закрытой апертурой наблюдали одновременное проявление рефракции в виде асимметрии профиля и рассеяния (рис. 3.7, с, черная кривая). Выделить рефракционный отклик помогает вычисление отношения пропускания при закрытой апертуре к пропусканию при открытой T_{CA}/T_{OA} (рис. 3.8, b). Здесь наблюдается динамическая линза, положительный знак которой свидетельствует о нетепловой природе данного эффекта. Экспериментальный Z-скан от НЧ Ag/SiO₂ аппроксимировали выражением (2.16) для получения коэффициента нелинейной рефракции, который составил $\gamma = 4.5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$.

Обратимся к спектрам экстинкции света исследуемых core/shell НЧ. Для всех коллоидных растворов оптическая плотность на длине волны 532 нм была примерно одинакова и составляла 0.1-0.15 (рис. 3.7, d-f). При наращивании оболочки толщиной 5 нм меняется диэлектрическое окружение НЧ Au и смещается пик продольного плазмонного резонанса в длинноволновую область относительно максимума в спектре экстинкции света исходных НСт Au при 626 нм. Для НСт Au/SiO₂ пик расположен при 636 нм (рис. 3.7, d) [198,199]. Положение поперечной моды плазмонного резонанса НСт Au/SiO₂ не изменяется (534 нм) и находится вблизи длины волны зондирующего излучения. После

воздействия 60 импульсов лазерного излучения продольный пик в спектре экстинкции света НСт Au/SiO₂ при 636 нм исчезает. Остается только пик поперечной моды плазмонного резонанса на длине волны 508 нм, что указывает на лазерно-стимулированную перестройку наностержней в наносферы, как было продемонстрировано в п.3.1 в случае спектра экстинкции света НСт Au. Важно заметить, что в Z-сканах НСт Au/SiO₂ после воздействия лазерных импульсов с энергией 0.16 мДж отсутствует просветление (рис. 3.7, а, синяя кривая). Это обстоятельство указывает на наличие в образце наносфер малого размера, которые не разрушаются при используемых энергиях лазерных импульсов, о чем свидетельствует повторяющийся при измерениях профиль Z-скана (рис. 3.7, а, синяя кривая).

Спектры экстинкции света сферических плазмонных НЧ Au (рис. 3.7, е) представляют собой кривые с пиком при 520 нм. Формирование оболочки SiO₂ толщиной 10 нм приводит к смещению в длинноволновую область от 520 к 526 нм максимума в спектре экстинкции света НЧ Au/SiO₂, что согласуется с результатами расчета в рамках теории Ми с помощью приложения Mieplot [213]. Изменения в спектре экстинкции света НЧ Au/SiO₂ после воздействия лазерного излучения отсутствовали.

В спектре экстинкции света НЧ Ag/SiO₂ также наблюдается длинноволновое смещение пика относительно НЧ Ag с 431 нм на 456 нм (рис. 3.7, f) после наращивания оболочки SiO₂ толщиной 15 нм. Оба пика находятся вдали от длины волны зондирующего излучения (532 нм). Однако после воздействия лазерного излучения отсутствовала трансформация спектра экстинкции НЧ Ag/SiO₂ со смещением пика в коротковолновую сторону, подобно случаю НЧ Ag (рис. 3.2, d). В случае НЧ Ag это свидетельствовало о разрушении некоторой доли НЧ в растворе и приводило к формированию широких крыльев просветления в Z-скане (рис. 3.1, d, красная кривая). Таким образом, спектрально наблюдается защитная функция оболочки SiO₂ для НЧ Au/SiO₂ и НЧ Ag/SiO₂, которая обеспечивает целостность ядра для значений энергий в импульсе, составляющих менее 0.16 мДж.

Анализ ПЭМ-изображений образцов до и после воздействия лазерных импульсов с энергией 0.16 мДж подтверждает приведенную выше интерпретацию наблюдаемых экспериментальных закономерностей. Установлено лазерно-стимулированное разрушение НСт Au/SiO₂ (рис.3.9, а, d), а также стабильность НЧ Au/SiO₂ (рис.3.9, b, e) и НЧ Ag/SiO₂ (рис.3.9, с, f). После экспонирования коллоидного раствора НСт Au/SiO₂ наблюдаются только сферические НЧ размером 2-4 нм (рис. 3.9, d). Полученные данные свидетельствуют о том, что НСт Au/SiO₂ неустойчивы так же, как и НСт Au в поле лазерных импульсов. При этом НЧ Au/SiO₂ и НЧ Ag/SiO₂ содержат core-shell НЧ без изменения размеров ядра или оболочки (рис. 3.9, e, f).

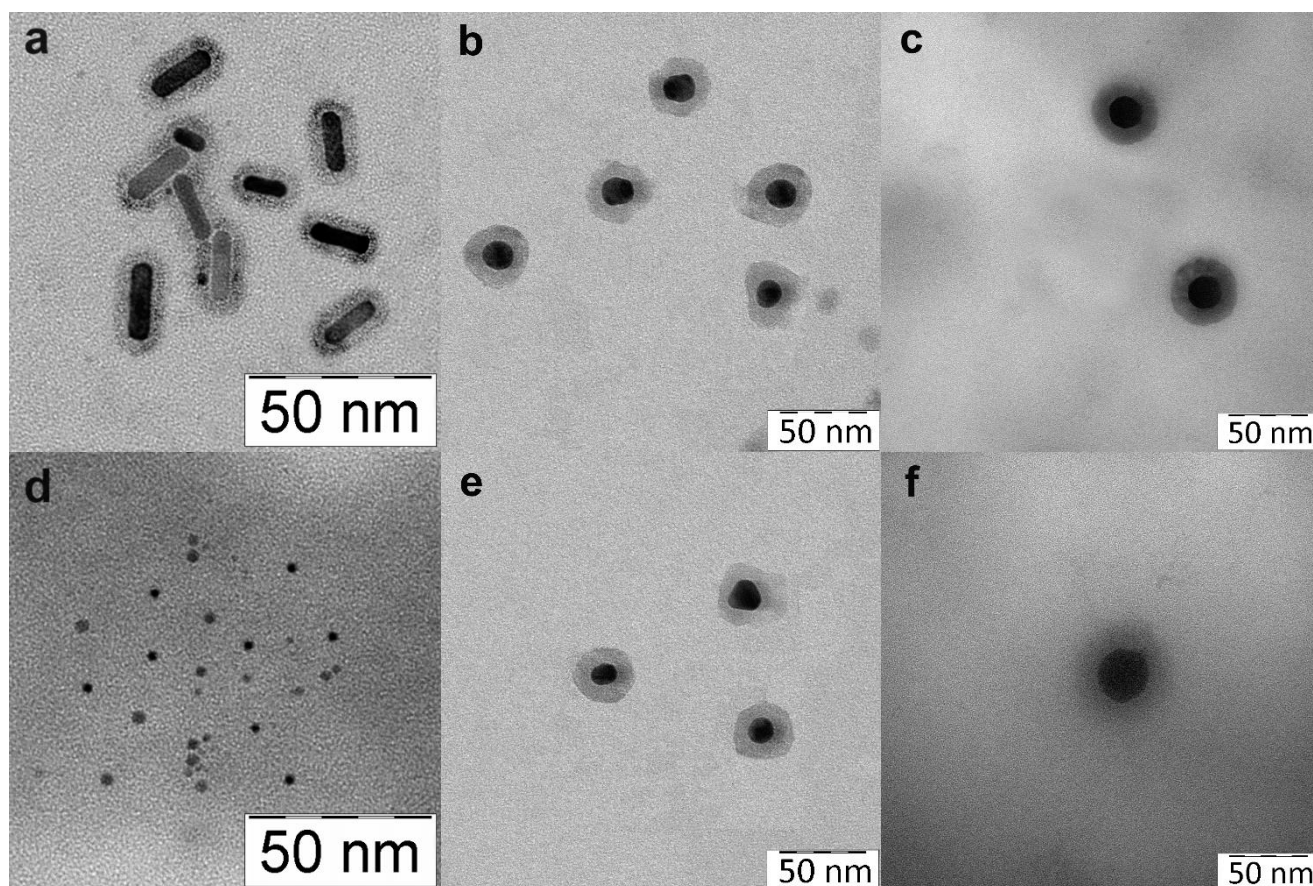


Рисунок 3.9 – ПЭМ-изображения НСт Au/SiO₂ (a, d) НЧ Au/SiO₂ (b, e) и НЧ Ag/SiO₂ (с, f) до и после воздействия лазерного излучения, соответственно

Выводы к главе 3:

1. Обнаруженное методом Z-сканирования просветление в ансамбле плазмонных НЧ Au и Ag разной формы обусловлено лазерно-стимулированной перестройкой НЧ, сопровождающейся изменением их формы и размера. Определены пороговые интенсивности излучения второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм), при которых наступает разрушение НЧ, составившие для коллоидных растворов НСт Au – 17 МВт·см⁻², НЧ Au – 14 МВт·см⁻², НТ Ag – 5 МВт·см⁻² и НЧ Ag – 6 МВт·см⁻².

2. Уменьшение нормализованного пропускания вблизи фокальной плоскости линзы в кривых Z-сканирования исследуемых образцов НЧ вызвано динамическим рассеянием света ансамблями НЧ.

3. Исчезновение просветления в Z-сканах коллоидных растворов, содержащих core/shell НСт Au/SiO₂, НЧ Au/SiO₂ и НЧ Ag/SiO₂, обусловлено защитной ролью диэлектрической оболочки толщиной более 10 нм, предотвращающей разрушение НЧ.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НАВЕДЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Результаты главы 3 свидетельствуют о том, что в формировании нелинейно-оптического отклика в рамках экспериментальной техники Z-сканирования, существенную роль играют лазерно-стимулированные процессы изменения формы и размеров плазмонных НЧ. Первичные стадии таких лазерно-стимулированных процессов, как уже отмечалось в главе 1, крайне сложны и многообразны с точки зрения различных механизмов, которые принимают во внимание при их рассмотрении [59-71,171-190]. Вместе с тем известно, что возникающий под действием квантов оптического излучения локализованный плазмон имеет очень малое время жизни порядка 10-40 фс [28], в течение которого работают процессы, связанные с его декогеренцией.

Стадии распада когерентных коллективных электронных возбуждений сложны. Как показывает анализ целого ряда работ метод время-разрешенной спектроскопии наведенного поглощения (метод pump-probe) дает ценную информацию о динамике распада электронных возбуждений в плазмонных НЧ на более поздних временах, чем время жизни плазмона 10-40 фс [28], когда происходит электрон-фононное взаимодействие между горячими электронами и решеткой НЧ. Учет времени электрон-фононного взаимодействия в динамике температурных эффектов позволяет детализировать механизм структурной перестройки НЧ [59-71,171-190].

4.1 Время-разрешенная спектроскопия наведенного поглощения коллоидных наночастиц золота разной формы в поле фемтосекундных импульсов второй гармоники Ti:Al₂O₃ лазера (400 нм) [196]

Нестационарные спектры наведенного поглощения коллоидных растворов НСт Au и НЧ Au (рис. 4.1) были получены при разном времени задержки (в диапазоне от 0 до 350 пс) между возбуждающим (pump) и зондирующим (probe)

импульсами. Отметим, что в данном разделе мы будем пользоваться установившимся для этой методики терминами “поглощение” и “просветление”, подразумевая для металлических наночастиц экстинкцию. Они демонстрировали релаксацию сигналов просветления (отрицательная ΔD) вблизи максимума полосы плазмонного резонанса и наведенного поглощения (положительная ΔD) справа и слева относительно пиков просветления (рис. 4.1, а, б).

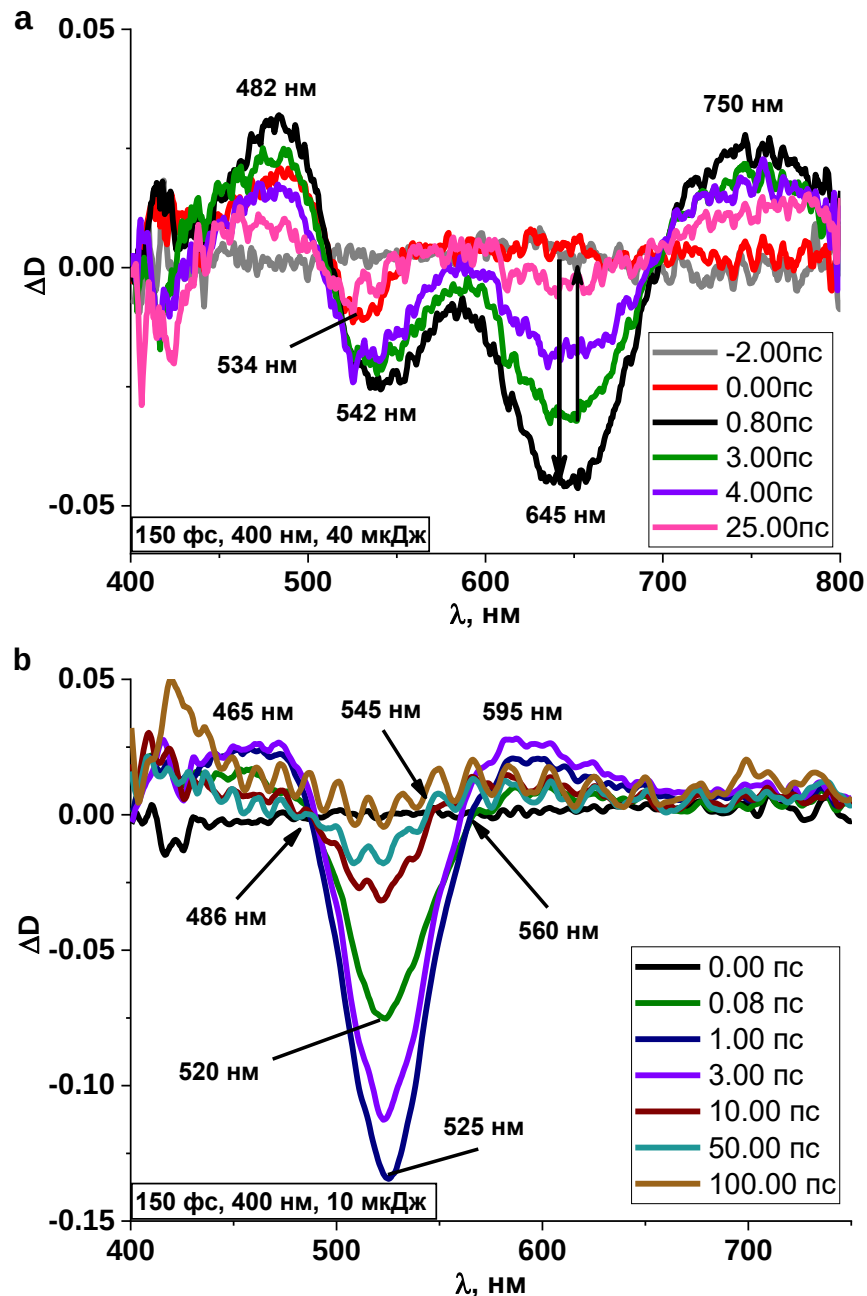


Рисунок 4.1 – Нестационарные спектры поглощения НСт Au (а) и сферических НЧ Au (б)

В спектрах наведенного поглощения НСт Au с увеличением времени задержки наблюдали пик просветления, который постепенно смещался от значения 534 нм, соответствующего положению пика стационарного спектра экстинкции света, обусловленного дипольной поперечной модой локализованного плазмона, к 542 нм (рис. 4.1, а). В свою очередь, пик в области 645 нм, соответствующий продольному плазмонному резонансу, такого смещения не испытывает. Слева и справа относительно этих пиков просветления, находятся коротковолновый (482 нм) и длинноволновый (750 нм) пики наведенного поглощения. Аналогичная картина наблюдается и в нестационарных спектрах наведенного поглощения сферических НЧ Au (рис. 4.1, б). Однако проявляется только одна полоса, соответствующая пику экстинкции света локализованным плазмоном. Пик просветления постепенно смещается от 520 нм до 525 нм, а пики наведенного поглощения находятся на длинах волн 465 нм и 595 нм.

Во временном интервале 25 пс полоса поглощения продольного плазмонного резонанса НСт Au с пиком при 645 нм полностью восстанавливается, что указывает на стабильность формы и размера НЧ (рис. 4.1, а, показано стрелками). Также восстановление сигнала наблюдается и в поперечной моде НСт Au с пиком при 542 нм (рис. 4.1, а), и в пике просветления НЧ Au длине волны 525 нм (рис. 4.1, б).

Характерной наблюдаемой особенностью в картине трансформации спектров наведенного поглощения является обесцвечивание полосы плазмона и формирование крыльев наведенного поглощения, возникающих после импульсного возбуждения. Такое поведение, как правило, связывают с уменьшением добротности плазмонного резонанса проявляющимся в уменьшении интенсивности пика полосы экстинкции света и увеличении ее полуширины [60,62,156,195]. Уменьшение добротности резонанса вызвано нагревом как электронов, так и атомных остовов излучением накачки [60]. Коротковолновые пики наведенного поглощения слева от пиков просветления в НЧ Au связывают с одноэлектронным межзонным возбуждением и переходом их из глубокой 5d-зоны в 6sp-зону проводимости [158]. Возбужденные таким

образом электроны принимают участие в формировании локализованного плазмона и далее релаксируют. Время передачи энергии от несфазированных горячих электронов, которые уже не являются плазмоном, к фононам решетки в НЧ варьируется по разным оценкам от 1 до 7 пс [60,62].

Таким образом, наблюдаемые нами сигналы наведенного поглощения коллоидного раствора НЧ Au и НСт Au во временном интервале 100 и 25 пс, вероятно, определяются преимущественно нагревом электронной подсистемы с дальнейшим обменом тепловой энергией с атомными остовами (электрон-фононная релаксация) и окружающей средой (фонон-фононная релаксация) при температурах, обеспечивающих стабильность структуры [62].

По поведению сигнала обесцвечивания в полосе продольной моды локализованного плазмонного резонанса судят о трансформации формы наностержня. Если при релаксации продольной моды сигнал не восстанавливается за времена фонон-фононной-релаксации ($\sim 10^2$ пс), то есть ΔD не уменьшается до 0, то наблюдаемую закономерность относят к трансформации структуры НЧ [60]. Если восстановление сигнала поглощения происходит частично, а положение пика смещается в коротковолновую или длинноволновую область, говорят об изменении формы – уменьшении или увеличении аспектного соотношения длины к диаметру НСт, соответственно [60,61].

На рисунке 4.2 представлен результат аппроксимации сигнала восстановления поглощения растворами НСт Au и НЧ Au в пике плазмонного резонанса суммой двух экспоненциальных функций:

$$\Delta D(t) = a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (4.1)$$

где a_i и τ_i – амплитуда и время релаксации i -й экспоненты.

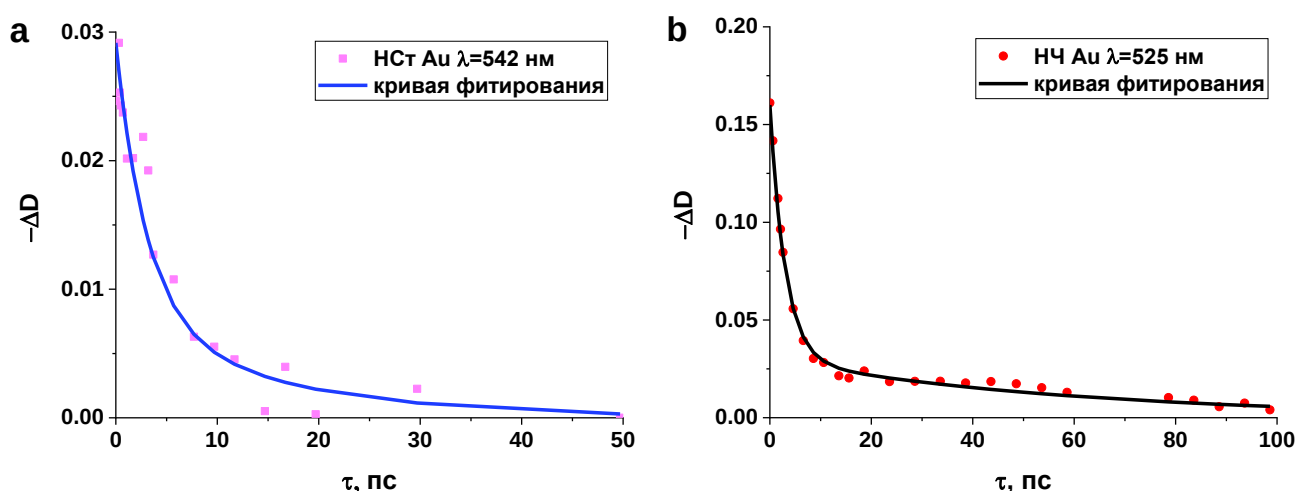


Рисунок 4.2 – Кинетика нестационарного поглощения НСт Au на длине волны 542 нм (a) и НЧ Au на длине волны 525 нм (b)

Из таблицы 4.1 видно, что для всех пиков просветления быстрые компоненты описываются функцией с постоянной времени около $\tau_1 = 3$ пс. Как известно, время релаксации обусловлено временем $\tau = \tau_{e-e} + \tau_{e-ph} + \tau_{ph-ph}$, где самая быстрая стадия соответствует процессу электрон-электронного рассеяния за время $\tau_{e-e} \sim 10^2$ фс. Процесс электрон-фононного взаимодействия занимает на шкале времени $\tau_{e-ph} \sim 10$ пс и определяется передачей тепловой энергии от электронной подсистемы атомным остовам. Самая медленная стадия фонон-фононного взаимодействия – передача тепла в окружающую среду, длится $\tau_{ph-ph} \sim 10^2$ пс. Таким образом, полученное значение τ_1 соответствует суммарному времени электрон-электронного и электрон-фононного рассеяния, т.е. $\tau_1 = \tau_{e-e} + \tau_{e-ph}$. Но так как процесс электрон-электронного рассеяния в данном временном интервале не разрешен и $\tau_{e-e} \ll \tau_{e-ph}$, предполагали, что $\tau_1 \approx \tau_{e-ph}$.

Таблица 4.1 – Результаты аппроксимации сигнала восстановления поглощения в плазмонной полосе суммой двух экспонент

	λ , нм	a_1	a_2	τ_1 , пс	τ_2 , пс
НЧ Au	525	-0.13	-0.03	3	60
НСт Au	542	-0.021	-0.00816	3	15
НСт Au	645	-0.025	-0.02046	3	5

Для медленной компоненты постоянная времени τ_2 восстановления поглощения в плазмонной полосе НЧ Au продольного и поперечного плазмонного

резонанса для НСт Au заметно отличаются. В случае НЧ Au – $\tau_2=60$ пс, а для НСт Au значительно меньше в поперечной и продольной полосе – $\tau_{2\perp}=15$ пс и $\tau_{2\parallel}=5$ пс, соответственно. Эти значения являются характерным временем фонон-фононной релаксации. Наблюдаемые различия этой величины указывают на значительную роль формы НЧ в процессах фонон-фононного рассеяния.

Моделирование динамики наблюдаемых процессов осуществляли с учетом времени взаимодействия электронов с фононами решетки τ_{e-ph} . Оно пропорционально электронной теплоемкости $\tau_{e-ph}=C_e(T)/\gamma$ [162]. Коэффициентом пропорциональности γ выступает константа электрон-фононного взаимодействия, которая, как известно, также является функцией температуры и может изменяться в пределах нескольких порядков относительно величины для массивного металла $\gamma_{bulk} = 2.27 \cdot 10^{16}$ Вт·м⁻³·К⁻¹ [162]. Константа фонон-фононного рассеяния (передача тепла в окружающую среду) сильно зависит от состояния интерфейса НЧ – типа органического лиганда, его толщины, сформированной из диэлектрика оболочки и т.д [159-163]. Принципиальным являются данные о величине константы фонон-фононного рассеяния для случая наносекундных лазерных импульсов, под действием которых осуществляется структурная перестройка плазмонных НЧ [193,194], поскольку температура решетки НЧ определяется динамическим балансом между поглощённой энергией и переданной в окружающую среду.

Далее профиль кинетики нестационарного поглощения НСт Au и НЧ Au использовали для подгонки теоретического профиля температурой релаксации возбуждений для получения характеристик электрон-фононной релаксации. Профиль температурной релаксации рассчитывали в рамках двухтемпературной модели теплопроводности (ДТМ), описание которой дано в главе 1. В ДТМ используют систему нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных параболического типа [67,182,190]:

$$C_e(T) \frac{\partial T_e}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \left(k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - \gamma(T_e - T_l) + \frac{3K_{abs}I_0 f(t)}{4r_0}, \quad (4.2)$$

$$\rho_l C_l(T) \frac{dT_l}{dt} = \gamma(T_e - T_l) - \frac{3h}{4r_0} (T_l - T_m), \quad (4.3)$$

$$\rho_m C_m(T) \frac{dT_m}{dt} = - \mu_\infty \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial z} \left(r^2 \frac{\partial T_m}{\partial z} \right) + \frac{3h}{4r_0} (T_l - T_m), \quad (4.4)$$

где $C_e(T_e)$, $C_l(T_l)$, $C_m(T_m)$ и T_e , T_l , T_m – удельные теплоёмкости и температуры электронов, кристаллической решётки и окружающей среды, k_e – электронная теплопроводность, ρ – плотность золота, r_0 – радиус НЧ, K_{abs} – эффективность поглощения, z – направление, перпендикулярное поверхности НЧ, I_0 – интенсивность лазерного излучения, $f(t)$ – форма импульса, γ – константа электрон-фононного взаимодействия, μ_∞ – теплопроводность окружающей среды, h – тепловые потери НЧ в окружающую среду. Значения используемых величин приведены ниже в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Величины, используемые в двухтемпературной модели

Величина	Вид и значение	Источники
Электронная теплоёмкость золота $C_e(T)$, $\frac{\text{Дж}}{\text{К м}^3}$	$C_e(T) = a_1 T_e^4 - a_2 T_e^3 + a_3 T_e^2 - a_4 T_e + a_5$ $a_1 = 6 \cdot 10^{-11}$, $a_2 = 3 \cdot 10^{-6}$, $a_3 = 5.07 \cdot 10^{-2}$, $a_4 = 67.589$, $a_5 = 7.207 \cdot 10^4$.	[67]
Удельная теплоёмкость золота, воды и диоксида кремния, $\frac{\text{Дж}}{\text{К кг}}$	$C_l(T) = 120.116 + 0.026 \cdot T_l - 72.154 \cdot T_l^{-2}$ при $T < 1337 \text{ K}$; $C_{H_2O}(T) = 4182.0(1 + 1.016 \cdot 10^{-4}(T_w - 293\text{K}))$. $C_{SiO_2}(T) = -6.077 + 251.676 \cdot T_m - 324.796 \cdot T_m^2$ $\quad + 168.560 \cdot T_m^3 + 0.0025 \cdot T_m^{-2}$ при $298 \text{ K} < T < 847 \text{ K}$ $C_{SiO_2}(T) = 58.753 + 10.279 \cdot T_m - 0.131 \cdot T_m^2$ $\quad + 0.025 \cdot T_m^3 + 0.026 \cdot T_m^{-2}$ при $847 \text{ K} < T < 1996 \text{ K}$ $*T_m = \frac{T}{1000}$	[214] [67] [215]
Электронная теплопроводность, $\frac{\text{Вт}}{\text{К м}}$	$k_e = k_{eq} \frac{T_e}{T_l} = (b_1 - b_2 T_l - b_3 T_l^2 - b_4 T_l^3) \frac{T_e}{T_l}$ $b_1 = 320.973$, $b_2 = 0.0111$, $b_3 = 2.747 \cdot 10^{-5}$, $b_4 = 4.048 \cdot 10^{-9}$.	[216]
Теплопроводность, $\frac{\text{Вт}}{\text{К м}}$	$\mu_{H_2O} = 0.597(1 + 0.178 \cdot (T_l - 293\text{K}))$ $\mu_{SiO_2} = 1.1$	[67] [215]
Эффективность поглощения $K_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi r^2}$ на длине волны 400 нм	$K_{abs \text{ НЧ Au}} = 0.56$ $K_{abs \text{ НСТ Au}} = 0.36$ $K_{abs \text{ НЧ Au-SiO}_2} = 0.684$	[213]
Эффективность поглощения $K_{abs} =$	$K_{abs \text{ НЧ Au}} = 0.90$ $K_{abs \text{ НЧ Au-SiO}_2} = 1.53$	

$\frac{\sigma_{abs}}{\pi r^2}$ на длине волны 532 нм	$K_{abs \text{ НСт Au}} = 0.59$ $K_{abs \text{ НЧ Au-SiO}_2} = 0.99$ $K_{abs \text{ НЧ Ag}} = 0.02$ $K_{abs \text{ НЧ Ag-SiO}_2} = 0.04$	[213]
Временной профиль пучка $f(t)$	$f(t) = e^{-\frac{(t-c)^2}{2\sigma^2}}$ $c = 75 \cdot 10^{-15},$ $\sigma = 25 \cdot 10^{-15}.$	

В уравнении (4.2), описывающем электронную подсистему, учитывается зависимость температурной динамики от лазерного нагрева и передачи тепла в решеточную подсистему [67]. Лазерный нагрев зависит от сечения поглощения, интенсивности излучения, временного профиля импульса и размера НЧ. Данные параметры входят в третье слагаемое уравнения (4.2). Эффективность поглощения K_{abs} определяли как отношение сечения поглощения σ_{abs} к площади поперечного сечения НЧ. Его рассчитывали с помощью теории Ми в приложении Mieplot [213] и оно зависит от длины волны возбуждающего излучения. Передачу тепла от электронов к решетке описывали вторым слагаемым в уравнении (4.2), где ключевыми величинами являются электронная теплопроводность k_e и константа электрон-фононного взаимодействия γ . Если первая величина не отличается от значения для массивного металла, то вторая является подгоночным параметром при сопоставлении динамики сигнала pump-probe и расчётной температурной динамики. Первое слагаемое, как правило, дает существенный вклад, когда размеры мишени сравнимы с размером лазерного пятна. В этом случае наблюдается неоднородный нагрев мишени в направлении z .

В уравнении, описывающем температурную динамику решеточной подсистемы (4.3), первое слагаемое учитывает обмен с электронной подсистемой, а второе – отток тепла от НЧ к окружающей среде [190]. Введение в систему уравнения температурной динамики окружающей среды (4.4) принципиально в случае длительных наносекундных импульсов. Параметр h также является подгоночным для медленной (десятки пикосекунд) компоненты в сигнале восстановления поглощения в плазмонной полосе.

На рисунке 4.2 (а, b) представлена полученная температурная динамика для НСт Au и НЧ Au. Максимальное согласие теоретического профиля температурой

релаксации возбуждений с экспериментальной динамикой сигнала наведённого просветления в плазмонной полосе золотых наностержней наблюдается для констант электрон-фононного взаимодействия $\gamma_{\text{НСт}} = 12 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$ и тепловых потерь $h_{\text{НСт}} = 16 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, а в плазмонной полосе золотых наносфер $\gamma_{\text{НЧ}} = 7 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$ и $h_{\text{НЧ}} = 8 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$. Значения, полученные для γ , коррелируют с данными теоретических исследований [162], которые показали зависимость этой величины от электронной теплоемкости при разных температурах. Что касается тепловых потерь h , то к настоящему моменту времени отсутствуют систематизированные данные, поскольку тепловые потери определяются многими параметрами, такими как площадь, с которой происходят теплопотери, теплопроводность соприкасающихся материалов, разность температур, природа интерфейса и т.п. Полученные нами величины для γ и h близки по величине к результатам работ [162,187].

На рисунке 4.3 пунктирными линиями отмечены: температура плавления 1361 К, превышая которую происходит плавление НЧ Au, и температура кипения 3127 К, нагрев выше которой приводит к фрагментации. Для НСт Au (рис. 4.3, b, синяя и красная кривая) при их возбуждении фемтосекундными импульсами с энергией 40 мкДж и интенсивностью $136 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$ температура электронной подсистемы достигает 7000 К, а решетка наностержней нагревается несколько ниже температуры плавления. В свою очередь, известно, что при температуре электронной подсистемы выше 7200 К и условии, что решеточная температура находится в пределах между температурами плавления и кипения, вероятно возникновение кулоновского взрыва [67]. В условиях выполненных экспериментов НСт Au находятся на пороге разрушения, при котором вероятен как кулоновский взрыв, так и плавление. Однако, разрушения НСт Au не происходит. В пользу этого заключения говорит тот факт, что нестационарное просветление в плазмонной полосе к 50 пс исчезает полностью (рис. 4.1, а).

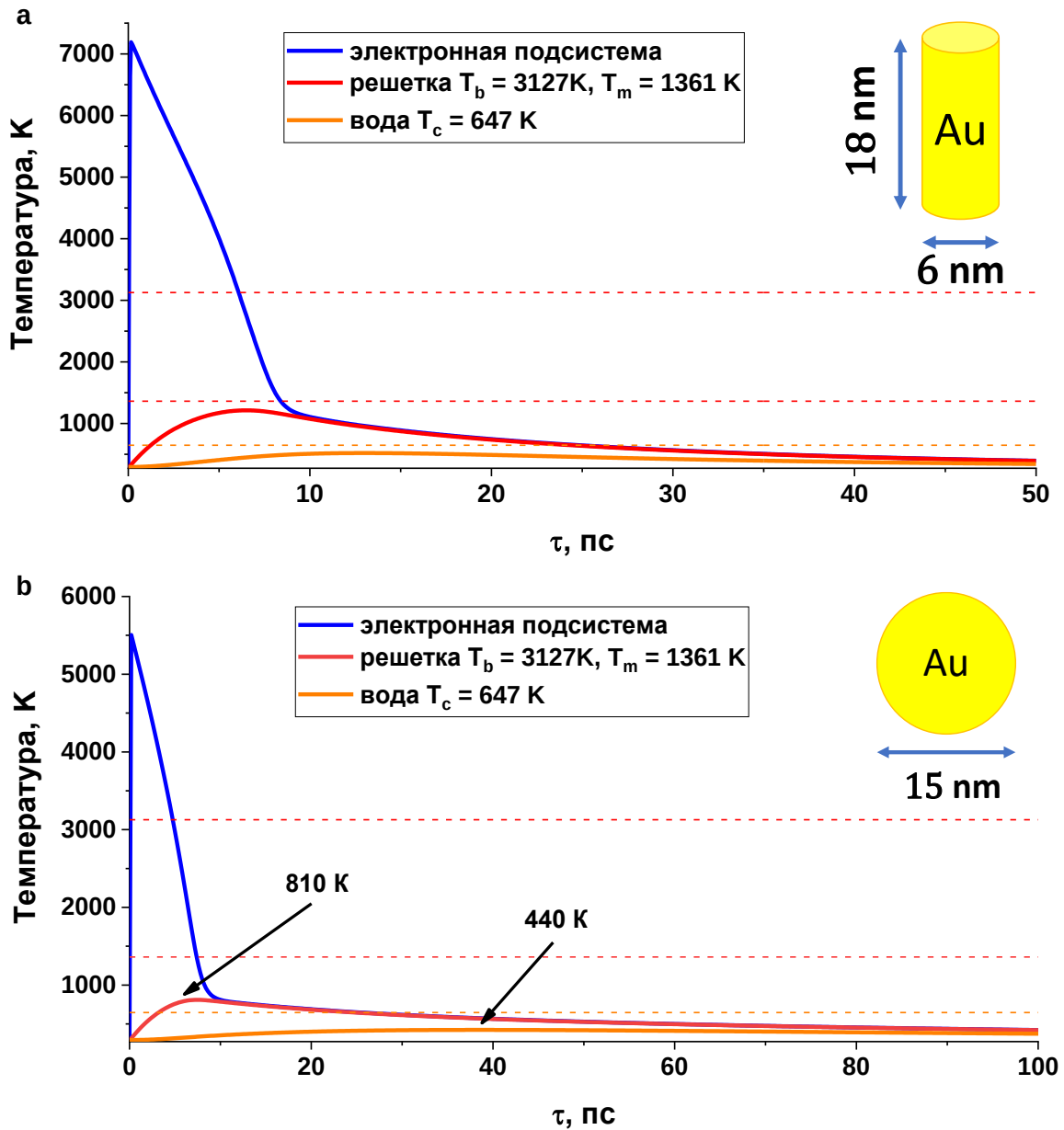


Рисунок 4.3 – Температурная динамика электронов, решетки и окружающей среды НСт Au (a) и НЧ Au (b) при интенсивности 136 и 34 ГВт·см⁻²

Для НЧ Au (синяя и красная кривая, рис. 4.3, b) при энергии импульса 10 мкДж и длительности 150 фс максимальные температуры, рассчитанные в рамках ДТМ, для электронов – 5500 К, а для решетки – 900 К. Обе эти величины значительно меньше температур, характерных для кулоновского взрыва и плавления НЧ Au [67]. Действительно, для 10 мкДж импульсов и интенсивности излучения 34 ГВт·см⁻² в условиях проводимого эксперимента отсутствует разрушение НЧ Au, и поглощение в плазмонной полосе к 100 пс восстанавливается до начального уровня (рис. 4.1, b). Таким образом, ДТМ с

учётом найденных констант электрон-фононного взаимодействия и тепловых потерь удовлетворительно описывает электронную кинетику в НЧ Au и НСт Au, полученную в пиках нестационарного просветления плазмонных полос.

В поле наносекундных лазерных импульсов преобразование НСт Au в наносферы может происходить либо путем плавления, либо путем перекристаллизации [61,172]. Исходя из полученных ПЭМ-изображений, можно говорить о совершенной структуре НСт Au (рис.3.3, б), для которых механизмом превращения в наносферы является именно плавление [67]. Решающую роль этого механизма подтверждают теоретические оценки, выполненные в рамках однотемпературной модели (ОТМ), приведенные ниже. Данная модель применима для наносекундных импульсов, так как за время одного импульса выравниваются температуры возбужденных горячих электронов и решеточной подсистемы так, что вместо двух уравнений (4.2) и (3.3) можно использовать одно для решетки [171]:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3K_{abs}I_0f(t)}{4r_{eff}C(T)\rho} - \frac{\mu_{\infty}T}{(s+1)r_{eff}^2C(T)\rho} \left[\left(\frac{T}{T_{\infty}} \right)^{s+1} - 1 \right], \quad (4.5)$$

где $T(t, r)$ – температура решетки НЧ, T_{∞} – температура окружающей среды, $C(T)$ – удельная теплоемкость, ρ – плотность золота, K_{abs} – эффективность поглощения излучения НЧ на длине волны зондирующего излучения, I_0 – интенсивность падающего излучения, $f(t)$ – форма импульса μ_{∞} – теплопроводность окружающей среды, $r_{eff} = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}$ – эффективный радиус НЧ, V – объем НЧ, $s = 1$ – степенной показатель, зависящий от окружающей среды (значение указано для воды) [171]. Уравнение (4.5) учитывает в первом слагаемом однородный нагрев решетки НЧ и во втором – отток тепла в окружающую среду.

Решение осуществлялось численными методами. Зависимости $T(t)$ получены для пороговой интенсивности начала просветления $I_{\text{порог}} = 17 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ и представлены на рисунке 4.4. Видно, что при $I_{\text{порог}}$ температура НЧ достигает 510 К, чего недостаточно для плавления ($T_{\text{плав}} = 1337 \text{ К}$). Интенсивность, при которой наступает плавление $I_{\text{плав}} = 930 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ достигается вблизи фокуса

собирающей линзы. Следует отметить, что данный расчет выполнен для сферических НЧ такого же объема, как наностержни размером 6x18 нм. Поэтому используется эффективный радиус $r_{eff} = 5$ нм.

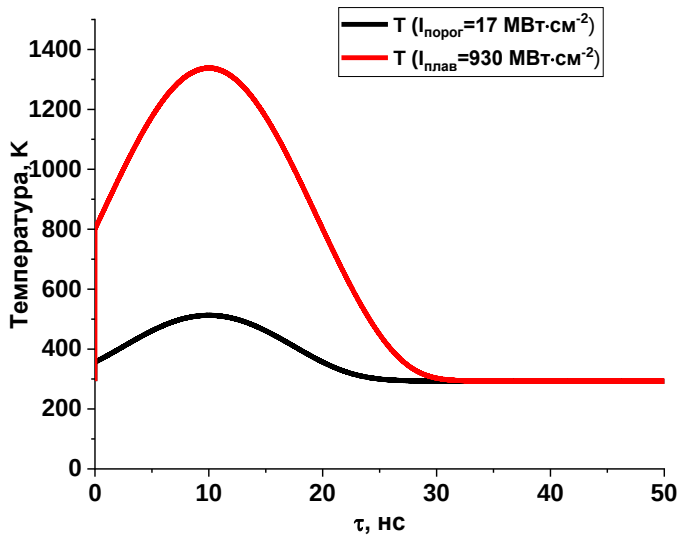


Рисунок 4.4 – Зависимости температуры от времени при разных интенсивностях зондирующих импульсов для НСт Au размером 6x18 нм ($r_{eff} = 5$ нм)

Таким образом, наиболее вероятным механизмом лазерно-стимулированной деструкции НЧ может быть плавление. Ввиду того, что моделирование не учитывает дисперсию по размеру НЧ и особенности их формы, влияющую на эффективность поглощения НЧ, оценка температуры выполняется для НЧ среднего размера. НЧ иных размеров и формы с высокой эффективностью поглощения могут плавиться при более низких интенсивностях, соответствующих пороговым значениям.

4.2 Время-разрешенная спектроскопия наведенного поглощения core/shell наночастиц Au/SiO₂ в поле фемтосекундных импульсов второй гармоники Ti:Al₂O₃ лазера (400 нм) [197]

В главе 3 было обнаружено, что в одних и тех же условиях в отклике НСт Au/SiO₂ наблюдается широкий контур просветления, характерный для структурной перестройки НЧ, в то время как для НЧ Ag/SiO₂ просветление отсутствует. Как было показано в гл. 1, проблема установления механизма нелинейно-оптического отклика связана с огромным числом происходящих процессов таких, как температурная релаксация электронных возбуждений в НЧ,

фотодеструкция в разных временных интервалах, динамическое рассеяние на границе раздела НЧ-среда, а также зависимость от условий окружающей НЧ среды. Нами была осуществлена попытка объяснения разного нелинейно-оптического отклика в случае НСт Au/SiO₂ и НЧ Ag/SiO₂ в поле 10 наносекундных лазерных импульсов, обсуждаемого в п.3.2, исходя из анализа временной динамики электронных возбуждений.

Исследования динамики электронных возбуждений в плазмонных НЧ методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения были направлены на установление влияния формирования оболочки SiO₂ на константы электрон-фононного и фонон-фононного взаимодействия. В данном разделе рассмотрена пикосекундная динамика наведенного поглощения плазмонных core/shell НЧ Au/SiO₂ сферической геометрии, которую можно использовать и в случае НСт Au/SiO₂ [197].

На рисунке 4.5 приведены нестационарные спектры наведенного поглощения коллоидных растворов сферических НЧ Au/SiO₂. Вблизи пика плазмонного резонанса наблюдается релаксация сигнала просветления (отрицательные значения изменения оптической плотности ΔD). Максимум просветления НЧ Au/SiO₂ при времени задержки между возбуждающим (pump) и зондирующим (probe) импульсами, равном 1 пс, смещается в сторону больших длин волн от 526 нм до 530 нм (рис 4.5). Точки пересечения спектра с нулевой линией при этом находятся на длинах волн 486 нм и 575 нм. Далее с увеличением времени задержки точка пересечения смещается в сторону более коротких длин волн с 575 нм до 560 нм на фоне уменьшения амплитуды сигнала ΔD . По обе стороны от полосы просветления наблюдаются пики наведенного поглощения (положительные значения ΔD) на длинах волн 465 нм и 605 нм.

Необходимо отметить, что наблюдаемые нестационарные спектры поглощения коллоидных растворов НЧ Au/SiO₂ демонстрируют релаксацию возбуждения, подобную НЧ Au (рис. 4.1, b). Однако область спектра наведенного поглощения несколько уже, о чем свидетельствует пик, расположенный на длине волны 595 нм, точки пересечения спектра с нулевой линией на длинах волн 545

нм и 560 нм, а также длинноволновое крыло, заканчивающееся в области 650 нм. Спектральная полоса наведенного поглощения НЧ Au/SiO₂ заканчивается в области 770 нм, формируя более широкое длинноволновое крыло, чем для НЧ Au. Вероятно, уширение полосы связано с наличием диэлектрической оболочки SiO₂, которая приводит к смещению пика в стационарных спектрах экстинкции света, описанного выше. Примечательно, что сигнал в спектрах нестационарного поглощения (рис. 4.5) в процессе релаксации возвращается к исходной кривой, что экспериментально подтверждает стабильность НЧ в условиях проводимого эксперимента. Этот факт будет использован при моделировании тепловой динамики распада возбуждения в core/shell НЧ.

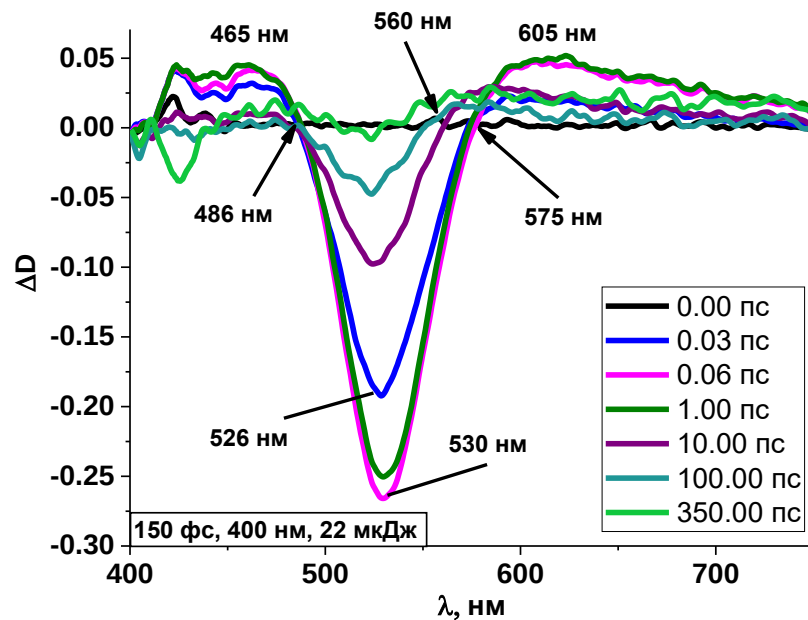


Рисунок 4.5 – Нестационарные спектры поглощения НЧ Au/SiO₂

Различие в динамике релаксации сигнала ΔD в пике плазмонного резонанса НЧ Au/SiO₂ и НЧ Au выражается в отличающемся более чем в 3 раза среднем времени затухания, которое в случае НЧ Au/SiO₂ составляет 350 пс, а НЧ Au – 100 пс (рис. 4.6). Соответственно, времена электрон-фононного τ_{e-ph} и фонон-фононного τ_{ph-ph} взаимодействия также будут отличаться. Для того, чтобы их выделить, сигнал восстановления поглощения аппроксимировали суммой двух экспоненциальных функций с помощью уравнения (4.1). Результат

аппроксимации и данные об амплитудах и постоянных времени представлены на рисунке (рис.4.6).

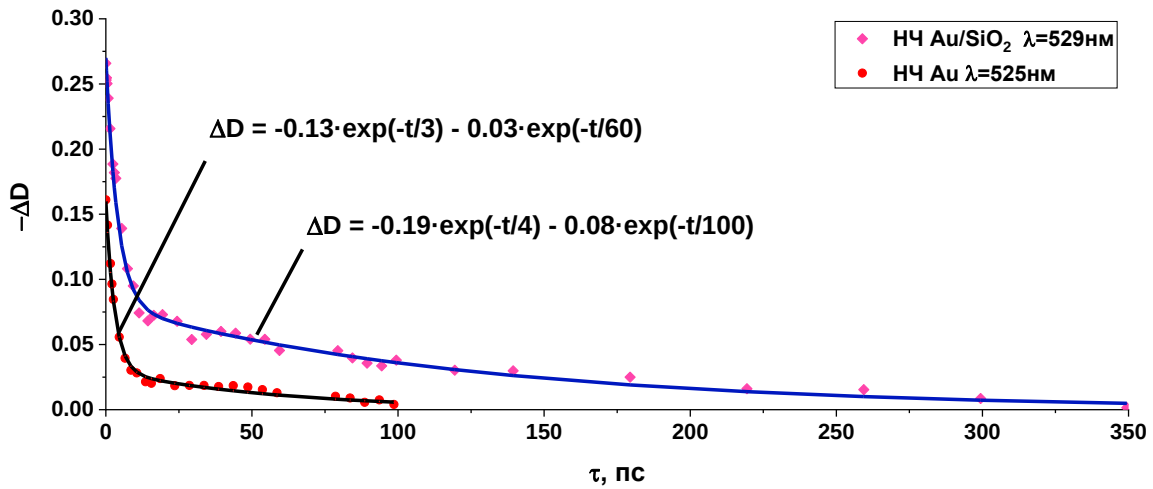


Рисунок 4.6 – Кинетика восстановления наведенного поглощения НЧ Au на длине волны 525 нм и НЧ Au/SiO₂ на длине волны 530 нм

Время электрон-фононного взаимодействия в случае НЧ Au/SiO₂ составляет $\tau_{e-ph} = 4$ пс, а фонон-фононного $\tau_{ph-ph} = 100$ пс, а для НЧ Au они равны 3 пс и 60 пс, соответственно. Обнаруженное увеличение значений этих величин указывает на заметное влияние окружения НЧ на процессы электрон-фононного и фонон-фононного рассеяния. Вероятно, возбужденные электроны передают энергию не только фононам решетки, но и фононам диэлектрической оболочки, рассеиваясь на поверхности НЧ. Описание кинетики восстановления наведенного поглощения с помощью двухтемпературной модели позволяет установить характеристики, ответственные за замедление этих процессов. Система уравнений, описывающая нестационарную температурную динамику электронов (4.2), решетки (4.3) НЧ и нагрев окружающей среды (4.4), приведена в п. 4.1.

Взаимодействие лазерного излучения с НЧ радиуса r_0 определяется эффективностью поглощения K_{abs} лазерного излучения на длине волны λ . По определению, она равна отношению сечения поглощения к геометрическому сечению НЧ, поэтому ее нетрудно найти с помощью приложения Mieplot [213]. Сравнивая полученные значения $K_{abs} = 0.684$ для НЧ Au/SiO₂ и $K_{abs} = 0.560$ для НЧ Au на длине волны 400 нм, видно, что core/shell Au/SiO₂ поглощает излучение в 1.25 раза эффективнее, чем НЧ Au. Это связано с изменением эффективной

диэлектрической проницаемости при создании оболочки, и как следствие, с увеличением сечения поглощения на длине волны 400 нм от $\sigma_{\text{НЧ Au}}^{\text{abs}} = 9.7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ до $\sigma_{\text{НЧ Au/SiO}_2}^{\text{abs}} = 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$.

Однако, отток тепла происходит от золотого ядра к окружающей его среде. В случае НЧ Au такой окружающей средой является вода. Но в НЧ Au/SiO₂ золотое ядро окружает непосредственно диэлектрическая оболочка SiO₂ толщиной 10 нм. Время тепловой диффузии в ней составляет порядка 150 пс [217], что значительно дольше длительности возбуждающего импульса. Это дает основание использовать в уравнении (4.4) параметры для SiO₂, полагая диоксид кремния окружающей средой НЧ. Таким образом, мы приходим к сравнению релаксации тепловых процессов в двух разных средах – в воде и диоксиде кремния SiO₂. Следует отметить, что удельные теплоемкости и теплопроводность этих материалов является функциями температур. Теплоёмкость воды несколько больше теплоемкости диоксида кремния, а значения теплопроводностей сопоставимы по порядку величины [171,215].

На рисунке 4.7 представлена полученная температурная динамика НЧ Au/SiO₂ и выполнено ее сравнение с температурной динамикой НЧ Au (рис. 4.3, б). Пунктирными линиями отмечены температура плавления массивного золота (1361 K) и SiO₂ (1983 K), а также критическая температура воды (647 K). Время передачи тепла от электронов к решетке зависит от константы электрон-фононного взаимодействия γ , а скорость оттока тепла от золотого ядра в окружающую среду – от тепловых потерь h . Используя эти величины в качестве подгоночных параметров, можно добиться согласия между профилем теоретических кривых температурной динамики и кривых кинетики нестационарного поглощения. Наилучшее согласие достигается при значениях констант электрон-фононного взаимодействия и тепловых потерь $\gamma_{\text{core/shell}} = 5 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$ и $h_{\text{core/shell}} = 4 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ для НЧ Au/SiO₂ и $\gamma_{\text{НЧ}} = 7 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$ и $h_{\text{НЧ}} = 8 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ для НЧ Au. Константа электрон-фононного взаимодействия связана с временем $\tau_{\text{e-ph}}$, полученным из аппроксимации кинетики восстановления поглощения, выражением $\tau_{\text{e-ph}} = C_e(T)/\gamma$.

Электронная теплоемкость является функцией температуры, которая зависит от интенсивности падающего излучения, что не позволяет получить γ из τ_{e-ph} . Однако, видно, что константа электрон-фононного взаимодействия $\gamma_{core/shell}$ меньше $\gamma_{HЧ}$. Это согласуется с увеличением времени τ_{e-ph} в НЧ Au/SiO₂. Значения констант электрон-фононного взаимодействия близки к полученным в работах [217,218].

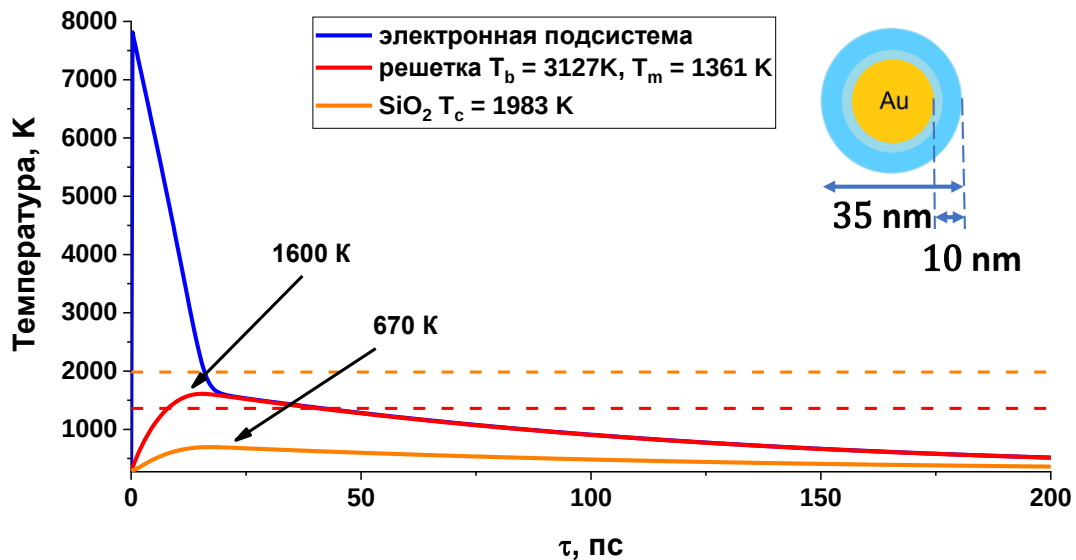


Рисунок 4.7 – Температурная динамика электронов, решетки и окружающей среды НЧ Au/SiO₂ при интенсивности лазерного излучения 75 ГВт·см⁻²

Константа γ обратно пропорциональна времени τ_{e-ph} , как и тепловые потери h обратно пропорциональны времени фонон-фононного взаимодействия τ_{ph-ph} . Выше было показано, что τ_{ph-ph} в случае НЧ Au/SiO₂ больше, чем τ_{ph-ph} в случае НЧ Au, что соответствует большей скорости передачи тепла от решеточной подсистемы в окружающую среду $h_{HЧ} > h_{core/shell}$. Тепловые потери зависят от площади соприкосновения материалов, между которыми происходит теплообмен, их теплоемкости и теплопроводности, разности температур и т.д. Поэтому нет систематических данных относительно их значений. Однако есть отдельные работы, в которых рассматривались тепловые потери НЧ в воде и стекле, значения которых $\sim 10^8$ Вт·м⁻²·К⁻¹ [190], что по порядку величины согласуется со значениями, полученными нами.

Температура электронов золотого ядра в НЧ Au/SiO₂ под действием фемтосекундного лазерного излучения интенсивностью 75 ГВт·см⁻² возрастает до

8000 К. При этом решетка имеет максимальную температуру 1600 К, а оболочка SiO_2 – 670 К. НЧ Au под воздействием излучения интенсивностью $34 \text{ ГВт}\cdot\text{см}^{-2}$ ожидаемо нагреваются слабее, достигая электронной температуры 5500 К, решетки 810 К и температуры воды 440 К.

Критической температурой электронной подсистемы принято считать 7200 К [67], если одновременно с этим температура решетки превышает температуру плавления – возможен кулоновский взрыв, т.е. высвобождение горячих электронов из НЧ, сопровождающегося электростатическим отталкиванием между заряженными атомными остовами. По данным моделирования максимальные значения температур электронной и решеточной подсистем для НЧ Au/ SiO_2 превышают критические значения. Однако температура оболочки SiO_2 670 К значительно ниже температуры плавления 1983 К. Возврат сигнала в экспериментальных спектрах нестационарного поглощения (рис. 4.5) к исходной кривой указывает на стабильность core/shell-системы, а, следовательно, на то, что относительно холодная оболочка может препятствовать кулоновскому взрыву, а также стабилизировать горячее и расплавленное внутри нее металлическое ядро.

Рассчитанная температура чистых НЧ Au ниже температуры золотого ядра в НЧ Au/ SiO_2 , во-первых, из-за меньшей интенсивности падающего излучения. Во-вторых, из-за большей скорости передачи тепла от решеточной подсистемы в окружающую среду $h_{\text{НЧ}} > h_{\text{core/shell}}$. Так, кривая температурной динамики НЧ Au/ SiO_2 имеет более продолжительный спад, нежели кривая НЧ Au, что говорит о более медленном охлаждении НЧ в окружении SiO_2 , чем в воде, что коррелирует с поведением кинетики нестационарного поглощения (рис.4.6). Таким образом, полученные экспериментальные и теоретические данные указывают на то, что диэлектрическая оболочка SiO_2 препятствует дефрагментации золотого ядра и приводит к замедлению релаксационных процессов под действием лазерного излучения.

В поле наносекундных лазерных импульсов защитная роль оболочки проявляется в случае НЧ Au/ SiO_2 и НЧ Ag/ SiO_2 . Однако НСт Au/ SiO_2 разрушаются. Факторами, которые могли на это повлиять, являются

эффективность поглощения K_{abs} и толщина оболочки. На длине волны 532 нм самые высокие K_{abs} имеют растворы НЧ Au/SiO₂ и НСт Au/SiO₂ составляющие соответственно 1.53 и 0.99 (табл. 3.2). Однако, в случае НЧ Au/SiO₂ толщина оболочки 10 нм, а НСт Au/SiO₂ – 5 нм. Вероятно, толщины оболочки 5 нм наностержней золота недостаточно для защиты НЧ от разрушения. Таким образом, самым стабильным коллоидным раствором является НЧ Ag/SiO₂ благодаря низкой эффективности поглощения 0.04 и толщине оболочки 15 нм.

Выводы к главе 4:

1. Методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения проанализирована динамика распада электронных возбуждений в сферических НЧ Au и НСт Au, а также для core/shell НЧ Au/SiO₂ с оболочкой из диоксида кремния. Установлены значения констант электрон-фононного взаимодействия $\gamma_{НСт} = 12 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$, $\gamma_{НЧ} = 7 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$ и $\gamma_{core/shell} = 5 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$, а также значения констант тепловых потерь в окружающую среду $h_{НСт} = 16 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, $h_{НЧ} = 8 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ и $h_{core/shell} = 4 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$. Значения констант зависят от геометрии наночастиц и их окружения.

2. Температура, достигаемая кристаллическими решетками сферических НЧ Au и НСт Au под действием излучения второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) длительностью 10 нс с энергией в импульсе 0.16 мДж, находится вблизи температуры плавления золота (1361 К). Таким образом, наиболее вероятным механизмом лазерно-стимулированного разрушения НЧ Au и НСт Au является их плавление.

3. Наличие оболочки диоксида кремния в core/shell наночастицах золота приводит к замедлению процессов электрон-фононной и фонон-фононной релаксации в наночастицах, что обеспечивает их более эффективный нагрев. Однако относительно холодная оболочка из диоксида кремния препятствует дефрагментации металлического ядра при его плавлении.

ГЛАВА 5. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛЕ 10 нс ИМПУЛЬСОВ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ YAG:Nd³⁺ ЛАЗЕРА (532 нм)

В главе 3 и 4 были рассмотрены механизмы возникновения нелинейно-оптического отклика в коллоидных растворах, содержащих плазмонные НЧ серебра и золота различной формы, и установлено, что начиная с падающей интенсивности $14 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ для НЧ Au и $5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ для НЧ Ag существенный вклад в формирование наблюдаемой в Z-скане картины просветления вносит процесс лазерно-стимулированного изменения размера и формы НЧ. В свою очередь, обнаружено, что причиной формирования характерного для нелинейного поглощения симметричного относительно фокальной плоскости провала в нормализованном пропускании является индуцированное рассеяние лазерного излучения.

Полученные результаты далее были использованы при выяснения влияния плазмонных НЧ на нелинейно-оптические свойства молекул красителей, характерной особенностью которых является высокий выход триплетов и возможность возбуждения $S \rightarrow S^*$ переходов с помощью второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера.

Физические механизмы управления нелинейно-оптическим откликом молекул красителей с помощью плазмон-экситонного взаимодействия интересны как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения, и пока остаются неизученными в полной мере [72-74, 79-82, 84-86]. К тому же, наряду с плазмон-экситонными эффектами на нелинейно-оптический отклик могут влиять вторичные, развивающиеся после декогеренции и распада локализованного плазмона, процессы безызлучательного переноса энергии и фотопереноса носителей заряда в системе НЧ-краситель [219].

В данной главе представлены результаты экспериментального исследования механизмов влияния плазмонных НЧ на нелинейное поглощение и рефракцию

10 нс лазерных импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) органическими молекулами красителей метиленового голубого (MB), индоцианина зеленого (ICG) и розы бенгальской (RB).

5.1 Нелинейное поглощение лазерного излучения растворами красителя метиленового голубого в присутствии core/shell наночастиц золота Au/SiO₂ [206]

Первым используемым красителем для исследования нелинейно-оптических свойств в присутствии плазмонных НЧ был MB. Полоса поглощения катионной формы красителя MB находится в области 500-700 нм (рис. 2.13, б). В этанольном и водном растворе с концентрацией не выше 10^{-4} моль·л⁻¹ молекулы MB существуют в виде мономерной формы и имеют пик поглощения 660 нм. Димеры красителя поглощают в области 600 нм и появляются при концентрациях красителя в растворе выше 10^{-4} моль·л⁻¹. Согласно литературным данным этот краситель имеет расположенное ниже первого возбужденного синглетного состояния 0.3-0.4 эВ триплетное состояние [220,221]. Квантовый выход триплетов составляет 0.52 [221].

На рисунке 5.1 (а) представлены кривые Z-сканирования, записанные для MB, НЧ Au/SiO₂ и MB / НЧ Au/SiO₂ в режиме закрытой апертуры. В Z-скане раствора MB наблюдается симметричный относительно фокальной плоскости линзы ($Z = 0$) провал (рис. 5.1, а, черная кривая) с минимумом $T_{\min} = 0.9$, что свидетельствует о нелинейном поглощении, доминирующим над нелинейной рефракцией. Коллоидный раствор НЧ Au/SiO₂ также демонстрирует уменьшение нормализованного пропускания до значения $T_{\min} = 0.92$ в симметричной кривой (рис. 5.1, а, красная кривая), которое, как было показано в гл. 3., связано с динамическим рассеянием. Также необходимо отметить отсутствие заметного просветления в Z-скане, характерного для разрушения НЧ. Отсутствие асимметрии контура Z-сканов свидетельствует о слабом рефракционном отклике, либо о его отсутствии. Поэтому в дальнейшем эффектами нелинейной рефракции будем пренебрегать. Смеси растворов MB и НЧ Au/SiO₂ в соотношении $7.1 \cdot 10^4$

молекул на одну НЧ демонстрируют значительное увеличение провала в нормализованном пропускании при $Z = 0$ (рис 5.1, а, синяя кривая) до значения $T_{\min} = 0.53$. Важно отметить, что величина провала для смесей больше суммы сигналов от отдельных компонентов. Усиление нелинейного поглощения красителя MB соответствует оптимальному соотношению концентраций молекул красителя к НЧ, равному $[MB]:[НЧ Au/SiO_2] = 7.1 \cdot 10^4$. Провал на кривой Z-сканирования в этом случае достигает максимального значения, что свидетельствует о наиболее эффективном нелинейном поглощении.

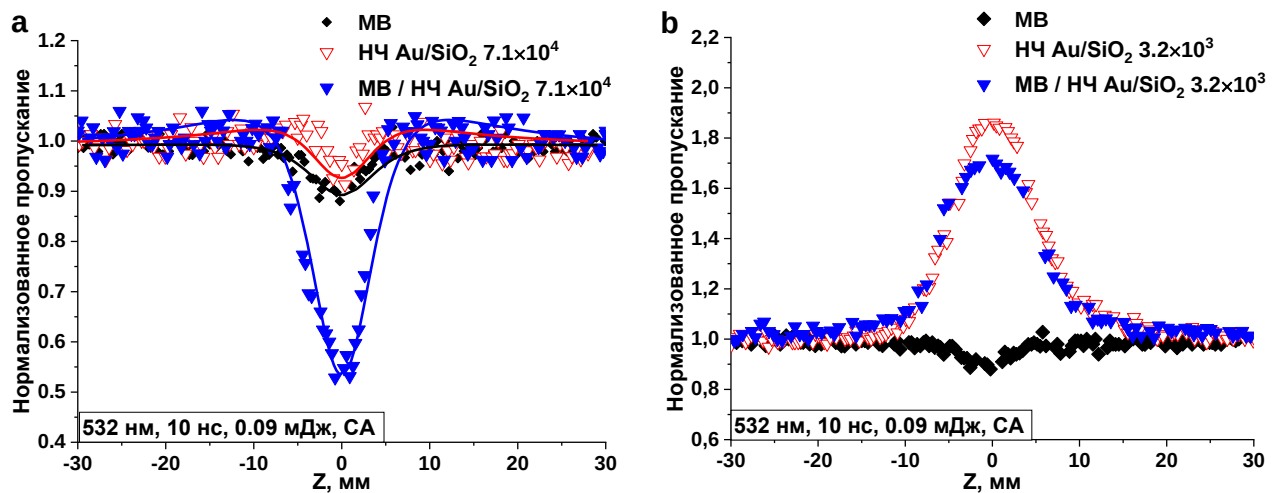


Рисунок 5.1 – Z-сканы исследуемых образцов: MB / НЧ Au/SiO₂ в соотношении $[MB]:[НЧ Au/SiO_2]$ равном $7.1 \cdot 10^4$ (a) и $3.2 \cdot 10^3$ (b)

При увеличении концентрации НЧ Au/SiO₂ в смеси с MB до соотношения $[MB]:[НЧ Au/SiO_2] = 3.2 \cdot 10^3$ в Z-скане наблюдали иную картину – значительное просветление раствора (рис.5.1, b, синяя кривая). Уровень просветления смеси MB / НЧ Au/SiO₂ близок к уровню просветления раствора НЧ Au/SiO₂ с аналогичной концентрацией (рис.5.1, b, красная кривая). Однако столь существенные изменения Z-сканов сопровождаются кардинальной трансформацией спектра экстинкции света смеси MB и НЧ Au/SiO₂, указывающей на трансформацию мономеров красителя MB в иную форму, для которой RSA не характерна, например MB⁰ [222].

Исследования нелинейно-оптического отклика смеси MB / НЧ Au/SiO₂ проводились при закрытой апертуре для одновременного контроля абсорбционных и рефракционных свойств (рис. 5.1). Отклики для растворов

красителя MB в присутствии НЧ Au/SiO₂ в геометрии с открытой ОА и закрытой СА апертурой были идентичны.

Аппроксимация Z-сканов выражением (2.16) (рис. 5.1, а, сплошные кривые) позволила определить коэффициенты нелинейного поглощения: $\beta_{MB} = 0.90 \cdot 10^{-8}$ см/Вт и $\beta_{MB/Au/SiO_2} = 2.05 \cdot 10^{-8}$ см/Вт. Таким образом, наблюдается увеличение коэффициента нелинейного поглощения красителя MB в присутствии НЧ Au/SiO₂ более чем в 2 раза.

Форма кривой зависимости коэффициента нелинейного поглощения от интенсивности падающего излучения, представленная на рисунке 5.2 (а), для смесей молекул MB и НЧ Au/SiO₂ характерна для RSA. Она представляет собой резко возрастающее на минимальных значениях мощности изменение поглощения $\Delta\alpha$, а затем выходящее на уровень $\Delta\alpha = 0.25$, который не изменяется по мере роста падающей мощности. Таким образом, нелинейное поглощение для смесей молекул MB и НЧ Au/SiO₂ также как в молекулах MB, наблюдается в результате RSA. Нелинейно-оптический отклик MB на длине волны 532 нм реализуется через триплетное состояние, участвующее в обратном насыщенном поглощении (RSA) [83,222].

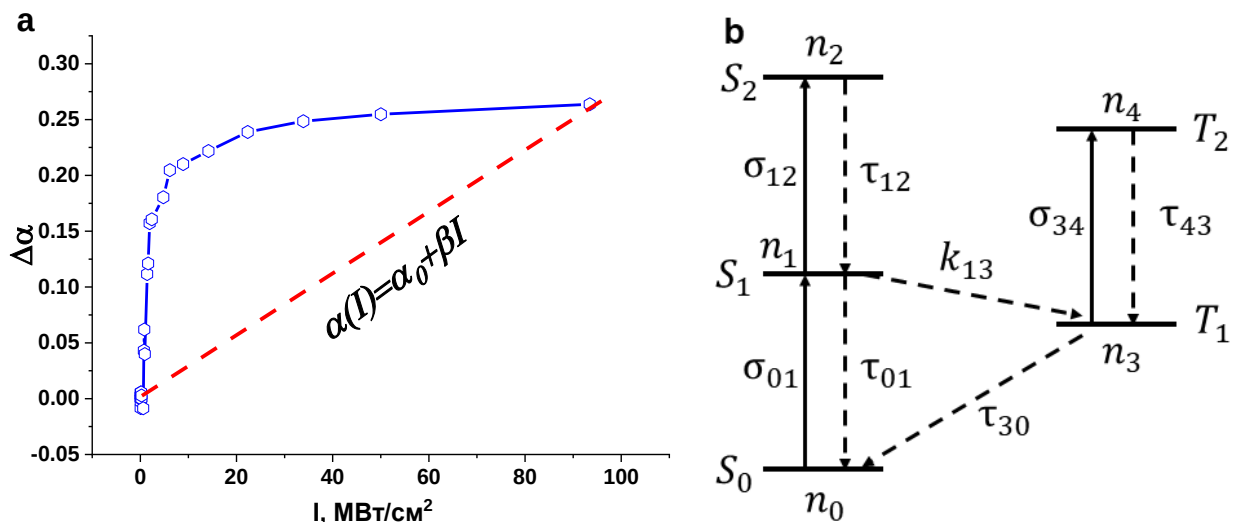


Рисунок 5.2 – Зависимость показателя поглощения смесей MB и НЧ Au/SiO₂ от интенсивности зондирующего излучения (а) и пятиуровневая схема переходов в молекуле красителя MB (b)

Итак, увеличение нелинейного поглощения молекул МВ в присутствии плазмонных НЧ Au/SiO₂ может быть обусловлено несколькими эффектами. Во-первых, между компонентами смеси возможен перенос электронного возбуждения. Во-вторых, вероятно плазмон-экситонное взаимодействие, проявляющееся, например, как эффект Парселла, в изменении вероятностей переходов (эффективных сечений поглощения) в молекулах красителей. Наличие диэлектрической оболочки SiO₂ толщиной до 10 нм на НЧ Au блокирует процессы переноса заряда между ними и молекулами красителя МВ, которые могут приводить к изменению рефракционного отклика. Положительно заряженная молекула МВ может размещаться на интерфейсе SiO₂, который в водном растворе имеет отрицательный заряд, за счет кулоновского взаимодействия. В свою очередь, безызлучательная передача энергии от НЧ Au/SiO₂ к молекулам МВ возможна. Однако в смеси отсутствует заметное перекрытие спектров люминесценции МВ и экстинкции света НЧ Au/SiO₂ (рис. 5.3). Возбуждение молекул МВ за счет передачи энергии от НЧ Au/SiO₂ в условиях эксперимента также неэффективно, так как для длины волны 532 нм поглощение МВ превышает экстинкцию НЧ Au/SiO₂ (рис. 5.3, а).

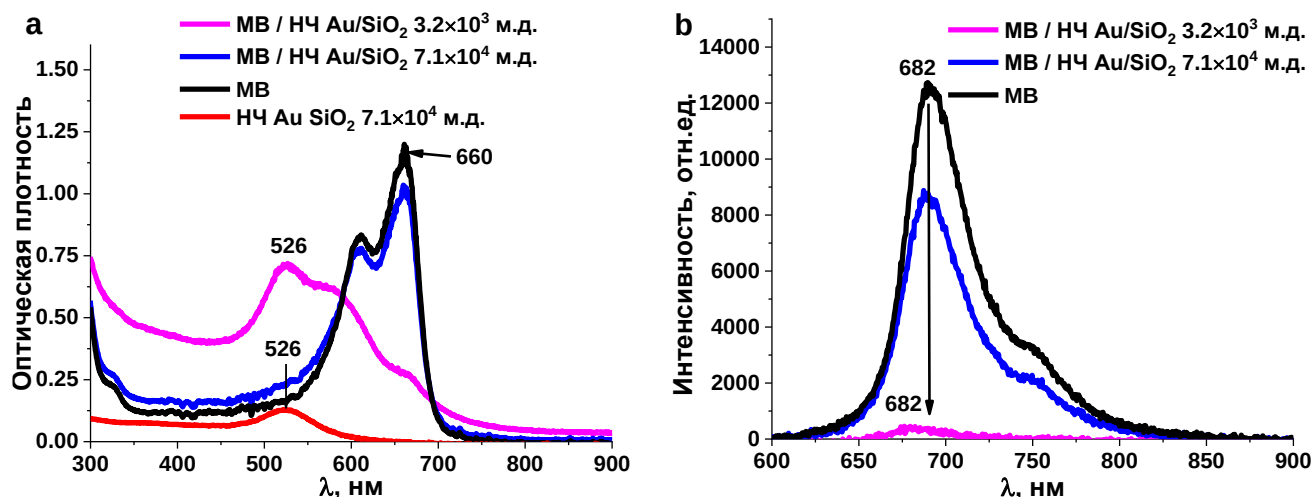


Рисунок 5.3 – Спектры экстинкции света (а) и люминесценции (б) исследуемых образцов МВ и МВ / НЧ Au/SiO₂

Кратко рассмотрим кинетику основных фотопроцессов в таком случае. Для детализации элементарных фотопроцессов в молекулах красителей,

определяющих RSA с участием триплетных уровней, используют 5-ти уровневую схему (рис. 5.2, b). Система балансных уравнений будет иметь вид:

$$\begin{cases} \dot{n}_0 = -n_0\sigma_{01}I + n_1/\tau_{01} + n_3/\tau_{31} \\ \dot{n}_1 = n_0\sigma_{01}I - n_1/\tau_{01} - n_1k_{13} \\ \dot{n}_3 = n_1k_{13} - n_3/\tau_{31} - n_3\sigma_{34}I + n_4/\tau_{43}, \\ \dot{n}_4 = n_3\sigma_{34}I - n_4/\tau_{43} \\ n_0 + n_1 + n_3 + n_4 = N \end{cases} \quad (5.1)$$

где σ – эффективное сечение поглощения излучения для соответствующих переходов, τ – время жизни возбуждённого состояния, I – интенсивность (квант·см⁻²·с⁻¹), k – константа скорости синглет-триплетной конверсии, n – концентрация молекул в растворе.

Нелинейное поглощение, в пренебрежении вынужденными переходами, будет определяться заселенностью триплетного уровня 3, что, в свою очередь, зависит от скорости дезактивации состояния 1, скорости синглет-триплетной конверсии, релаксации триплетного уровня 3 и отношения величин эффективных сечений поглощения σ_{34}/σ_{01} :

$$\alpha(I) = n_0(I) \cdot \sigma_{01} + n_3(I) \cdot \sigma_{34}, \quad (5.2)$$

где n_0 – концентрация молекул в основном состоянии, n_3 – в триплетном невозбуждённом, σ_{01} и σ_{34} – эффективные сечения поглощения излучения при переходах между уровнями $0 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 4$. При увеличении интенсивности излучения происходит изменение заселённости состояний по сложному закону: n_0 – уменьшается, а n_3 – растёт. В таблице 5.1 приведены значения используемых констант. Таким образом, увеличение эффективности нелинейного поглощения МВ в присутствии НЧ Au/SiO₂ может определяться изменением любой из этих констант. Для установления основной причины роста эффективности нелинейного поглощения обратимся к спектрально-люминесцентным данным.

На рисунке 5.3а представлены спектры экстинкции света НЧ Au/SiO₂, поглощения красителя МВ и смесей МВ / НЧ Au/SiO₂. Наиболее длинноволновый максимум в спектре поглощения красителя МВ (рис.5.3, а, черная кривая) наблюдается для катион-радикала (мономерная форма) МВ при $\lambda_{\max} = 660$ нм

($\epsilon = 95000$ л/(моль·см), отнесенный к $S_0 \rightarrow S_1^*$ переходам. В спектре поглощения также присутствует коротковолновая особенность при $\lambda_{\text{shoulder}} = 610$ нм, связанная предположительно с типами электронных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ [223,224] или $n \rightarrow \pi^*$ [225].

Таблица 5.1. Константы переходов в пятиуровневой схеме MB

σ_{01} на 660 нм, см ²	σ_{01} на 532 нм, см ²	τ_{10} , с	Φ_T	k_{ST} , с ⁻¹	τ_{31} , с	τ_{43} , с
$1.33 \cdot 10^{-15}$	$8.5 \cdot 10^{-18}$	$3.45 \cdot 10^{-10}$	0.52	$1.58 \cdot 10^9$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$\sim 10^{-11}$
[224]	[221]	[226]	[221]	[222]	[83]	[83]

В смеси MB / НЧ Au/SiO₂ при соотношении концентраций [MB]:[НЧ Au/SiO₂] = $7.1 \cdot 10^4$ форма полосы поглощения не меняется (рис.5.3, а, синяя кривая). При этом обнаруживается тушение его флуоресценции в пике 682 нм (рис.5.3, b, синяя кривая). Форма спектров поглощения и люминесценции позволяет заключить, что краситель в смеси присутствует в мономерной форме при данной концентрации. Однако, как уже отмечалось, увеличение концентрации НЧ до [MB]:[НЧ Au/SiO₂] = $3.2 \cdot 10^3$ приводит к значительным изменениям в спектре поглощения молекул MB. Полоса поглощения при 660 нм, соответствующая мономерам, заметно уменьшается. При этом в области 590-610 нм возрастает оптическая плотность (рис.5.3, а, фиолетовая кривая). В этой области вероятно возникновение различных форм красителя MB: MB⁰ (605 нм), MBОН• (540-580 нм) [222,227], которые, как правило, не люминесцируют. Таким образом, смесь в концентрации [MB]:[НЧ Au/SiO₂] = $7.1 \cdot 10^4$ является оптимальной для наблюдения нелинейно-оптического отклика.

На рисунке 5.4 представлены кривые затухания люминесценции раствора MB и MB / НЧ Au/SiO₂ в указанной концентрации. Идентичность кривых демонстрирует неизменность времени жизни состояния 1 в присутствии НЧ Au/SiO₂. Поскольку время жизни состояния 1 определяется распадом по двум каналам, описываемых константами $1/\tau_{10}$ и k_{13} , то можно заключить, что эти константы также не изменяются при добавлении в раствор MB металлических

НЧ. Таким образом, изменение эффективности RSA определяется изменением сечения поглощения σ_{34} .

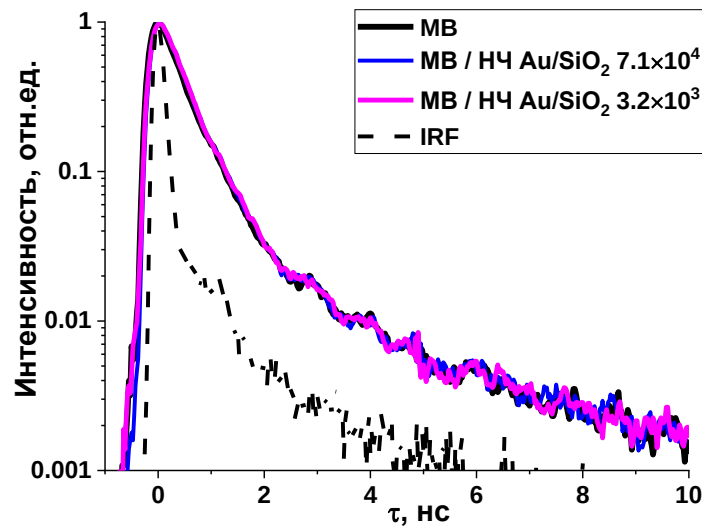


Рисунок 5.4 – Кинетика затухания люминесценции исследуемых образцов

Это предположение подтверждается данными, полученными методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения с длиной волны возбуждения 400 нм (рис.5.5). В спектрах наведенного поглощения красителя MB и MB в присутствии НЧ Au/SiO₂ наблюдается полоса просветления с пиком при 665 нм. Кроме того, формируется полоса наведенного поглощения в области длин волн выше 500 нм. Полоса просветления при 665 нм совпадает с полосой поглощения мономеров MB⁺ [227]. Она определяется опустошением основного состояния красителя. Сигнал просветления формируется в течение длительности импульса (~230 фс), а поглощение в течение 200 пс практически не восстанавливается, что свидетельствует о долгоживущем возбужденном состоянии MB⁺. При этом постепенно появляется широкая полоса наведенного поглощения в области от 500 до 1000 нм, обусловленная триплет-триплетным поглощением [227]. Она соответствует переходу $p_3 \rightarrow p_4$ на схеме, приведенной на рисунке 5.2, б. Обратим внимание на то, что скорость нарастания сигнала наведенного поглощения (врезка, рис. 5.5) одинакова для обоих образцов, что свидетельствует об идентичности константы скорости интерспиновой конверсии для чистого раствора MB и смеси с НЧ Au/SiO₂.

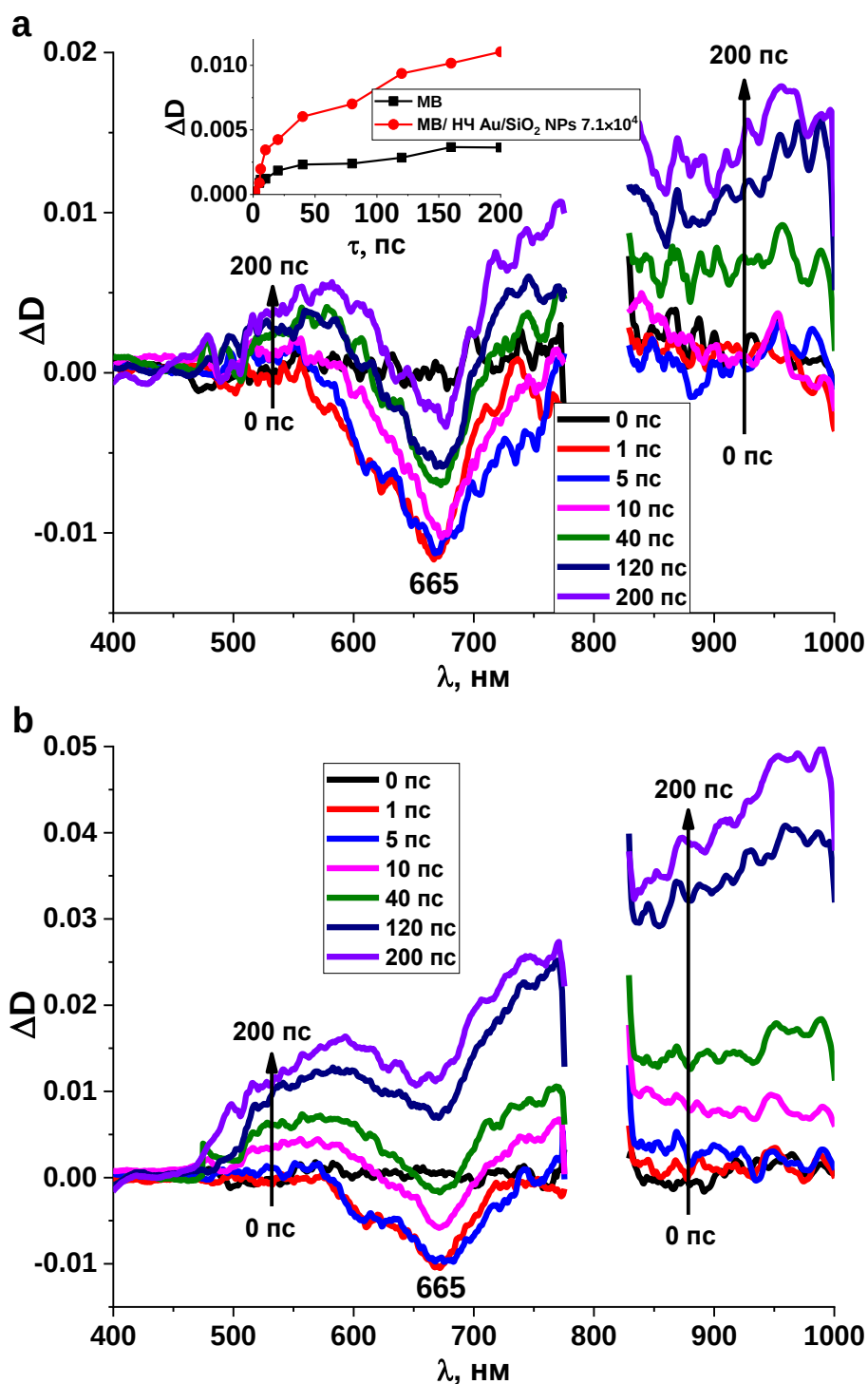


Рисунок 5.5 – Спектры наведенного поглощения раствора MB (a) и смеси MB / H₄Au/SiO₂ в соотношении [MB]:[H₄Au/SiO₂] = $7.1 \cdot 10^4$ (b). На врезке представлена динамика на длине волны 532 нм

К тому же амплитуда сигнала наведенного поглощения для смеси на длине волны 532 нм в 2.5 раза больше, чем для чистого раствора MB. Это является аргументом в пользу увеличения сечения триплет-триплетного поглощения MB при ассоциации с H₄Au/SiO₂. Оценим численно рост эффективного сечения

поглощения триплетным состоянием МВ в присутствии НЧ Au/SiO₂. Для этого воспользуемся следующими данными. Из спектра поглощения с учётом концентрации для чистого раствора МВ сечение σ_{01} для длины волны 532 нм равно $8.5 \cdot 10^{-18}$ см². Время жизни в синглетном состоянии 1 возьмем равным $\tau_1 = 345$ пс, согласно данным [83]. Исследование кинетики затухания люминесценции (рис. 5.4) дает аналогичную величину $\tau_1 = 360$ пс. Время жизни триплетного состояния $\tau_3 = 3 \cdot 10^{-6}$ с и $\tau_4 = 10^{-11}$ с время жизни во втором триплетном состоянии [83]. В таком случае нормализованное пропускание при максимальной интенсивности (образец помещён в точку $z = 0$) будет определяться средним по времени значением, т.е.

$$T_{z=0} = \frac{\frac{1}{t_{\text{имп}}} \int_0^{t_{\text{имп}}} 10^{-(n_0(t)\sigma_{01} + n_3(t)\sigma_{34}) \cdot l} dt}{\frac{1}{t_{\text{имп}}} \int_0^{t_{\text{имп}}} 10^{-(n_0(t=0)\sigma_{01}) \cdot l} dt}, \quad (5.3)$$

где знаменатель описывает уровень линейного пропускания при низкой интенсивности излучения, когда все молекулы находятся в основном состоянии 0; $t_{\text{имп}}$ – время лазерного импульса, равное 10 нс; l – толщина кюветы. Численное решение системы уравнений баланса (5.1) для случая линейного поглощения дало хорошее согласие с экспериментально измеренным уровнем линейного пропускания. В таком случае, подгоночным параметром в выражении (5.3) являлось эффективное сечение триплетного поглощения на длине волны 532 нм – σ_{34} . Его величина оказалась равной $2.9 \cdot 10^{-17}$ см² и $6.6 \cdot 10^{-17}$ см² для чистого раствора МВ и для смеси с НЧ, соответственно. Видно, что эффективное сечение триплет-триплетного перехода в присутствии НЧ Au/SiO₂ возросло более чем в 2 раза. Таким образом, обнаруженный эффект роста нелинейного поглощения в растворах МВ в присутствии НЧ Au/SiO₂ может быть обусловлен возрастающим, более чем в 2 раза сечением триплет-триплетного поглощения.

Этот вывод важен, поскольку он уточняет результаты ряда работ, посвященных анализу триплет-триплетного нестационарного поглощения молекул различных красителей, в том числе МВ, в присутствии плазмонных НЧ [228-230]. В этих исследованиях наблюдалось увеличение триплет-триплетного поглощения. При этом основное внимание уделялось увеличению константы

межспиновой конверсии. Однако для таких красителей, как роза бенгальская (RB), азур и тионин, выход триплетов изначально существенно выше 0.5. В свою очередь, увеличение эффективности триплет-триплетного поглощения в этом случае не может быть более чем в два раза. Поэтому описанное выше увеличение триплет-триплетного поглощения MB в присутствии плазмонных НЧ Au/SiO₂ свидетельствует о проявлении эффекта Парселла в триплет-триплетных переходах молекулы метиленового голубого при плазмон-экситонном взаимодействии.

5.2 Нелинейно-оптические свойства красителя индоцианина зелёного в присутствии золотых наностержней Au/SiO₂

Рассмотрим закономерности трансформации нелинейно-оптического отклика цианинового красителя индоцианина зеленого (ICG) в присутствии НСт Au. Характерной особенностью этого красителя является более низкий, чем у MB, квантовый выход триплетов 0.16 [231]. Вместе с тем краситель ICG также, как и MB демонстрирует RSA в нелинейно-оптическом отклике [232].

В Z-сканах, записанных в режиме ОА, для исследуемых образцов водного раствора ICG в различных концентрациях наблюдали симметричный относительно фокальной плоскости линзы ($Z = 0$) провал, который свидетельствует о сильном обратном насыщенном поглощении (RSA) (рис. 5.6, а). Величина нелинейного показателя поглощения β составляет $9.00 \cdot 10^{-10}$ см/Вт. Возникновение нелинейно-оптического отклика растворов красителя ICG может быть объяснено в рамках 5-ти уровневой схемы, аналогично MB (рис. 5.2, b). При этом RSA в красителе ICG может возникать при двухквантовых переходах с участием как второго возбужденного синглетного состояния (n_2), так и триплетного состояния (n_3) (рис. 5.2, b) [232]. В каждом из этих случаев реализация RSA вероятна вследствие сильной отстройки длины волны зондирующего излучения от максимума в спектре поглощения. Другими словами, в этом случае сечение перехода σ_{12} на длине волны 532 нм оказывается более, чем

в 10 раз меньше его пикового значения. С ростом концентрации водного раствора красителя величина провала в Z-скане увеличивается (рис. 5.6, а).

Для растворов ICG, содержащих J-агрегаты в схеме с СА наблюдается незначительный провал, который несимметричен относительно $Z = 0$ (рис. 5.7, б, красная кривая), свидетельствующий о наличии нелинейного поглощения. Асимметрию в контур вносит нелинейная рефракция отрицательного знака (рис. 5.6, б, черная кривая). Величины нелинейного показателя поглощения β и преломления γ , полученные аппроксимацией Z-сканов уравнением (2.16) для J-агрегатов составляли $8.5 \cdot 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $(-1.5) \cdot 10^{-14} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$, соответственно.

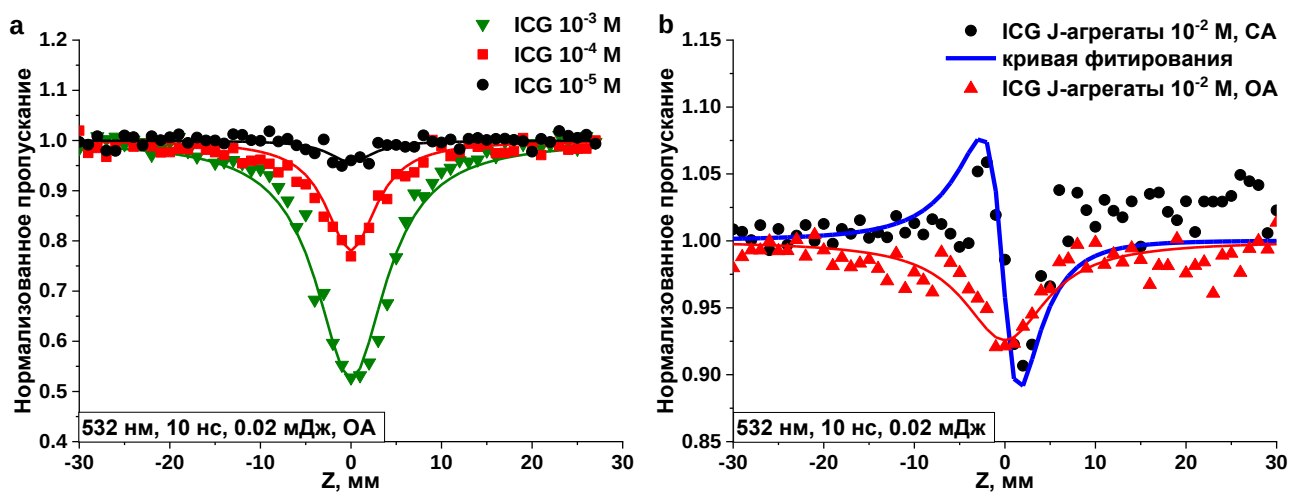


Рисунок 5.6 – Z-сканы водных растворов ICG в различных концентрациях (а); Z-сканы водного раствора ICG, содержащего J-агрегаты в схемах с ОА и СА (б)

Нелинейно-оптический отклик дают различные формы ICG: мономерная, димерная и J-агрегаты, формирование которых контролировали по спектрам оптического поглощения (рис. 5.7, а). Спектр поглощения водного раствора красителя в концентрации 10^{-5} моль/л и этанольных растворов с различными концентрациями представляет собой кривую с максимумом в области 780 нм, который соответствует поглощению мономерами ICG, и особенностью в области 700 нм, которая соответствует колебательной структуре соответствующего $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода (рис. 5.7, а, черная кривая). Рост концентрации красителя в водном растворе до 10^{-3} моль/л приводит к появлению полосы поглощения с пиком 700 нм и падению оптической плотности в полосе мономеров (рис. 5.7, а, красная

кривая). При этом в спектре люминесценции наблюдалось падение интенсивности свечения в полосе мономеров с пиком 810 нм, за счет формирования не люминесцирующих димеров (рис. 5.7, б, черная и красная кривая). В спектрах поглощения водных растворов, содержащих высокоупорядоченные J-агрегаты [233], появляется узкий интенсивный максимум в области 890 нм, а в спектрах люминесценции – особенность на длине волны 905 нм (рис. 5.7, а, б, синяя кривая).

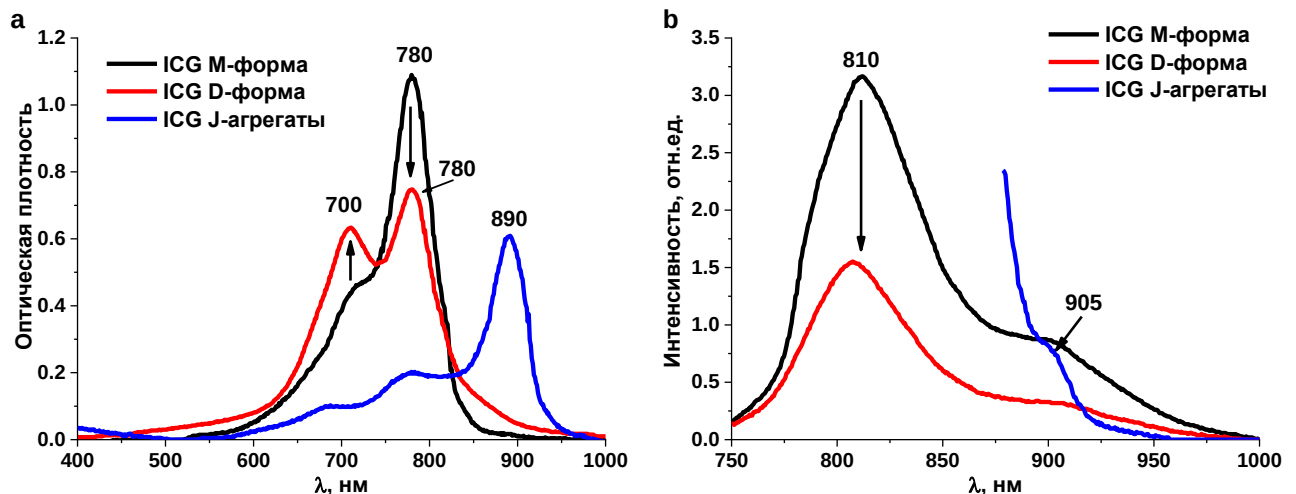


Рисунок 5.7 – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) красителя ICG в формах: мономерной (М), димерной (D) и J-агрегатов

Далее рассмотрим нелинейно-оптический отклик красителя ICG в присутствии плазмонных НСт Au/SiO₂. На рисунке 5.8 представлены кривые Z-сканирования, записанные в режимах с ОА и СА под действием второй гармоники (532 нм) 10 нс импульсов YAG:Nd³⁺ лазера, для этанольного раствора красителя ICG, НСт Au/SiO₂ и их смеси ICG / НСт Au/SiO₂. Для красителя ICG в концентрации (10⁻⁵ М) при энергии зондирующих импульсов 0.16 мДж в Z-скане с ОА наблюдается симметричный относительно фокальной плоскости линзы ($Z = 0$) провал ($T_{\min}=0.90$), свидетельствующей о нелинейном поглощении (рис. 5.8, а, черная кривая). Механизмом, обеспечивающим формирование наблюдаемой нелинейности, является обратное насыщенное поглощение (RSA) с участием триплетного состояния красителя [232].

При смешивании раствора красителя с НСт Au/SiO₂ наблюдается увеличение глубины провала в нормализованном пропускании до $T_{\min} = 0.55$ (рис.

5.8, а, синяя кривая). Важно отметить, как и в случае с красителем MB, величина провала для смеси ICG / НСт Au/SiO₂ больше суммы сигналов от отдельных компонентов. При этом для самих НСт Au/SiO₂ кривая Z-скана представляет собой прямую линию при $T = 1$, что свидетельствует об отсутствии вклада нелинейно-оптического отклика НСт Au/SiO₂ в общую кривую Z-скана.

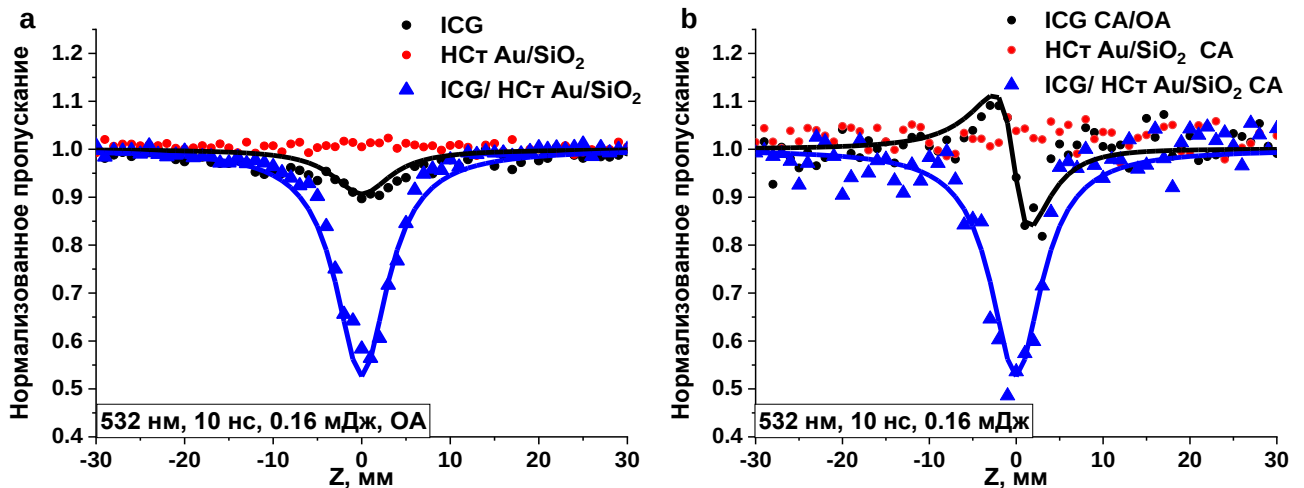


Рисунок 5.8 – Z-сканы исследуемых образцов: этанольного раствора ICG, коллоидного раствора НСт Au/SiO₂ и их смеси ICG / НСт Au/SiO₂ в геометрии с СА (а) и ОА (b)

Были определены коэффициенты нелинейного поглощения $\beta_{\text{ICG}} = 9.00 \cdot 10^{-10}$ см/Вт и $\beta_{\text{ICG/Au/SiO}_2} = 6.00 \cdot 10^{-9}$ см/Вт (табл.5.2) аппроксимацией Z-сканов (рис. 5.8, сплошная кривая) выражением (2.16). В таблице 5.2 приведены полученные значения коэффициентов нелинейной рефракции и нелинейного поглощения растворов ICG и смеси ICG / НСт Au/SiO₂. Таким образом, наблюдается усиление коэффициента нелинейного поглощения красителя ICG с увеличением β более чем в 6 раз.

Таблица 5.2. Экспериментальные значения коэффициентов нелинейной рефракции (γ) и нелинейного поглощения (β) растворов ICG и смеси ICG / НСт Au/SiO₂

№ п/п	Образец	Коэффициент нелинейного поглощения β , см/Вт	Коэффициент нелинейной рефракции γ , см ² /Вт
1	ICG водный раствор	$9 \cdot 10^{-10}$	-
2	ICG J-агрегаты	$8.5 \cdot 10^{-9}$	$-2 \cdot 10^{-13}$
3	ICG этанольный раствор	$9 \cdot 10^{-10}$	$-1.5 \cdot 10^{-14}$
4	ICG/ НСт Au/SiO ₂	$6 \cdot 10^{-9}$	-

При смешивании этанольного раствора ICG с раствором НСт Au, плазмонный пик которых расположен в области 840 нм (рис. 5.9, а, красная кривая), происходит незначительное уменьшение оптической плотности в пике поглощения красителя и ее увеличение на длине зондирующего излучения 532 нм, а также в длинноволновой области 850-1000 нм (рис. 5.9, а, желтая кривая). Наблюдается аналогичное поведение спектров поглощения смеси ICG / НСт Au/SiO₂ (рис. 5.9, а, зеленая кривая). Однако, смещенный в длинноволновую сторону максимум экстинкции света НСт Au/SiO₂ с длиной волны 900 нм из-за наличия диэлектрической оболочки SiO₂ приводит к большему росту оптической плотности в длинноволновой области 850-1000 нм, чем в случае смеси ICG / НСт Au (рис. 5.9, а, зеленая кривая). Вместе с тем наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции в смеси ICG / НСт Au большее, чем ICG / НСт Au/SiO₂ (рис. 5.9, b, красная и зеленая кривая). Молекулы СТАВ являются не только координаторами роста наностержней, но и обладают свойством образования положительно заряженных мицелл, что может влиять как на спектрально-люминесцентные, так и на нелинейно-оптические свойства красителя ICG.

Спектры поглощения водного раствора красителя ICG существенно трансформируются при введении раствора СТАВ (рис. 5.9, c). При соотношении $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{СТАВ}} = 10^2$ м.д. в растворе спектр поглощения имеет два максимума при 715 нм и 800 нм (рис. 5.9, c, кривая 2) и сдвинут в длинноволновую область по сравнению с максимумом в водном растворе ICG (780 нм), а пик при 710 нм принадлежит поглощению света димерной формой красителя ICG. Кроме того, заметно значительное перераспределение интенсивности в спектре поглощения (рис. 5.9, c, кривая 2). Наблюдаемые изменения свидетельствуют о взаимодействии молекул ICG с плазмонными НСт Au. При концентрации СТАВ равной $2 \cdot 10^2$ м.д, когда на одну молекулу СТАВ приходится около 100 молекул ICG, уменьшается доля молекул в мономерной форме, что проявляется также в уменьшении интенсивности люминесценции (рис. 5.9, d, кривая 2').

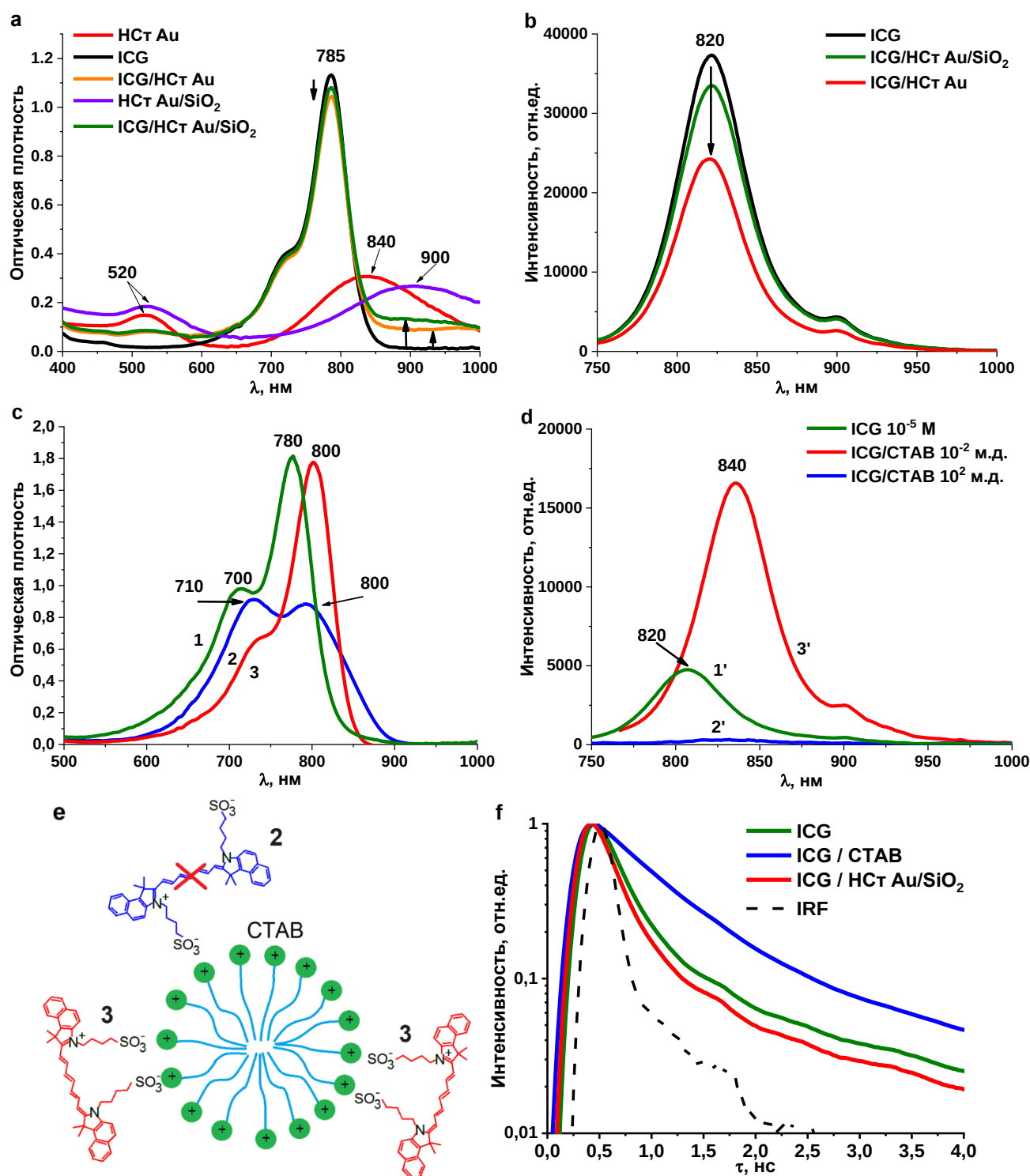


Рисунок 5.9 – Спектры поглощения и экстинкции света (a) и люминесценции (b) этанольного раствора ICG, смесей ICG / HCT Au и ICG / HCT Au/SiO₂ в соотношении $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{HCT}} = 1 \cdot 10^5$ м.д. Спектры поглощения (c) и люминесценции (d) исследуемых образцов: 1,1' – ICG в водном растворе (10^{-5} М); 2,2' – ICG/CTAB в соотношении $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{CTAB}} = 10^2$ м.д.; 3,3' – ICG/CTAB в соотношении $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{CTAB}} = 2 \cdot 10^{-2}$ м.д. Схема координации молекул ICG в присутствии CTAB (e). Кинетика затухания люминесценции ICG/CTAB в соотношении $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{CTAB}} = 2 \cdot 10^{-2}$ м.д. (f)

Максимум спектра люминесценции мономера ICG при взаимодействии с СТАВ-мицеллами также, как и пик поглощения, сдвигается в длинноволновую область по сравнению с водным раствором к 840 нм (рис. 5.9, d, кривая 2'). С повышением концентрации молекул СТАВ в растворе спектр поглощения ICG снова имеет максимальную оптическую плотность в области поглощения мономера красителя (800 нм), а интенсивность свечения увеличивается в 4 раза относительно исходного раствора ICG (рис. 5.9, d, кривые 3 и 3'). Длинноволновые сдвиги в спектрах поглощения и люминесценции, по-видимому, обусловлены взаимодействием катионных СТАВ-мицелл с отрицательно заряженными хромофорными группами ICG (рис. 5.9, e). В результате адсорбции ICG на поверхности НСт Au происходит жесткое закрепление структуры красителя за счет электростатического взаимодействия отрицательных сульфогрупп SO^{3-} красителя с положительно заряженным катионом СТАВ, в случае концентрации $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{СТАВ}} = 2 \cdot 10^{-2}$ м.д, когда каждая молекула ICG находит молекулу СТАВ. Такое взаимодействие приводит к уменьшению числа каналов безызлучательного распада возбуждений красителя при его взаимодействии с СТАВ-мицеллами. Уменьшение эффективности безызлучательных каналов подтверждают данные кинетики затухания люминесценции в полосе мономера (рис. 5.8, f). Аппроксимация данных кривых затухания суммой двух экспонент позволило определить времена затухания люминесценции ICG и смеси ICG/ СТАВ, которые составили 0.18 нс и 0.56 нс, соответственно. Таким образом, замедление кинетики затухания люминесценции и увеличение интенсивности люминесценции в смеси ICG/ СТАВ также свидетельствует в пользу блокировки стерических трансформаций полиметиновой цепи ICG, за счет взаимодействия с молекулами СТАВ. Ограничить данное взаимодействие можно заменой водного растворителя на этанол. Во-первых, этанол препятствует формированию мицелл СТАВ, связываясь с гидрофобным концом молекулы [234]. Во-вторых, ICG менее подвержен димеризации в этаноле [233], что дает возможность наблюдать изменения нелинейно-оптических свойств мономерной формы красителя в присутствии НСт Au/SiO₂. Кроме того оболочка SiO₂ толщиной до 20 нм на НСт

Au блокирует процессы переноса заряда между ними и молекулами красителя ICG, которые могут приводить к изменению рефракционного отклика. Смесь растворов ICG / НСт Au/SiO₂ была получена при соотношении $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{НСт}} = 1 \cdot 10^5$ м.д. Используемые концентрационные соотношения являются наиболее оптимальными для наблюдения нелинейно-оптического отклика, так как дальнейшее увеличение концентрации НСт в растворе приводит к проявлению динамического рассеяния в Z-сканах, характерного для НСт Au/SiO₂ при высоких концентрациях в растворе, и сильно усложняет картину Z-сканов.

Кривые затухания люминесценции раствора ICG и ICG / НСт Au/SiO₂, представленные на рисунке 5.9 f, не отличаются между собой. Время жизни синглетного состояния составляет соответственно $\tau_1 = 360$ пс. Поскольку время жизни состояния 1 определяется распадом по двум каналам, описываемых константами $1/\tau_{10}$ и k_{13} , согласно схеме (рис. 5.2, b), то можно заключить, что эти константы не изменяются при добавлении в раствор ICG плазмонных НСт Au/SiO₂. Таким образом, изменение эффективности RSA может определяться как при синглет-синглетных, так и при триплет-триплетных переходах, аналогично ситуации с красителем MB.

5.3 Нелинейная рефракция красителя розы бенгальской в присутствии треугольных нанопризм Ag

В данном параграфе рассмотрим поведение нелинейно-оптического отклика ассоциатов RB в присутствии НТ Ag. Z-сканы для этанольных растворов RB представлены на рисунке 5.10 а. При малых концентрациях (10^{-5} М), когда в растворе преобладают мономерные красители, наблюдали незначительное просветление в Z-сканах с ОА для широкого диапазона энергий лазерного импульса (от 0.005 мДж до 0.32 мДж). С повышением концентрации до 10^{-4} М уровень нормализованного пропускания в области $Z = 0$ существенно возрастал для всего диапазона энергий. В то же время кривые Z-сканирования в геометрии с закрытой апертурой (СА) при энергии больше 0.02 мДж несимметричны относительно $Z = 0$. Так, на рисунке 5.10 а при энергии 0.32 мДж наблюдается

асимметрия контура кривой на фоне просветления, что соответствует отрицательной нелинейной рефракции, конкурирующей с насыщением поглощения. Z-сканы исследуемых образцов НТ Ag при энергии импульса 0.005 мДж представляли собой кривую, находящуюся на уровне $T \sim 1$ (рис. 5.10, б). Это говорит о том, что НТ Ag в условиях эксперимента не проявляют собственного нелинейно-оптического отклика.

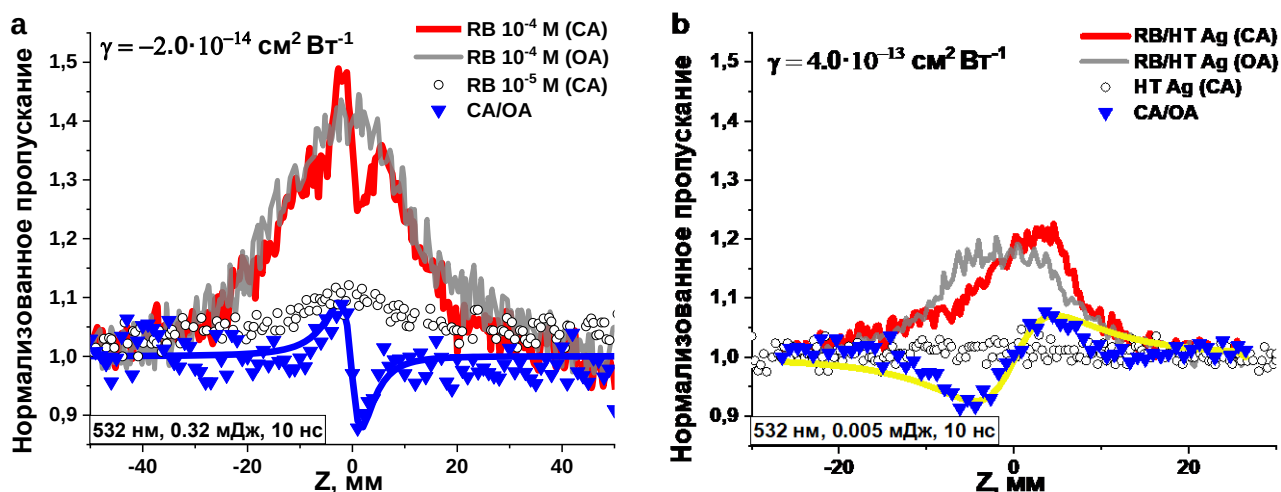


Рисунок 5.10 – Z-сканы этанольного раствора RB (a) и смеси RB /НТ Ag (b)

Наличие в системе НТ Ag с экстинкцией, перекрывающейся с областью поглощения красителя RB (рис. 5.11 б), приводит к существенному изменению нелинейно-оптических свойств красителя. При использовании схемы с закрытой апертурой для ассоциатов RB / НТ Ag при энергии в импульсе 0.005 мДж Z-сканы представляли собой несимметричную кривую, форма которой обусловлена положительной нелинейной рефракцией (самофокусировка). Аппроксимацией экспериментальных кривых Z-сканирования с помощью выражения (2.16) были получены значения коэффициентов нелинейной рефракции $\gamma_{\text{RB}} = -2.0 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$ и $\gamma_{\text{RB/НТ Ag}} = 4.0 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{Вт}$. Таким образом, коэффициент нелинейной рефракции красителя RB в присутствии НЧ Ag меняет знак и увеличивается по модулю в 20 раз.

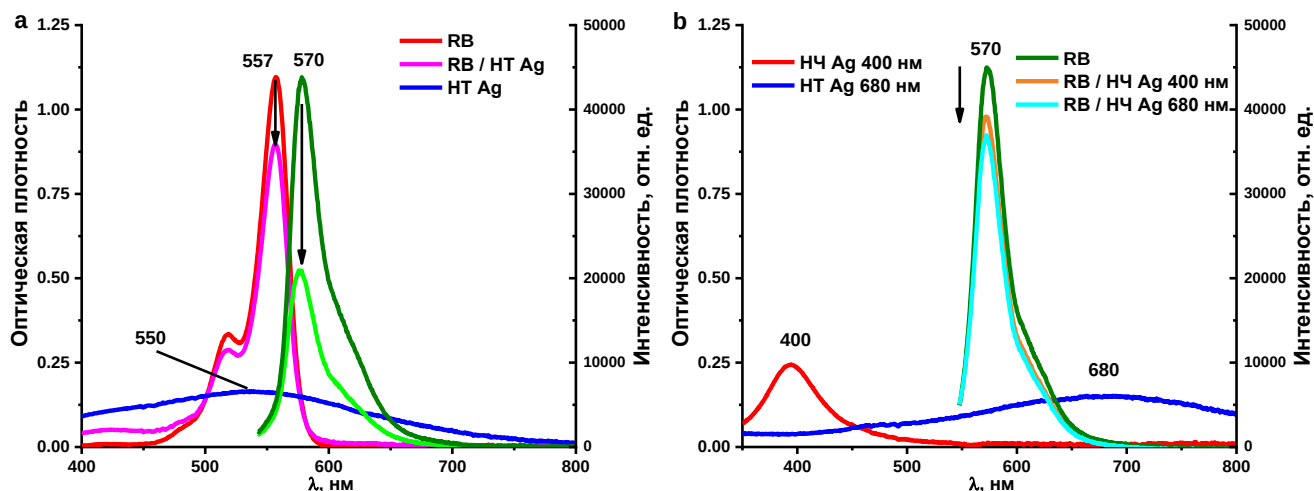


Рисунок 5.11 – Спектры экстинкции света HT Ag и люминесценции RB со значительным (а) и слабым (б) перекрытием полос

Для установления основной причины трансформации нелинейно-оптических свойств RB в присутствии HT Ag обратимся к спектрально-люминесцентным данным. На рисунке 5.11, а представлены спектры экстинкции света HT Ag с пиком на длине волны 550 нм. Такое положение плазмонного резонанса обеспечивает значительное перекрытие спектров экстинкции HT Ag и спектров люминесценции красителя RB (570 нм). В спектре люминесценции смеси RB / HT Ag наблюдается значительное падение интенсивности в полосе мономера (рис. 5.10а, черная и красная кривые). Однако, при слабом перекрытии спектров экстинкции света НЧ и люминесценции красителя RB, как в случае НЧ Ag сферической формы и HT Ag с плазмонными резонансами на длине волны 400 нм и 680 нм, соответственно, возникает незначительное тушение люминесценции RB в пределах 10%.

Наблюдаемые изменения оптических свойств RB в присутствии HT Ag могут быть обусловлены несколькими процессами, которые влияют как на люминесцентные свойства красителя, так и на характер нелинейного отклика. Дальнейшие рассуждения подразумевают использование 5-ти уровневой схемы, аналогичной MB (рис. 5.2, b). В смеси RB / HT Ag возможны два основных механизма: перенос заряда между компонентами смеси и изменение вероятности излучательных и безызлучательных переходов в молекулах RB, находящихся в ближнем поле плазмонной HT Ag. В частности, тушение люминесценции во всех

трех случаях свидетельствует о переносе заряда между компонентами. Подобное поведение было отмечено другими авторами [235,236]. Запишем систему балансных уравнений для такой схемы:

$$\begin{cases} \dot{n}_0 = -n_0\sigma_{01}I + n_1/\tau_{01} + n_3/\tau_{31} \\ \dot{n}_1 = n_0\sigma_{01}I - n_1/\tau_{01} - n_1k_{iks} - n_1/\tau_{transf} \\ \dot{n}_3 = n_1k_{iks} - n_3/\tau_{31} - n_3\sigma_{34}I + n_4/\tau_{43} \\ \dot{n}_4 = n_3\sigma_{34}I - n_4/\tau_{43} \\ n_0 + n_1 + n_3 + n_4 = N \end{cases}, \quad (5.4)$$

где σ – сечения поглощения излучения для соответствующих переходов, τ – время жизни возбуждённого состояния, I – интенсивность (квант·см⁻²·с⁻¹), k – константа скорости синглет-триплетной конверсии ($\sim 10^{10}$ с⁻¹ для RB), n – концентрация молекул в растворе.

В присутствии НТ Ag заселенность возбужденного синглетного уровня RB может изменяться за счет переноса электронного возбуждения. Во втором уравнении системы балансных уравнений (5.4) время фотопереноса электронного возбуждения от красителя к НТ Ag учтено в константе τ_{transf} , которое как правило составляет 10^{10} - 10^{12} с [226,237,238]. Как следствие наблюдается тушение свечения в полосе красителя. При этом в смеси RB с НЧ, спектры экстинкции которых не перекрывают полосу свечения красителя (рис. 5.11, b), не наблюдается изменений нелинейно-оптических свойств, то есть изменение заселенности синглетных уровней не влияет на коэффициент нелинейной рефракции.

По-видимому, изменение заселенности состояний красителя обеспечивается за счет действия плазмонной НЧ как оптической антенны в условиях перекрытия спектра экстинкции света НТ Ag (550 нм) и люминесценции RB (570 нм). В этом случае может изменяться не только скорость дезактивации состояния 1 $\tau_{01}=1/(k_r^S+k_{nr}^S+k_{NPS})$, но и выход триплетов красителя [226,237,238]. Молекулу в возбужденном состоянии, расположенную рядом с оптической антенной, можно рассматривать как передатчик, а молекулу в своем основном состоянии вблизи антенны НТ Ag – как приемник. Тогда следует ожидать повышенной концентрации молекул в возбужденном состоянии вблизи НТ Ag, в том числе и в

триплетных возбужденных состояниях, заселенных в результате интерспиновой конверсии (ISC) из возбужденного синглетного состояния.

Таким образом, наличие локализованного плазмонного резонанса вблизи молекул красителя может приводить к перераспределению заселенности уровней красителя, в результате которого происходит изменение знака и коэффициента нелинейного преломления R_B в присутствии НТ Ag.

Выводы к главе 5:

1. Впервые наблюдалось усиление нелинейного поглощения красителя метиленового голубого и индоцианина зеленого в присутствии золотых наночастиц для 10 нс импульсов второй гармоники Nd:YAG³⁺ лазера (532 нм). Установлены коэффициенты нелинейного поглощения для водного раствора красителя метиленового голубого и этанольного раствора индоцианина зеленого, а также их смесей с наночастицами золота составившие, соответственно, $\beta_{MB} = 0.90 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$, $\beta_{ICG} = 9.00 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $\beta_{MB/Au/SiO_2} = 2.05 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $\beta_{ICG/Au/SiO_2} = 6.00 \cdot 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$. Присутствие плазмонных наночастиц приводит к увеличению сечения триплет-триплетного перехода в молекулах MB и изменением синглет-синглетного и триплет-триплетного переходов в молекулах ICG при плазмон-экситонном взаимодействии.

2. Впервые наблюдалось изменение знака нелинейной рефракции 10 нс импульсов второй гармоники Nd:YAG³⁺ лазера (532 нм) красителем розой бенгальской в поле плазмонных серебряных треугольных нанопризм. Нелинейный показатель преломления этанольного раствора розы бенгальской $\gamma_{RB} = -2.00 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$ меняется в присутствии серебряных треугольных наночастиц до значения $\gamma_{RB/HT Ag} = 4.00 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$. Данное изменение вероятно связано с перераспределением заселенности уровней, участвующих в процессах поглощения света и дезактивации электронного возбуждения, на которые может оказывать влияние поле плазмонных металлических наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлены закономерности нелинейно-оптического отклика в наночастицах золота и серебра разной формы и их смесей с молекулами органических красителей различных классов, определены механизмы наблюдаемых нелинейностей и получены следующие наиболее **значимые результаты:**

1. Просветление коллоидных растворов плазмонных сферических НЧ и наностержней золота, сферических НЧ и треугольных нанопризм серебра под действием 10 нс лазерных импульсов на длине волны 532 нм при интенсивностях излучения выше $17 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ обусловлено лазерно-индуцированным преобразованием их формы и размера. Значение пороговой интенсивности лазерного излучения, при которой происходит лазерно-стимулированная деструкция, зависит от коэффициента поглощения наночастиц на данной длине волны.

2. Уменьшение пропускания в Z-сканах наночастиц золота и серебра сферической и несферической геометрии под действием 10 нс импульсов второй гармоники Nd:YAG³⁺ лазера (532 нм) вызвано динамическим рассеянием на новообразованных наносферах после лазерно-стимулированной деструкции.

3. Для 10 нс импульсов второй гармоники Nd:YAG³⁺ лазера (532 нм) впервые наблюдалось усиление нелинейного поглощения красителей метиленового голубого и индоцианина зеленого в присутствии золотых наночастиц. Присутствие плазмонных наночастиц золота приводит к увеличению сечения триплет-триплетного поглощения в красителе метиленовом голубом при плазмон-экситонном взаимодействии, что проявляется в тушении флуоресценции и усилении обратного насыщенного поглощения, происходящего при оптических переходах с участием синглетных и триплетных состояний красителя. В красителе индоцианине зеленом присутствие плазмонных наностержней золота приводит к изменению сечений синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения при плазмон-экситонном взаимодействии. Установлены

коэффициенты нелинейного поглощения для водного раствора красителя метиленового голубого и этанольного раствора индоцианина зеленого, а также красителей в присутствии наночастиц золота составившие, соответственно, $\beta_{MB} = 0.90 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$, $\beta_{ICG} = 9.00 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $\beta_{MB/Au/SiO_2} = 2.05 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $\beta_{ICG/Au/SiO_2} = 6.00 \cdot 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$.

4. Взаимодействие молекул красителя розы бенгальской с плазмонными нанопризмами серебра приводит к перераспределению заселенности синглетных и триплетных уровней красителя, в результате которого нелинейная среда меняет знак нелинейного показателя преломления с отрицательного на положительный. Нелинейный показатель преломления этанольного раствора красителя розы бенгальской $\gamma_{RB} = -2.00 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{Вт}$ меняется в присутствии серебряных треугольных нанопризм до значения $\gamma_{RB/HT Ag} = 4.00 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{Вт}$.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1 Chevychelova, T.A. Nonlinear optical properties of Ag nanoparticles with and without silicon dioxide shell / T.A.Chevychelova, I.G. Grevtseva, A.I. Zvyagin, [et al.] // Opt. Mater. – 2021. – V. 111. – P.110583.
- A2 Гревцева, И.Г. Спектральные проявления формирования core/shell наночастиц Au/SiO₂ / И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова, В.Н. Дерепко, [и др.] // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2021. – Т. 48, №3. – С. 29-37.
- A3 Чевычелова, Т.А. Влияние лазерного разрушения на нелинейно-оптические свойства core/shell наностержней Au/SiO₂ / Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин, О.В. Овчинников, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129, №. 12. – С. 1583-1588.
- A4 Chevychelova, T.A. Role of photoinduced destruction of gold nanorods in the formation of nonlinear optical response / T.A. Chevychelova, A.I. Zvyagin, A.S. Perepelitsa, [et. al] // Optik. – 2022. – V. 250, №. 2. – P. 168352.
- A5 Ovchinnikov, O.V. Nonlinear absorption enhancement of Methylene Blue in the presence of Au/SiO₂ core/shell nanoparticles / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.A. Chevychelova, [et al.] // Dyes and Pigments. – 2022. – V. 197. – P. 109829.
- A6 Кондратенко, Т.С. Механизмы трансформации люминесценции красителя индоцианина зеленого в присутствии наностержней золота / Т.С. Кондратенко, Т.А. Чевычелова, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.С. Перепелица // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130. № 6. – С. 930-936.
- A7 Kondratenko, T.S. Nonlinear Optical Properties of Rose Bengal Dye in the Near Field of Silver Nanoparticles / T.S. Kondratenko, T.A. Chevychelova, O.V. Ovchinnikov, [et al.] // J. Russ. Laser. Res. – 2023. – V. 44. – P. 179–186.
- A8 Chevychelova, T.A. Picosecond Dynamics Features of Electronic Excitations in Gold Nanorods / T.A. Chevychelova, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov [et. al] // J. Russ. Laser Res. – 2023. –V. 44. – P. 82–91.
- A9 Smirnov, M. Effect of Silica Shell on Electronic Excitations Dynamics in Au/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles / M. Smirnov, T. Chevychelova, O. Ovchinnikov, [et al.] // Plasmonics. – 2024. –V. 19. – P. 311-318.

A10 Патент на изобретение 2769057 Российская Федерация, МПК C01B 33/143, C01G 7/00, B82B 3/00, B82Y 30/00, B82Y 40/00. Способ синтеза покрытий из диоксида кремния для коллоидных наночастиц золота различной геометрии / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, И.Г. Гревцева, А.С. Перепелица, Т.С. Кондратенко, Т.А. Чевычелова, В.Н. Дерепко; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВО "ВГУ"). – № 2020142262; заявл. 22.12.2020; опубл. 28.03.2022, Бюл. № 10. – 11 с.

A11 Звягин, А.И. Нелинейно-оптические свойства наночастиц серебра с оболочкой из диоксида кремния / А.И. Звягин, Т.А. Чевычелова, И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников // Сборник трудов XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2020». – СПб: Университет ИТМО, 2020. – С.259-261.

A12 Гревцева, И.Г. Спектральные проявления формирования core/shell наночастиц Au/SiO₂ / И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова, Э.И. Еникеев, В.Н. Дерепко // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXVI Международной научной конференции. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2020. – С.17-22.

A13 Гревцева, И.Г. Спектральные проявления формирования core/shell наночастиц Au/SiO₂ / И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова, Э.И. Еникеев, В.Н. Дерепко // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. – Екатеринбург, 2021 г. – С. 284.

A14 Дерепко, В.Н. Спектры экстинкции наночастиц золота, покрытых оболочками из SiO₂ / В.Н. Дерепко, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.А. Чевычелова, И.Г. Гревцева, А.С. Перепелица // X Международная конференция по фотонике и информационной оптике: Сборник научных трудов. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. – С.69.

A15 Кондратенко, Т.С. Влияние наночастиц серебра на люминесцентные и нелинейно-оптические свойства красителя розы бенгальской / Т.С. Кондратенко, А.И. Звягин, Т.А. Чевычелова, О.В. Овчинников // Материалы XVIII молодежной

конференции с международным участием по люминесценции и лазерной физике. – Иркутск: Иркут. филиал ИЛФ СО РАН: Издательство ИГУ, 2021. – С. 63.

A16 Чевычелова, Т.А. Нелинейно-оптические свойства красителя метиленового голубого в присутствии наночастиц золота / Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин, О.В. Овчинников // Материалы XVIII молодежной конференции с международным участием по люминесценции и лазерной физике. – Иркутск: Иркут. филиал ИЛФ СО РАН: Издательство ИГУ, 2021. – С. 139.

A17 Чевычелова, Т.А. Влияние плазмонных наночастиц золота на нелинейно-оптические свойства красителя метиленового голубого / Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко // В сборнике: «Взаимодействие излучений с твердым телом. Материалы 14-й Международной конференции, посвященной 100-летию Белорусского государственного университета». – Минск, 2021. – С. 359-362.

A18 Кондратенко, Т.С. Влияние наностержней золота на люминесцентные свойства молекул красителя индоцианина зеленого / Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова // В сборнике: «Взаимодействие излучений с твердым телом. Материалы 14-й Международной конференции, посвященной 100-летию Белорусского государственного университета». – Минск, 2021. – С. 309-313.

A19 Чевычелова, Т.А. Проявление плазмон-экситонного взаимодействия красителя метиленового голубого и наночастиц Au/SiO₂ в нелинейно-оптическом отклике / Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников // Труды 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ, Электроника, фотоника и молекулярная физика. – Москва, 2021. – С. 311-313.

A20 Кондратенко, Т.С. Трансформация люминесцентных свойств молекул красителя роза бенгальская в смесях с металлическими наночастицами / Т.С. Кондратенко, Т.А. Чевычелова, О.В. Овчинников // Спектроскопия координационных соединений: Сборник научных трудов XIX Международной конференции. – Краснодар, 2022. – С. 190.

A21 Кондратенко, Т.С. Нелинейно-оптические свойства индоцианина зеленого / Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова, О.В. Овчинников // Тезисы

докладов II Всероссийской научной конференции с международным участием «ЕНИСЕЙСКАЯ ФОТОНИКА – 2022». – Красноярск, 2022. – Т.2. – С. 116-117.

A22 Чевычелова, Т.А. Динамика тепловых процессов в наночастицах золота / Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин, А.Н. Понявина, С.А. Тихомиров, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, Р.Н. Minh, N.T. Binh // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XXVI Молодежная научная школа: сборник статей. – Казань: Изд-во «ФЭН» АН РТ, 2022. – С. 216-220.

A23 Кондратенко, Т.С. Влияние металлических наночастиц на люминесцентные и нелинейно-оптические свойства Розы Бенгальской / Т.С. Кондратенко, Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин, М.С. Смирнов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XXVI Молодежная научная школа: сборник статей. – Казань: Изд-во «ФЭН» АН РТ, 2022 – С. 112-116.

A24 Кондратенко, Т.С. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства в гибридных системах «Роза Бенгальская – серебряные наночастицы»/ Т.С. Кондратенко, Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин // В сборнике: Физические основы современных наукоемких технологий. Материалы Международного научно-методического семинара. – Воронеж, 2022. – С. 44-49.

A25 Кондратенко, Т.С. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства розы бенгальской в присутствии наночастиц серебра / Т.С. Кондратенко, Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXVIII Междунар. науч. конф. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2022. – С. 70-73.

A26 Смирнов, М.С. Время-разрешённая спектроскопия функциональных наноматериалов/ М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова, Н.В. Королев, А.Н. Понявина, С.А. Тихомиров, Р.Н. Minh, N.T. Binh // Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования: сборник тезисов III Всероссийской молодежной конференции. – Воронеж. – 2023. – С. 189-190.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kelly, K.L. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment / K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107, №3. – P. 668-677.
- 2 Li, M. Plasmon-enhanced optical sensors: a review / M. Li, S. K. Cushing, N. Wu // *The Analyst.* – 2015. – V. 140, № 2. – P. 386–406.
- 3 Amendola, V. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review / V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, [et. al] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2017. – V.29, №20. – P. 203002.
- 4 Liu X. Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands / X. Liu, M. Atwater, J. Wang, Q. Huo // *Colloids Surf. B Biointerfaces.* – 2007. – V. 58, №1. – P. 3-7.
- 5 Paramelle, D. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra / D. Paramelle, A. Sadovoy, S. Gorelik, [et. al] // *Analyst.* – 2014. –V. 139. – P. 4855-4861.
- 6 Wu, H. Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Trisoctahedral and Rhombic Dodecahedral Structures / H. Wu, C. Kuo, M.H. Huang // *Langmuir.* – 2010. – V.26, №14. – P.12307–12313.
- 7 Liu, S.H. Au/Ag core–shell nanocuboids for high-efficiency organic solar cells with broadband plasmonic enhancement / S.H. Liu, R.B. Jiang, P. You, [et. al] // *Energy Environ. Sci.* – 2016. –V.9. – P. 898-905.
- 8 Hao E. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers / E. Hao, G.C. Schatz // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120, №1. – P. 357-366.
- 9 Kolosnjaj-Tabi J. Electric field-responsive nanoparticles and electric fields: physical, chemical, biological mechanisms and therapeutic prospects / J. Kolosnjaj-Tabi, L. Gibot, I. Fourquaux, [et. al] // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* – 2019. – V. 138. – P. 56-67.
- 10 Wilson, W.M. Surpassing Single Line Width Active Tuning with Photochromic Molecules Coupled to Plasmonic Nanoantennas / W. M. Wilson, J. W. Stewart, M. H. Mikkelsen // *Nano Lett.* – 2018. –V. 18, №2. – P. 853-858.

- 11 Su, H. Efficient Generation of Microwave Plasmonic Vortices via a Single Deep-Subwavelength Meta-Particle / H. Su, X.P. Shen, G.X. Su, [et. al] // *Laser Photonics Rev.* – 2018. –V. 12, №9. – P.1800010.
- 12 Masson, J.-F. Surface Plasmon Resonance Clinical Biosensors for Medical Diagnostics / J.-F. Masson // *ACS Sens.* – 2017. –V.2, №1. – P. 16-30.
- 13 Chen, S. Broadband Enhancement of PbS Quantum Dot Solar Cells by the Synergistic Effect of Plasmonic Gold Nanobipyramids and Nanospheres / S. Chen, Y. J. Wang, Q. P. Liu, [et. al] // *Adv. Energy Mater.* – 2018. –V.8, №8. – P. 1701194.
- 14 Shi, Z.F. Localized Surface Plasmon Enhanced All-Inorganic Perovskite Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Coaxial Core/Shell Heterojunction Architecture / Z.F. Shi, Y. Li, S. Li, [et. al] // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. –V.28, №20. – P. 1707031.
- 15 Kim, T. Nanoparticle-Enhanced Silver-Nanowire Plasmonic Electrodes for High-Performance Organic Optoelectronic Devices / T. Kim, S. Kang, J. Heo, [et. al] // *Adv. Mater.* – 2018. –V.30, №28. – P.1800659.
- 16 Aslam, U. Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures / U. Aslam, V.G. Rao, S. Chavez, [et al.] // *Nat. Catal.* – 2018. – V. 1. – P. 656–665.
- 17 Bermúdez-Ureña, E. Plasmonic Waveguide-Integrated Nanowire Laser / E. Bermúdez-Ureña, G. Tutuncuoglu, J. Cuerda, [et. al] // *Nano Lett.* – 2017. –V.17, №2. – P. 747-754.
- 18 Ramezani, M. Plasmon-exciton-polariton lasing / M. Ramezani, A. Halpin, A. I. Fernández-Domínguez, [et. al] // *Optica.* – 2017. –V.4, №1. – P. 31-37.
- 19 Lee, Y.H. Nonlinear optical switching behavior of Au nanocubes and nano-octahedra investigated by femtosecond z-scan measurements / Y.H. Lee, Y. Yan, L. Polavarapu, Q.H. Xu // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V.95. – P. 023105.
- 20 Mesch, M. Nonlinear Plasmonic Sensing / M. Mesch, B. Metzger, M. Hentschel, H. Giessen // *Nano Lett.* – 2016. –V. 16, №5. – P. 3155-3159.

- 21 Kumar, A. Color-Sensitive Ultrafast Optical Modulation and Switching of Terahertz Plasmonic Devices / A. Kumar, Y. K. Srivastava, M. Manjappa, R. Singh // *Adv. Opt. Mater.* – 2018. – V.6, №15. – P. 1800030.
- 22 Dhama, R. All-optical switching based on plasmon-induced Enhancement of Index of Refraction / R. Dhama, A. Panahpour, T. Pihlava, [et. al] // *Nat. Commun.* – 2022. – V. 13. – P.3114.
- 23 Zhang, K. Interaction of Pulses of Different Duration with Chemically Prepared Silver Nanoparticles: Analysis of Optical Nonlinearities / K. Zhang, R.A. Ganeev, K.S. Rao, [et. al] // *Journal of Nanomaterials.* – 2019. – V.2019. – P. 1-12.
- 24 Eslamifar, M. Optical Limiting properties of colloids enhanced by gold nanoparticles based on nonlinear refraction for CW laser illumination / M. Eslamifar, N. Mansour // *IJOP.* – 2012. – V. 6, №. 1. – P. 49-56.
- 25 Jagannatha, G. Linear and nonlinear optical properties of gold nanoparticles doped borate glasses / G. Jagannatha, B. Eraiaha, K. NagaKrishnakanth, [et. al] // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2018. – V. 482. – P. 160-169.
- 26 Shahriaria, E. Investigation of nonlinear optical properties of Ag nanoparticles / E. Shahriaria, M. Moradia, M.G. Varnamkhastia // *IJOP.* – 2015. – V. 9. – P. 107-114.
- 27 Chen, F. Z-scan and optical Kerr shutter studies of silver nanoparticles embedded bismuthate glasses / F. Chen, J. Cheng, S. Dai, Q. Nie // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2013. – V. 377. – P. 151-154.
- 28 Jarrett, J.W. Investigating Plasmonic Structure-Dependent Light Amplification and Electronic Dynamics Using Advances in Nonlinear Optical Microscopy / J.W. Jarrett, T. Zhao, T. Zhao, [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119, №. 28. – P. 15779-15800.
- 29 Hache, F. Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects / F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1986. – V. 3, №12. – P.1647-1655.
- 30 Ricard, D. Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids / D. Ricard, P. Roussignol, C. Flytzanis // *Opt. Lett.* – 1985. – V. 10, №10. – P.511-513.

- 31 Hache, F. The optical kerr effect in small metal particles and metal colloids: The case of gold / F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, U. Kreibig // *Appl. Phys. A.* – 1988. – V. 47. – P. 347–357.
- 32 Burns, W.K. Third-Harmonic Generation in Absorbing Media of Cubic or Isotropic Symmetry / W.K. Burns, N. Bloembergen // *Phys. Rev. B.* – 1971. – V.4, №10. – P. 3437-3450.
- 33 Ryasnyanskiy, A.I. Third-order nonlinear-optical parameters of gold nanoparticles in different matrices / A.I. Ryasnyanskiy, B. Palpant, S. Debrus, [et. al] // *J. Lumin.* – 2007. – V.127, №1. – P. 181-185.
- 34 Wang, Y.H. Nonlinear optical properties of Ag nanocluster composite fabricated by 200 keV negative ion implantation / Y.H. Wang, S.J. Peng, J.D. Lu, [et. al] // *Vacuum.* – 2009. – V.83. – P. 412-415.
- 35 Sreeja, R. Size-Dependent Optical Nonlinearity of Au Nanocrystals / R. Sreeja, P.M. Aneesh, A. Aravind, [et. al] // *JES.* – 2009. – V.156, №10. – P. K167-K172.
- 36 Mai, H.H. Nonlinear Optical Properties of Ag Nanoclusters and Nanoparticles Dispersed in a Glass Host / H.H. Mai, V.E. Kaydashev, V.K. Tikhomirov, [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 15995–16002.
- 37 Philip, R. Evolution of nonlinear optical properties: from gold atomic clusters to plasmonic nanocrystals / R. Philip, P. Chantharasupawong, H. Qian, [et. al] // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 4661-4667.
- 38 Kumar Maurya, S. Effect of Size on the Saturable Absorption and Reverse Saturable Absorption in Silver Nanoparticle and Ultrafast Dynamics at 400nm / S. Kumar Maurya, A. Rout, R.A. Ganeev, [et. al] // *Journal of Nanomaterials.* – 2019. – V. 2019. – P. 9686913.
- 39 Mashayekh, M. Size-dependent nonlinear optical properties and thermal lens in silver nanoparticles / M. Mashayekh, D. Dorrani // *Optik.* – 2014. – V. 125 – P. 5612-5618.
- 40 Majles, M.H. Diffraction patterns and nonlinear optical properties of gold nanoparticles / M.H. Majles Ara, Z. Dehghani, R. Sahraei, [et. al] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2012. – V. 113, N. 5. – P. 366-372.

- 41 Rout, A. Nonlinear optical studies of gold nanoparticle films / A. Rout, G.S. Boltaev, R.A. Ganeev, [et. al] // *Nanomaterials*. – 2019. – V. 9. – P. 291.
- 42 Sheik-Bahae, M. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam / M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, [et. al] // *IEEE J. Quantum Electron.* – 1990. – V. 26. – P. 760-769.
- 43 Chapple, P.B. Single-beam Z-scan: measurement techniques and analysis / P.B. Chapple, J. Staromlynska, J.A. Hermann, [et. al] // *J. Nonlin. Opt. Phys. Mat.* – 1997. – V. 6. – P. 251-293.
- 44 Yin, M. Determination of nonlinear absorption and refraction by single Z-scan method / M. Yin, H.P. Li, S.H. Tang, [et. al] // *Appl. Phys. B*. – 2000. – V. 70. – P. 587-591.
- 45 Liu, X. Theoretical study on the closed-aperture Z-scan curves in the materials with nonlinear refraction and strong nonlinear absorption / X. Liu, S. Guo, H. Wang, [et. al] // *Opt. Commun.* – 2001. – V. 197. – P. 431-437.
- 46 Philip, R. Picosecond optical nonlinearity in monolayer-protected gold, silver, and gold-silver alloy nanoclusters / R. Philip, G.R. Kumar // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V.62. – P. 13160-13166.
- 47 Ganeev, R.A. Saturated absorption and nonlinear refraction of silicate glasses doped with silver nanoparticles at 532 nm / R.A. Ganeev, A.I. Rysanyansky, A.L. Stepanov, T. Usmanov // *Opt. Quantum Electron.* – 2004. – V.36. – P. 949-960.
- 48 Gao, Y. Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles / Y. Gao, X. Zhang, Y. Li, [et al.] // *Opt. Commun.* – 2005. – V.251. – P. 429-433.
- 49 Ganeev, R.A. Application of the nonlinear optical properties of platinum nanoparticles for the mode locking of Nd: glass laser / R.A. Ganeev, R.I. Tugushev, T. Usmanov // *Appl. Phys. B*. – 2009. – V.94. – P. 647-651.
- 50 Zheng, C. Observation of nonlinear saturable and reverse saturable absorption in silver nanowires and their silica gel glass composite / C. Zheng, X.Y. Ye, S.G. Cai, M.J. Wang, X.Q. Xiao // *Appl. Phys. B*. – 2010. – V.101. – P. 835-840.

- 51 Gurudas, U. Saturable and reverse saturable absorption in silver nanodots at 532nm using picoseconds laser pulses / U. Gurudas, E. Brooks, D.M. Bubb, [et al.] // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 104. – P. 073103.
- 52 Elim, H.I. Observation of saturable and reverse-saturable absorption at longitudinal surface plasmon resonance in gold nanorods / H.I. Elim, J. Yang, J.Y. Lee // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – P. 083107.
- 53 Deng, Y. Nonlinear optical properties of silver colloidal solution by in situ synthesis technique / Y. Deng, Y. Sun, P. Wang, [et al.] // Curr. Appl. Phys. – 2008. – V. 8. – P. 13-17.
- 54 Anija, M. Nonlinear light transmission through oxide-protected Au and Ag nanoparticles: an investigation in the nanosecond domain / M. Anija, J. Thomas, N. Singh, [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 380. – P. 223-229.
- 55 Jiang, J. Size effect on nonlinear optical properties and ultrafast dynamics of silver nanoparticles / J.Jiang, F.Miao, W.Wu, [et al.] // Optics Express. – 2022. – V. 30, №11. – P. 19533.
- 56 Shahriari, E. Z-scan determination of two photon absorption in Ag nanofluid prepared using γ -radiation methods / E. Shahriari, W.M. Yunus, K. Naghavi // J.Optoelectron. Adv. Mater. – 2010. – V. 12. – P. 1676-1679.
- 57 Majles Ara, M.H. Measurement of nonlinear refractive index of Ag and Au nanoparticles using moiré technique / M.H. Majles Ara, Z. Javadi, R.S. Sirohi // Optik. – 2011. – V. 122. – P. 1961-1964.
- 58 Hari, M. Saturable and reverse saturable absorption in aqueous silver nanoparticles at off-resonant wavelength / M. Hari, S. Mathew, B. Nithyaja, [et al.] // Opt. Quant. Electron. – 2012. – V. 43. – P. 49-58.
- 59 Zvyagin, A.I. Demonstration of variation of the nonlinear optical absorption of non-spherical silver nanoparticles / A.I. Zvyagin, A.S. Perepelitsa, M.S. Lavlinskaya, [et. al] // Optik. – 2018. – V. 175. – P. 93-98.
- 60 Link, S. How long does it take to melt a gold nanorod? A femtosecond pump–probe absorption spectroscopic study / S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed // Chem. Phys. Lett. – 1999. – V. 315. – P. 12-18.

- 61 Attia, Y.A. Transformation of gold nanorods in liquid media induced by nIR, visible, and UV laser irradiation / Y.A. Attia, M.T. Flores-Arias, D. Nieto, [et. al] // J. Phys. Chem. C. – 2015. – V. 119, №. 23. – P. 13343–13349.
- 62 Werner, D. Femtosecond Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles: In Situ and Pump-Probe Spectroscopy Investigations Revealing Coulomb Explosion / D. Werner, A. Furube, T. Okamoto, S. Hashimoto // J. Phys. Chem. – 2011. – V. 115, №. 17. – P. 8503–8512.
- 63 Hashimoto, S. Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication / S. Hashimotoa, D. Wernera, T. Uwada // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. – 2012. – V.13. – P. 28-54.
- 64 Takami, A. Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles / A. Takami, H. Kurita, S. Koda // J. Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103, №8. – P. 1226–1232.
- 65 Pyatenko, A. Mechanisms of Size Reduction of Colloidal Silver and Gold Nanoparticles Irradiated by Nd:YAG Laser / A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113, №21. – P. 9078–9085.
- 66 Giammanco, F. Experimental and Theoretical Analysis of Photofragmentation of Au Nanoparticles by Picosecond Laser Radiation / F. Giammanco, E. Giorgetti, P. Marsili, A. Giusti // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114, №8. – P. 3354–3363.
- 67 Werner, D. Improved Working Model for Interpreting the Excitation Wavelength- and Fluence-Dependent Response in Pulsed Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles / D. Werner, S. Hashimoto // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115, №12. – P. 5063–5072.
- 68 Kamat, P.V. Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation / P.V. Kamat, M. Flumiani, G.V. Hartland // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102, №17. – P. 3123–3128.
- 69 Bae, C.H. Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl solution / C.H. Bae, S.H. Nam, S.M. Park // Appl. Surf. Sci. – 2002. – V. 197. – P. 628–634.

- 70 Link, S. Laser Photothermal Melting and Fragmentation of Gold Nanorods: Energy and Laser Pulse-Width Dependence / S. Link, C. Burda, M.B. Mohamed, [et. al] // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103, №9. – P. 1165–1170.
- 71 Zijlstra, P. White light scattering spectroscopy and electron microscopy of laser induced melting in single gold nanorods / P. Zijlstra, J.W. Chon, M. Gu // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – V. 11, №28. – P. 5915-5921.
- 72 Zengin, G. Realizing Strong Light-Matter Interactions between Single-Nanoparticle Plasmons and Molecular Excitons at Ambient Conditions / G. Zengin, M. Wersäll, S. Nilsson, [et. al] // Phys. Rev. Lett. – 2015. – V. 114, №. 15. – P. 157401.
- 73 Tam, F. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence / F.Tam, G.P. Goodrich, B.R. Johnson, N.J. Halas // Nano Lett. – 2007. – V. 7, №. 2. – P. 1496-501.
- 74 Hu, S. Surface plasmon resonance enhancement of photoluminescence intensity and bioimaging application of gold nanorod CdSe/ZnS quantum dots / S. Hu, Y. Ren, Y. Wang, [et. al] // Beilstein J Nanotechnol. – 2019. – V. 10. – P. 22-31.
- 75 Wax, T.J. Excitation Wavelength-Dependent Photoluminescence Decay of Hybrid Gold/Quantum Dot Nanostructures / T.J. Wax, S. Dey, S. Chen, [et. al] // ACS Omega. – 2018. – V.3, №10. – P. 14151–14156.
- 76 Lin, H.-H. Study of the Interaction between Gold Nanoparticles and Rose Bengal Fluorophores with Silica Spacers by Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy / H.-H. Lin, I-Ch. Chen // J. Phys. Chem. C. – 2015. –V. 119, № 47. – P. 26663-26671.
- 77 Martinez Porcel, J.E. Plasmonic silica-gold core-shell nanoparticles: Interaction with organic dyes for light-induced applications / J.E. Mart'inez Porcel, M.S. Churio, S.E. Moya, [et. al] // J. Photochem. Photobiol. A. – 2022. –V. 431. – P. 114016.
- 78 Park, J.K. Enhanced triplet–triplet annihilation in bicomponent organic systems by using a gap plasmon resonator / J.K. Park, G.Y. Lee, K. Jung, [et. al] // Nanoscale. – 2015. –V. 1. – P. 12828.
- 79 Shokoufi, N. The third-order nonlinear optical properties of gold nanoparticles-methylene blue conjugation / N. Shokoufi, S.N. Hajibaba // Opt. Laser Technol. – 2019. – V. 112. – P. 198–206.

- 80 Edappadikkunnummal, S. Surface plasmon assisted enhancement in the nonlinear optical properties of phenothiazine by gold nanoparticle / S. Edappadikkunnummal, S.N. Nherakkayil, V. Kuttippurath, [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2017. – V. 121. – P. 26976–26986.
- 81 Nan, F. Unusual and tunable one-photon nonlinearity in gold-dye plexcitonic fano systems / F. Nan, Y.-F. Zhang, X. Li, [et al.] // Nano Letters. – 2015. – V. 15. – P. 2705–2710.
- 82 Streckaitė, S. Enhanced nonlinear optical response of resonantly coupled silver nanoparticle–organic dye complexes / S. Streckaitė, M. Franckevičius, D. Peckus, [et al.] // Plasmonics. – 2017. – V. 13. – P. 749–755.
- 83 Zvyagin, A.I. Enhancement of nonlinear optical response of methylene blue and azure a during association with colloidal CdS quantum dots / A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov // Optik. – 2020. – V. 218. – P. 165122.
- 84 Zvyagin, A.I. Nonlinear optical properties of associates of erythrosine molecules and gold nanoparticles / A.I. Zvyagin, A.S. Perepelitsa, O.V. Ovchinnikov, [et al.] // Mater. Res. Express. – 2019. – V. 6. – P.1150c8.
- 85 Rusinov, A.P. Nonlinear absorption of methylene blue solutions in the presence of plasma nanoparticles with various surface charge / A.P. Rusinov, M.G. Kucherenko // Opt. Spectrosc. – 2020. – V. 128, № 9. – P. 1492–1499.
- 86 Ganeev, R.A. Peculiarities of the nonlinear optical absorption of Methylene blue and Thionine in different solutions / R.A. Ganeev, A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov // Dyes Pigm. – 2018. – V. 149. – P. 236-241.
- 87 Rayleigh, D.W. On the Incidence of Aerial and Electric Waves upon Small Obstacles in the form of Ellipsoids or Elliptic Cylinders, and on the Passage of Electric Waves through a circular Aperture in a Conducting Screen / D.W. Rayleigh // Phil. Mag. – 1897. – V. 44.– P. 28-52.
- 88 Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen / G. Mie // Ann. Phys. – 1908. – V. 25. – P. 377–445.
- 89 Gans, G. Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen / G. Gans // Ann. Phys. – 1912. – V. 342, № 5. – P. 881–900.

- 90 Maxwell, J.C. A dynamical theory of the electromagnetic field / J.C.Maxwell // Philos. Trans. R. Soc. Lond. – 1865. – V. 555. – P. 459–512.
- 91 Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде / К.С. Шифрин. – М.-Л.: Госизд-во техн.-теор. лит-ры, 1951. – 288 с.
- 92 Kreibig, U. Optical Properties of Metal Clusters / U. Kreibig, M.Vollmer. – Berlin/Heidelberg: Springer, 1995. – 535 p.
- 93 Steubing, W. Über die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldösungen / W.Steubing // Ann.der. Phys. – 1908. – V. 26.– P. 329-371.
- 94 Savostianova, M.V. Über die kolloidale Natur der färbenden Substanz im verfärbten Steinsalz / M.V. Savostianova // Ztschr.Phys. – 1930. – V. 64.– P. 262-278.
- 95 Johnson, P.B. Optical constants of the noble metals / P.B. Johnson, R.W. Christy // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 6, № 12. – P. 4370–4379.
- 96 Malitson, I.H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica / I.H. Malitson // J. Opt. Soc. Am. – 1994. – V. 55, №10. – P. 1205-1209.
- 97 Bohren, C.F. Absorption and Scattering of Light by Small Particles / C.F. Bohren, D.R. Huffman. – Weinheim:Wiley, 2004. – 530 p.
- 98 Harris, N. Optical Properties of Metal Nanoparticles / N. Harris, M.G. Blaber, G.C. Schatz // Encyclopedia of Nanotechnology. – 2016. – P. 3027–3048.
- 99 Латышева, С.Н. О структуре коллоидной полосы спектра ослабления света серебряными частицами / С.Н. Латышева, А.Н. Латышев, Л.Л. Орехова // Оптика и спектроскопия. – 1971. – V. 30, №3. – С. 524-527.
- 100 Трибельский, М.И. Резонансное рассеяние электромагнитных волн малыми металлическими частицами: новый взгляд на старую проблему / М.И. Трибельский, А.Е. Мирошниченко // УФН. – 2022. – Т.192, №1.– С.45-68.
- 101 Петров, Ю.И. Физика малых частиц / Ю.И. Петров. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
- 102 Doyle, W.T. Coagulation, Optical Absorption and Photoconductivity of Colloid Centres in Alkali Halides / W.T. Doyle // Proc.Phys.Soc. – 1960. – V. 75.– P. 649-663.
- 103 Tonks, L. Plasma-electron resonance, plasma resonance and plasma shape / L.Tonks // Phys.Rev. – 1931. – V. 38.– P. 1219-1223.

- 104 Jensen, H. Eigenschwingungen eines Fermi-Gases und Anwendung auf die Blochsche Bremsformel für schnelle Teilchen / H. Jensen // Z. Physik. – 1937. – V. 106.– P. 620–632.
- 105 Oates, T.W.H. Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry / T.W.H. Oates, H. Wormeester, H. Arwin // Prog. Surf. Sci. – 2011. – V. 86. – P.328-376.
- 106 Cohen, M.H. Optical constants, heat capacity and the fermi surface / M.H. Cohen // Phil. Mag. – 1958. – V. 3.– P.762–775.
- 107 Kreibig, U. The limitation of electron mean free path in small silver particles / U.Kreibig, C.V. Fragsteyn // Z. Physik. – 1969. – V. 224.– P.307-323.
- 108 Genzel, L. Dielectric function and plasma resonances of small metal particles / L.Genzel, T.R. Martin, U.Kreibig // Z. Physik. B. – 1975. – V. 21.– P.339-346.
- 109 Klimov, V. Nanoplasmonics / V.Klimov.– New York: Jenny Stanford Publishing, 2014. – 598 p.
- 110 Kurochkin, N. Plasmon resonance in nanopatch antennas with triangular nanoprisms / N. Kurochkin, S. Eliseev, A. Vitukhnovsky // Optik. – 2019. – V. 185. – P. 716–720.
- 111 Aden A.L. Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres / A.L. Aden, M. Kerker //J. of Appl. Phys. – 1951. – V. 22, №.10. – P. 1242–1246.
- 112 Mackowski, D.W. Internal absorption cross sections in a stratified sphere / D.W. Mackowski, R.A. Altenkirch, M.P. Menguc // Appl. Opt. – 1990. – V. 29, №.10. – P. 1551–1559.
- 113 Link, S. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant / S. Link, M.B. Mohamed, M.A. El-Sayed // J Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103, №.16. – P. 3073–3077.
- 114 Shah, K.W. Aqueous route to facile, efficient and functional silica coating of metal nanoparticles at room temperature / K.W. Shah, T. Sreethawong, S.H. Liu // Nanoscale. – 2014. – V.6, № 19. – P. 11273–11281.

- 115 Le Beulze, A. New Insights into the Side-Face Structure, Growth Aspects, and Reactivity of Ag_n Nanoprisms / A. Le Beulze,; E. Duguet, S. Mornet, [et al.] // *Langmuir*. – 2014. – V. 30, № 5. – P. 1424–1434.
- 116 Alabastri, A. Molding of Plasmonic Resonances in Metallic Nanostructures: Dependence of the Non-Linear Electric Permittivity on System Size and Temperature / A. Alabastri, S.Tuccio, A Giugni // *Materials*. – 2013. – V.6, №11. – P. 4879–4910.
- 117 Link, S. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles / S. Link, M.A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – V. 103. – P. 4212–4217.
- 118 R. Gans. Über die Form ultramikroskopischer Silberteilchen / G. Gans // *Ann. Phys.* – 1915. – V. 352, № 10. – P. 270–284.
- 119 Purcell, E.M. Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains / E.M. Purcell, C.R. Pennypacker // *Astrophys. J.* – 1973. – V. 186. – P.705–714.
- 120 Draine, B.T. Discrete-dipole approximation for scattering calculations / B.T. Draine, P.J. Flatau // *J. Opt. Soc. Am. A: Opt. Image Sci. Vis.* – 1994. – V. 11, №4. – P. 1491-1499.
- 121 Brioude, A. Optical properties of gold nanorods: DDA simulations supported by experiments / A. Brioude, X.C. Jiang, M.P. Pileni // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109, № 27. – P. 13138–13142.
- 122 Kooij, E. S. Shape and size effects in the optical properties of metallic nanorods / E. S. Kooij, B. Poelsema // *PCCP*. – 2006. – V. 8, №. 28. – P. 3349-3357.
- 123 Taflove, A. Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method / A. Taflove, S.C. Hagness. – Boston: Artech House, 2005. – 1006 p.
- 124 Stookey, S.D. Selective Polarization of Light Due to Absorption by Small Elongated Silver Particles in Glass / S.D. Stookey, R.J. Araujo // *Appl. Opt.* – 1968. – V. 7.– P. 777-779.
- 125 Foss, C.A. Optical Properties of Composite Membranes Containing Arrays of Nanoscopic Gold Cylinders / C.A. Foss Jr., G.L. Hornyak, J.A. Stockert, C.R. Martin // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96.– P. 7497-7499.

- 126 Martin, C.R. Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials / C.R. Martin // Chem. Mater. – 1996. – V. 8.– P. 1739-1746.
- 127 Van der Zande, B.M.I. Colloidal Dispersions of Gold Rods: Synthesis and Optical Properties / B.M.I. van der Zande, M.R. Boehmer, L.G.J. Fokkink, C. Schoenenberger // Langmuir. – 2000. – V. 16.– P. 451-458.
- 128 Yu. Y.-Y. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties / Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C.R.C. Wang// J. Phys. Chem. B. – 1997. – V. 101, №34.– P. 6661-6664.
- 129 Chang, S.-S. The Shape Transition of Gold Nanorods / S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai, C.R.C. Wang // Langmuir. – 1999. – V. 15, №3.– P. 701-709.
- 130 Brown, K.R. Hydroxylamine Seeding of Colloidal Au Nanoparticles in Solution and on Surfaces / K.R. Brown M.J. Natan // Langmuir. – 1998. – V. 14, №4.– P. 726-728.
- 131 Brown, K.R. Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions. 2. Improved Control of Particle Size and Shape / K.R. Brown, D.G. Walter, M.J. Natan // Chem. Mater. – 2000. – V. 12.– P. 306-313.
- 132 Jana, N.R. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods / N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105.– P. 4065-4067.
- 133 Gao, J. Dependence of the Gold Nanorod Aspect Ratio on the Nature of the Directing Surfactant in Aqueous Solution / J. Gao, C.M. Bender, C.J. Murphy // Langmuir. – 2003. – V. 19.– P. 9065-9070.
- 134 Busbee, B.D. An Improved Synthesis of High-Aspect-Ratio Gold Nanorods / B.D. Busbee, S.O. Obare, C.J. Murphy // Adv. Mater. – 2003. – V. 15.– P. 414-416.
- 135 Stokes, N. Plasmon Resonances in V-Shaped Gold Nanostructures / N. Stokes, M.B. Cortie, T.J. Davis, A.M. McDonagh // Plasmonics. – 2012. – V.7. – P. 235-243.
- 136 Li, P. Seed-Mediated Synthesis of Tunable-Aspect-Ratio Gold Nanorods for Near-Infrared Photoacoustic Imaging / P. Li, Y. Wu, D. Li, [et al.] // Nanoscale Res. Lett. – 2018. – V. 13, №. 313. – P. 1-8.

- 137 Si, S. Short Gold Nanorod Growth Revisited: The Critical Role of the Bromide Counterion / S. Si, C. Leduc, M.-H. Delville, [et al.] // *Chem.Phys.Chem.* – 2012. – V. 13, № 1. – P. 193-202.
- 138 Myroshnychenko, V. Modelling the optical response of gold nanoparticles / V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – V. 37, № 9. – P. 1792-1805.
- 139 Yang, P. Identification of Multipolar Surface Plasmon Resonances in Triangular Silver Nanoprisms with Very High Aspect Ratios Using the DDA Method / P. Yang, H. Portalès, M.-P. Pileni // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 11597-11604.
- 140 Jin, R. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms / R. Jin, Y. Cao, C.A. Mirkin, [et al.] // *Science.* – 2001. – V. 294. – P. 1901-1903.
- 141 Aherne, D. Optical properties and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature / D. Aherne, D.M. Ledwith, M. Gara, J.M. Kelly // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V. 18. – P. 2005-2016.
- 142 Mock, J.J. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles / J.J. Mock, M. Barbic, D.R. Smith, D.A. Schultz, S. Schultz // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V.116. – P. 6755-6759.
- 143 Sherry, L. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes / L. Sherry, Sh.-H. Chang, G. Schatz, [et al.] // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5, №10. – P. 2034-2038.
- 144 Sosa, I.O. Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes / I.O. Sosa, C. Noguez, R.G. Barrera // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V.107, №26. – P. 6269-6275.
- 145 Kooij, E.S. Shape and size effects in the optical properties of metallic nanorods / E.S. Kooij, B. Poelsema // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V.8, №28. – P. 3349-3357.
- 146 Noguez, C. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment / C. Noguez // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V.111, №10. – P. 3806-3819.

- 147 Losquin, A. Unveiling nanometer scale extinction and scattering phenomena through combined electron energy loss spectroscopy and cathodoluminescence measurements / A. Losquin, L.F. Zagonel, V. Myroshnychenko, [et al.] // Nano Lett. – 2015. – V. 15, № 2. – P. 1229-1237.
- 148 Nicoletti, O. Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles / O. Nicoletti, F. de La Pena, R.K. Leary, [et al.] // Nature. – 2013. – V. 502. – P. 80-84.
- 149 Ganeev, R.A. Application of RZ-scan technique for investigation of nonlinear refraction of sapphire doped with Ag, Cu, and Au nanoparticles / R.A. Ganeev, A.I. Ryasnyansky, A.L. Stepanov, [et al.] // Opt. Commun. – 2005. – V. 253. – P. 205-213.
- 150 Karimipour, M. Synthesis of Ag@TiO₂ core-shells using a rapid microwave irradiation and study of their nonlinear optical properties / M. Karimipour, M. Ebrahimi, Z. Abafat, [et. al] // Optical Materials. – 2016. – V. 57. –P. 257-263.
- 151 Jose, M. Fabrication of Cu@Ag core-shell nanoparticles for nonlinear optical applications / M. Jose, A. Sakthisabarimoorthi, S.A. Martin Britto Dhas, [et. al] // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2016. – V. 28. – P. 4545–4552.
- 152 Sakthisabarimoorthi, A. Nonlinear optical properties of Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles investigated by continuous wave He-Ne laser/ A. Sakthisabarimoorthi, S.A. Martin Britto Dhas. M. Jose // Mater. Chem. Phys. – 2018. – V. 212. – P. 224-229.
- 153 Christensen, N.E. Relativistic Band Calculation and the Optical Properties of Gold / N. E. Christensen, B. O. Seraphin // Phys. Rev. B. – 1971. – V. 4, №10. – P. 3321-3344.
- 154 Venkatram, N. Nonlinear optical absorption and switching properties of gold nanoparticle dopped SiO₂-TiO₂ sol gel films / N. Venkatram, R.S. Santhosh Kumar, D.N. Rao, [et al.] // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2006. – V.6. – P. 1990-1994.
- 155 Yang, X.-C. Effects of thermal treatment on the third-order optical nonlinearity and ultrafast dynamics of Ag nanoparticles embedded in silicate glasses / X.-C. Yang, Z.-W. Dong, H.-X. Liu, [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2009. – V. 475, № 4-6. – P. 256-259.

- 156 Ahmadi, T.S. Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles / T.S. Ahmadi, S. L. Logunov, M. A. El-Sayed // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, №. 20. – P. 8053–8056.
- 157 Blokhin, A.P. Femtosecond dynamics of optically induced anisotropy of complex molecules in the gas phase / A.P. Blokhin, M.F. Gelin, O.V. Buganov, [et al.] // *J. Appl. Spectrosc.* – 2003. – V. 70. – P. 70-78.
- 158 Zhang, X. Transient localized surface plasmon induced by femtosecond interband excitation in gold nanoparticles / X. Zhang, C. Huang, M. Wang, [et al.] // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8. – P. 10499.
- 159 Krishnakanth, K.N. Ultrafast excited state dynamics and femtosecond nonlinear optical properties of laser fabricated Au and Ag₅₀Au₅₀ nanoparticles / K.N. Krishnakanth, B. Chandu, M.S.S. Bharathi, [et al.] // *Opt.Mater.* – 2019. – V. 95. – P. 109239.
- 160 Zhang, X. Transient Electronic Depletion and Lattice Expansion Induced Ultrafast Bandedge Plasmons / X. Zhang, M. Wang, F. Tang, [et al.] // *Adv. Sci.* – 2020. – V. 7, №2. – P. 1902408.
- 161 Zarick, H.F. Ultrafast Excited-State Dynamics in Shape- and Composition Controlled Gold–Silver Bimetallic Nanostructures / H.F. Zarick, A. Boulesbaa, E.M. Talbert, [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121. – P. 4540-4547.
- 162 Lin, Z. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium / Z. Lin, L.V. Zhigilei // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 075133.
- 163 Hu, M. Investigation of the properties of gold nanoparticles in aqueous solution at extremely high lattice temperatures / M. Hu, H. Petrova, G.V. Hartland // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 391. – P. 220-225.
- 164 Zhao, T. State-Resolved Metal Nanoparticle Dynamics Viewed through the Combined Lenses of Ultrafast and Magneto-optical Spectroscopies / T. Zhao, P.J. Herbert, H. Zheng, K.L. Knappenberger // *Acc. Chem. Res.* – 2018. – V. 51, №6. – P. 1433-1442.

- 165 Mashayekh, M. Size dependent nonlinear optical properties and thermal lens in silver nanoparticles / M. Mashayekh, D. Dorrnian // *Optik*. – 2014. – V. 125. – P. 5612-5618.
- 166 Gordel, M. Z-scan studies of nonlinear optical properties of colloidal gold nanorods and nanoshells / M. Gordel, R. Kolkowski, J. Olesiak-Banska, [et al.] // *Journal of Nanophotonics*. – 2014. – V. 9, № 1. – P. 093797.
- 167 Ban, G. Gold Nanorods: From Synthesis to Optical Properties / G. Ban, X. Fu, Zh. Peng // *Key Engineering Materials*. – 2014. – V. 602-603. – P. 993-997.
- 168 Xu, K. Fabrication of antibacterial monodispersed Ag–SiO₂ core–shell nanoparticles with high concentration / K. Xu, J.-X. Wang, X.-L. Kang, J.-F. Chen // *Materials Letters*. – 2009. – V. 63, № 1. – P. 31-33
- 169 Rodriguez-Fernandez, J. The effect of silica coating on the optical response of sub-micrometer gold spheres / J. Rodriguez-Fernandez, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – V. 111. – P. 13361-13366.
- 170 Song, C. Ag–SiO₂ core–shell nanorod arrays: morphological, optical, SERS, and wetting properties / C. Song, J. Chen, J. L. Abell, [et al.] // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – P. 1488-1495.
- 171 Letfullin, R.R. Ultrashort Laser Pulse Heating of Nanoparticles: Comparison of Theoretical Approaches / R.R. Letfullin, T.F. George, G.C. Duree, B.M. Bollinger // *Adv. Opt. Technol.* – 2008. – V. 2008. – P. 1–8.
- 172 Hu, M. Vibrational Response of Nanorods to Ultrafast Laser Induced Heating: Theoretical and Experimental Analysis / M. Hu, X. Wang, G.V. Hartland, [et. al] // *Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P.14925.
- 173 Link, S. Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses / S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104, № 26. – P. 6152–6163.
- 174 Schmidt, M. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters / M. Schmidt, R. Kusche, B. Issendorff, H. Haberland // *Nature*. – 1998. – V. 393. – P. 238-240.

- 175 Jeon, J.-W. The Effect of Laser Pulse Widths on Laser—Ag Nanoparticle Interaction: Femto- to Nanosecond Lasers / J.-W. Jeon, S. Yoon, H.W. Choi, [et. al] // Appl. Sci. – 2018. – V. 8, №1. – P. 112.
- 176 Inasawa, S. Bimodal Size Distribution of Gold Nanoparticles under Picosecond Laser Pulses / S. Inasawa, M. Sugiyama, Y. Yamaguchi // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 9404-9410.
- 177 Werner, D. Remarkable Photothermal Effect of Interband Excitation on Nanosecond Laser-Induced Reshaping and Size Reduction of Pseudospherical Gold Nanoparticles in Aqueous Solution / D. Werner, S. Hashimoto, T. Uwada // Langmuir. – 2010. – V. 26. – P. 9956-9963.
- 178 Kotaidis, V. Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water / V. Kotaidis, C. Dahmen, G. Von Plessen, [et al.] // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 124. – P. 184702.
- 179 Spellaugue, M. Influence of Stress Confinement, Particle Shielding and Re-Deposition on the Ultrashort Pulse Laser Ablation of Metals Revealed by Ultrafast Time-Resolved Experiments / M. Spellaugue, J. Winter, S. Rapp, [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2021. – V. 545. – P. 148930.
- 180 Ihm, Y. Direct Observation of Picosecond Melting and Disintegration of Metallic Nanoparticles / Y. Ihm, D.H. Cho, D. Sung, [et al.] // Nat. Commun. – 2019. – V. 10. – P. 2411.
- 181 Zhigilei, L.V. Mechanisms of laser ablation from molecular dynamics simulations: dependence on the initial temperature and pulse duration / L.V. Zhigilei, B.J. Garrison // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. – 1999. – V. 69. – P. S75–S80.
- 182 Anisimov, S.I. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses / S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, T.L. Perelman // Phys. JETP. – 1974. – V. 39, № 2.– P. 375-377.
- 183 Winter, J. Ultrafast pump-probe ellipsometry and microscopy reveal the surface dynamics of femtosecond laser ablation of aluminium and stainless steel / J. Winter, S. Rapp, M. Spellaugue, [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2020. – V. 511. – P. 145514.

- 184 Plech, A. Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles / A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, J. Boneberg // *Nat. Phys.* – 2006. – V. 2. – P. 44–47.
- 185 Eesley, G.L. Observation of nonequilibrium electron heating in copper. *Phys. Rev. Lett.* – 1983. – V. 517. – P. 2140–2143.
- 186 Voss, J.M. In Situ Observation of Coulomb Fission of Individual Plasmonic Nanoparticles / J.M. Voss, P.K. Olshin, R. Charbonnier, M. Drabbels, U.J. Lorenz // *ACS Nano*. – 2019. – V. 13. – P. 12445-12451.
- 187 Khanadeev, V.A. One-Shot Laser-Pulse Modification of Bare and Silica-Coated Gold Nanoparticles of Various Morphologies / V.A. Khanadeev, A.V. Simonenko, O.V. Grishin, N.G. Khlebtsov // *Nanomaterials*. – 2023. – V. 13. – P. 1312.
- 188 Bongiovanni, G. The fragmentation mechanism of gold nanoparticles in water under femtosecond laser irradiation / G. Bongiovanni, P.K. Olshin, C.Yan, [et al.] // *Nanoscale Adv.* – 2021. – V. 3. – P. 5277-5283.
- 189 Logunov, S.L. Electron Dynamics of Passivated Gold Nanocrystals Probed by Subpicosecond Transient Absorption Spectroscopy / S.L. Logunov, T.S. Ahmadi, M.A. El-Sayed, J.T. Khoury, R.L. Whetten // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101, №19. – P. 3713-3719.
- 190 Hashimoto, S. Mechanistic Aspect of Surface Modification on Glass Substrates Assisted by Single Shot Pulsed Laser-Induced Fragmentation of Gold Nanoparticles / S. Hashimoto, T. Uwada, M. Hagiri, R. Shiraishi // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 4986.
- 191 Лебедев, В.С. Оптика плазмон-экситонных наноструктур: теоретические модели и физические явления в системах металл/J-агрегат / В.С. Лебедев, А.Д. Кондорский // *УФН.* – 2025. – V. 195, №1. – P. 50-93.
- 192 Chevychelova, T.A. Nonlinear optical properties of Ag nanoparticles with and without silicon dioxide shell / T.A.Chevychelova, I.G. Grevtseva, A.I. Zvyagin, [et al.] // *Opt. Mater.* – 2021. – V. 111. – P.110583.
- 193 Chevychelova, T.A. Role of photoinduced destruction of gold nanorods in the formation of nonlinear optical response / T.A. Chevychelova, A.I. Zvyagin, A.S. Perepelitsa, [et. al] // *Optik.* – 2022. – V. 250, №. 2. – P. 168352.

- 194 Чевычелова, Т.А. Влияние лазерного разрушения на нелинейно-оптические свойства core/shell наностержней Au/SiO₂ / Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин, О.В. Овчинников, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129, №. 12. – С. 1583-1588.
- 195 Tikhomirov, S. A. Transient absorption spectra of photopolymeric films with a periodic silver-nanoparticle substructure / S. A. Tikhomirov, O. V. Buganov, A. N. Ponyavina, [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2014. – V. 71, №5. – P. 782-788.
- 196 Chevychelova, T.A. Picosecond Dynamics Features of Electronic Excitations in Gold Nanorods / T.A. Chevychelova, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov [et. al] // J. Russ. Laser Res. – 2023. –V. 44. – P. 82–91.
- 197 Smirnov, M. Effect of Silica Shell on Electronic Excitations Dynamics in Au/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles / M. Smirnov, T. Chevychelova, O. Ovchinnikov, [et al.] // Plasmonics. – 2024. –V. 19. – P. 311-318.
- 198 Гревцева, И.Г. Спектральные проявления формирования core/shell наночастиц Au/SiO₂ / И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова, В.Н. Дерепко, [и др.] // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2021. – Т. 48, №3. – С. 29-37.
- 199 Патент на изобретение 2769057 Российская Федерация, МПК C01B 33/143, C01G 7/00, B82B 3/00, B82Y 30/00, B82Y 40/00. Способ синтеза покрытий из диоксида кремния для коллоидных наночастиц золота различной геометрии / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, И.Г. Гревцева, А.С. Перепелица, Т.С. Кондратенко, Т.А. Чевычелова, В.Н. Дерепко; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВО "ВГУ"). – № 2020142262; заявл. 22.12.2020; опубл. 28.03.2022, Бюл. № 10. – 11 с.
- 200 Turkevich, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold / J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier // Discuss. Faraday Soc. – 1951. – V. 11. – P. 55-75.
- 201 Frens, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions / G. Frens // Nature Physical Science. – 1973. – V. 241. – P. 20-22.

- 202 Puddephatt, R.J. The Chemistry of Gold / R.J. Puddephatt. – Amsterdam: Elsevier, 1978. – 274 p.
- 203 Liz-Marzan, L.M. Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles / L.M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – P. 4329-4335.
- 204 Frank, A.J. Synthesis of Silver Nanoprisms with Variable Size and Investigation of Their Optical Properties: A First-Year Undergraduate Experiment Exploring Plasmonic Nanoparticles / A.J. Frank, N. Cathcart, K.E. Maly, V. Kitaev // *J. Chem. Educ.* – 2010. – V. 87, № 10. – P. 1098–1101.
- 205 Ali, M.R. Synthesis and optical properties of small Au nanorods using a seedless growth technique / M.R. Ali, B. Snyder, M.A. El-Sayed // *Langmuir*. – 2012. – V. 28, № 25. – P. 9807–9815.
- 206 Ovchinnikov, O.V. Nonlinear absorption enhancement of Methylene Blue in the presence of Au/SiO₂ core/shell nanoparticles / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.A. Chevychelova, [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2022. – V. 197. – P. 109829.
- 207 Kondratenko, T.S. Nonlinear Optical Properties of Rose Bengal Dye in the Near Field of Silver Nanoparticles / T.S. Kondratenko, T.A. Chevychelova, O.V. Ovchinnikov, [et al.] // *J. Russ. Laser. Res.* – 2023. – V. 44. – P. 179–186.
- 208 Кондратенко, Т.С. Механизмы трансформации люминесценции красителя индоцианина зеленого в присутствии наностержней золота / Т.С. Кондратенко, Т.А. Чевычелова, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.С. Перепелица // *Оптика и спектроскопия*. – 2022. – Т. 130. № 6. – С. 930-936.
- 209 Ovchinnikov, O.V. Spectroscopic investigation of colloidal CdS quantum dots-methylene blue hybrid associates / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Shatskikh, [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2014. – V. 16. – P. 2286.
- 210 Cosco, E.D. Photophysical Properties of Indocyanine Green in the Shortwave Infrared Region / E.D. Cosco, I. Lim, E.M. Sletten // *Chem. Photo. Chem.* – 2021. – V. 5, № 8. – P. 727-734.
- 211 Ludvíkova, L. Photochemistry of rose bengal in water and acetonitrile: a comprehensive kinetic analysis / L. Ludvíkova, P. Friš, D. Heger, [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 16266-16273.

- 212 Zvyagin, A.I. Nonlinear refraction in colloidal silver sulfide quantum dots / A.I. Zvyagin, T.A. Chevychelova, I.G. Grevtseva, [et al.] // J. Russ. Laser. Res. – 2020. – V. 41, №6. – P. 670-680.
- 213 Lock, J. Understanding light scattering by a coated sphere Part 1: Theoretical considerations / J. Lock, P. Laven // J. Opt. Soc. Am. A. – 2012. –V. 29. – P. 1489.
- 214 Anderson, O.L. Anharmonicity and the equation of state for gold / O.L. Anderson, D. G. Isaak, S. Yamamoto // J. Appl. Phys. – 1989. –V. 65, № 4. – P. 1534–1543.
- 215 Chase, M. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition / M. Chase. – Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1998. – 1952 p.
- 216 Huang, J. Ultrafast solid–liquid–vapor phase change of a gold film induced by pico- to femtosecond lasers / J. Huang, Y. Zhang, J.K. Chen // Appl. Phys. A. – 2009. – V. 95. – P. 643.
- 217 Hu, M. Heat dissipation in gold–silica core-shell nanoparticles / M. Hu, X. Wang, G. V. Hartland, [et. al] // Chem. Phys. Lett. – 2003. –V. 372. – P. 767.
- 218 Gogoi, H. Role of Solvent in Electron-Phonon Relaxation Dynamics in Core-Shell Au-SiO₂ Nanoparticles / H. Gogoi, B.G. Maddala, F. Ali, A. Datta // Chem. Phys. Chem. – 2021. –V. 22. – P. 2201.
- 219 Степуро В.И., Кулакович О.С., Маскевич А.А. Влияние толщины разделительного слоя полиэлектролитов на кинетику затухания флуоресценции конъюгатов IgG-FITC вблизи плазмонной пленки серебра / В.И. Степуро, О.С. Кулакович, А.А. Маскевич [и др.] //Оптика и спектроскопия. – 2023. –Т. 131, №10. – С. 1418-1430.
- 220 Jockusch, S. Photoinduced energy and electron transfer between ketone triplets and organic dyes / S. Jockusch, H.J Timpe, W. Schnabel, N.J Turro // J. Phys. Chem. A. – 1997. –V. 101. – P. 440-445.
- 221 Gollunick, K. Photosensitized oxygenation as a function of the triplet energy of sensitizers / K. Gollunick, T. Franken, G. Schade, [et. al] // Acad. Sci. – 1970. –V. 171. – P. 89-107.

- 222 Ganeev, R.A. Peculiarities of the nonlinear optical absorption of Methylene blue and Thionine in different solvents / R.A. Ganeev, A.I. Zvyagin, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov // *Dyes and Pigments*. – 2018. – V. 149. – P. 236-241.
- 223 Bergmann, K. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer and complexes with montmorillonite / K. Bergmann, C.T. O'Konski // *J. Phys. Chem.* – 1963. – V. 67. – P. 2169-2177.
- 224 Rabinowitch, E. Polymerization of dyes in solution; thionine and methylene blue / E. Rabinowitch, L.F. Epstein // *J. Am. Chem. Soc.* – 1941. – V. 63. – P. 69–78.
- 225 Tafulo, P.A.R. On the “concentration-driven” methylene blue dimerization / P.A.R. Tafulo, R.B. Queirós, G. González-Aguilar // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2009. – V. 73. – P. 295-300.
- 226 Atherton, S.J. Photochemistry of Intercalated Methylene Blue: Photoinduced Hydrogen Atom Abstraction from Guanine and Adenine / S.J. Atherton, A. Hamman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, № 5. – P. 1816-1822.
- 227 Smirnov, M.S. Femtosecond dynamics of photoexcitation in hybrid systems of CdS quantum dots with methylene blue / M.S. Smirnov, O.V. Buganov, S.A. Tikhomirov, O.V. Ovchinnikov // *Phys. E: Low-dimens. Syst. Nanostructures*. – 2020. – V. 118. – P. 113898.
- 228 Pacioni, N.L. Surface plasmons control the dynamics of excited triplet states in the presence of gold nanoparticles / N.L. Pacioni, M. Gonzalez-Bejar, E. Alarcon, [et. al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, № 18. – P. 6298-6299.
- 229 Wang, C. Triplet excited state enhancement induced by PDDA polymer-assembled gold nanoparticles / C. Wang, X. Zhang, K. Liu, [et. al] // *J. Phys. Chem. C*. – 2019. – V. 123, № 45. – P. 27717–27724.
- 230 Martinez Porcel, J.E. Effect of hybrid SiO₂@Ag nanoparticles with raspberry-like morphology on the excited states of the photosensitizers Rose Bengal and riboflavin / J.E. Martinez Porcel, M.B. Rivas Aiello, V.B. Arce, [et. al] // *New J. Chem.* – 2019. – V. 43. – P. 9123-9133.
- 231 Reindl, S. Quantum yield of triplet formation for indocyanine green / S. Reindl, A. Penzkofer, S.-H. Gong, [et. al] // *J. Photoch. Photobio. A*. – 1997. – V. 105. – P. 65.

- 232 De Boni, L. Reverse saturable absorption dynamics in indocyanine green / L. De Boni, D.C.J. Rezende; C.R. Mendonca // *J. Photoch. Photobio. A.*– 2007.– V.190. – P. 41–44.
- 233 Bielawska, M. Determination of CTAB CMC in mixed water + short-chain alcohol solvent by surface tension, conductivity, density and viscosity measurements / M. Bielawska, A. Chodzińska, B. Jańczuk, A. Zdziennicka // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2013.– V.424. – P. 81-88.
- 234 Rotermund, F. J-aggregation and disaggregation of indocyanine green in water / F. Rotermund, R. Weigand, A. Penzkofer // *Chem. Phys.* – 1997.– V.220, №3. – P. 385.
- 235 Gabudean, A.-M. Steady-state and time-resolved fluorescence studies on the conjugation of Rose Bengal to gold nanorods /A. M. Gabudean, R. Groza, D. Maniu, S. Astilean // *J. Mol. Struct.* – 2014. –V. 1073. – P. 97-101.
- 236 Martinez Porcel, J.E. Plasmonic silica-gold core-shell nanoparticles: Interaction with organic dyes for light-induced applications / J.E. Mart'inez Porcel, M.S. Churio, S.E. Moya, [et. al] // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2022. –V. 431. – P. 114016.
- 237 Zhang, Y. Metal-Enhanced Phosphorescence: Interpretation in Terms of Triplet-Coupled Radiating Plasmons / Y. Zhang, K. Aslan, M.J. R. Previte, [et. al] // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. –V. 110. – P. 25108-25114.
- 238 Park, J.K. Enhanced triplet–triplet annihilation in bicomponent organic systems by using a gap plasmon resonator / J.K. Park, G.Y. Lee, K. Jung, [et. al] // *Nanoscale.* – 2015. –V. 1. – P. 12828.