#### Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.

Оренбургский государственный университет E-mail: clibph@mail.osu.ru

# БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛАНАРНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ «МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК»

Произведены расчеты характеристик ближнего квазистатического поля дипольного источника в трехслойной планарной системе методом построения диполей-изображений в проводящей и диэлектрической средах. В последней учтена возможность генерации коллективных электронных возбуждений — экситонов Френкеля с формированием соответствующих резонансных полос в частотной зависимости диэлектрической проницаемости молекулярного кристалла. Показано, что проникновение поля в каждую из сред существенно зависит от соотношения частоты колебаний первичного (донорного) диполя и частот экситонных и плазмонных резонансов молекулярно-кристаллической и проводящей сред. На основе найденных характеристик поля рассчитаны частотные зависимости скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения донорной молекулы, локализованной в тонком внутреннем слое, к находящейся в том же слое акцептирующей металлической наночастице сферической формы. Исследовано влияние конфигурационных характеристик композитной системы, а также характерных частотных параметров проводящих материалов на скорость передачи энергии.

Ключевые слова: многослойная структура, квазистатическое поле, экситоны, плазмонный резонанс, безызлучательный перенос энергии

В настоящее время в связи с интенсивным развитием ближнепольной сканирующей оптической микроскопии, а также физики поверхности и тонких пленок, представляет интерес исследование процессов безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения в планарных многослойных структурах с характерной толщиной слоя порядка 10-100 нм [1]–[9]. В предельных вариантах параметры внешних слоев могут превышать эти значения, вплоть до макроскопических размеров, превращая, тем самым, краевые слои в массивные подложки. Каждый из слоев представляет собой однородную однофазную среду с высокой (металл, полупроводник), или низкой (диэлектрик) электрической проводимостью. В случае проводящей среды, как правило, учитывается частотная дисперсия ее диэлектрической проницаемости, а для диэлектрических слоев такой учет производится лишь при наличии резонансов в рассматриваемой области частот.

В работе [1] была рассмотрена задача о скорости межмолекулярного диполь-дипольного переноса энергии в трехслойной среде без акцентирования внимания на проводящих свойствах материалов, составляющих такую — композитную среду, и наличия резонансов в функциях отклика этих материалов на частотах молекулярных переходов. В [2-3] безызлучательный перенос энергии рассмотрен в системе «полупроводниковая квантовая яма-органическая среда».

Авторами [2]—[3] установлено, что квазистатическое поле двумерных экситонов Ваннье-Мотта эффективно диссипирует в органическом материале, граничащем с квантовой ямой. В [4] было показано, что характеристики скорости такой диссипации могут быть существенно изменены посредством сопряжения планарной системы с металлической подложкой и включением поверхностно-плазмонных мод последней в энергодинамику композита.

В работе [5] рассмотрена передача энергии электронного возбуждения между молекулами, адсорбированными поверхностью молекулярного кристалла, через виртуальные и реальные поверхностные экситоны Френкеля. Проведенными вычислениями для систем подобных кристаллическому антрацену показано, что процесс передачи энергии между адсорбатами через виртуальные коллективные возбуждения молекул среды, моделирующие влияние поверхности, происходит с вероятностью, зависящей экспоненциально от расстояния между донором и акцептором в случае триплет-триплетного механизма передачи, и с вероятностью, уменьшающейся с расстоянием по степенному закону, для синглет-синглетного механизма передачи.

В [6-8] исследован безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными вблизи плоской поверхности проводника. Предложена математическая модель, в которой наличие границы конден-

сированной фазы учитывается введением эффективного диполя-изображения и диэлектрической проницаемости среды на частоте электронного перехода в молекуле донора. Установлен вид дистанционной зависимости и характеристики анизотропии скорости переноса энергии в донор-акцепторной паре адсорбатов. В чисто квантовой модели, развитой на основе формализма вторичного квантования плазменных колебаний электронной плотности в металле показано, что эффективным механизмом энергопередачи в рассматриваемой системе может быть механизм с участием поверхностных плазмонов. Произведены сравнительные оценки эффективностей прямого диполь-дипольного и плазмонного каналов переноса энергии. Предсказан доминирующий вклад плазмонного механизма в общую скорость энергопередачи (превышающий на 1-2 порядка скорость переноса в системе без проводящих тел) при близком расположении молекул относительно поверхности металла и слабо выраженном затухании плазмонов

В [9] экспериментально исследован безызлучательный триплет-синглетный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами органических красителей «эритрозин-метиленовый голубой» в полимерной пленке, нанесенной на поверхность серебряного слоя. Обнаружено уменьшение эффективности переноса энергии в такой системе по сравнению с образцами, не содержащими слоя металла. Предложена математическая модель процесса, качественно согласующаяся с результатами эксперимента. Наконец, в недавней работе [10] представлено решение задачи о резонансном упругом рассеянии поляризованного света наночас-

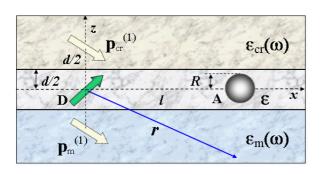


Рисунок 1. Трехслойная планарная структура «металл-диэлектрик-молекулярный кристалл». В середине диэлектрического слоя (z=0) размещена D-A-пара «возбужденный молекулярный центракцептирующая наноглобула»

тицей и квантовой ямой, находящимися вблизи поверхности полупроводника.

В данной работе исследован безызлучательный перенос энергии в трехслойной планарной системе, представляющей собой тонкую диэлектрическую пленку с внедренными в нее донорными молекулярными центрами, сопряженную с металлической средой, заполняющей полупространство с одной стороны, и молекулярным кристаллом — с другой. Акцептирующие частицы также расположены внутри пленки, а граничащие с ней среды способствуют изменению характеристик переноса, за счет возбуждения в них квазичастиц — плазмонов и экситонов, соответственно.

## Донор-акцепторный перенос энергии в слое, сопряженном с проводящей и кристаллической средами

Диэлектрическую проницаемость пленки  $\varepsilon$ на частотах оптических переходов в молекулах принимаем постоянной и действительной. Диэлектрическую проницаемость металла  $\varepsilon_{m}(\omega)$  и кристаллической среды  $\varepsilon_{cr}(\omega)$ , наоборот, считаем комплексными и частотозависящими. Рассмотрим размещенную в пленке отдельную молекулу донора D и близлежащую к ней наночастицу А (например, металлическую), которая выполняет функцию акцептора (рис. 1). За направление оси z, принимаем направление нормали к поверхности пленки. Начало координат совмещаем с донором. Ось х направим параллельно поверхности пленки от донора к акцептору. Донором является молекула, находящаяся в возбужденном состоянии и имеющая некоторый переходный дипольный момент  ${\bf p}_D$ . Толщину диэлектрической пленки принимаем равной нескольким нанометрам. Электромагнитное поле, создаваемое колеблющимся дипольным моментом донора, сильно изменяется двумя поляризующимися средами, заполняющими нижнюю и верхнюю части пространства вне слоя.

# Построение диполей-изображений для описания колебаний зарядовой плотности в металле и органическом кристалле в квазистатическом приближении

Рассмотрим влияние диполя на зарядовую плотность в металле и кристаллической среде в квазистатическом приближении. Для описания

поляризации неоднородной среды используем метод построения диполей-изображений, справедливость которого обоснована в случае ближнего поля.

Будем полагать, для простоты, что донорный центр находится в средней плоскости пленки, на равных расстояниях d/2 от ее границ. Диполь  $\mathbf{p}_D$  донора индуцирует перераспределение зарядовой плотности, как в металле, так и в органической среде. Для диполя-изображения первого порядка в металле  $\mathbf{p}_m^{(1)}$  и в кристаллической среде  $\mathbf{p}_{cr}^{(1)}$  получаем следующие выражения ( $\mathbf{p}_D = \mathbf{n}_x p_{Dx} + \mathbf{n}_z p_{Dz}$ ) [4]

$$\mathbf{p}_{m}^{(1)} = -\frac{\varepsilon_{m}(\omega) - \varepsilon}{\varepsilon_{m}(\omega) + \varepsilon} (\mathbf{p}_{D} - 2\mathbf{n}_{z} p_{Dz}), \qquad (1)$$

$$\mathbf{p}_{cr}^{(1)} = -\frac{\varepsilon_{cr}(\omega) - \varepsilon}{\varepsilon_{cr}(\omega) + \varepsilon} (\mathbf{p}_D - 2\mathbf{n}_z p_{Dz}), \qquad (2)$$

причем расстояние между диполем донора и каждым из его первых изображений равны d (диполь и его изображения лежат на прямой, перпендикулярной поверхности пленки). О направлении векторов диполей-изображений можно говорить достаточно условно в силу

того, что множители в правых частях (1)-(2) содержат комплекснозначные диэлектрические проницаемости металла и кристаллической среды.

Для более точного расчета характеристик поля необходимо учесть, что диполь-изображение донора в металле влияет на поляризацию кристаллической среды, а диполь-изображение в кристалле, в свою очередь, влияет на поляризацию металла. Таким образом, имеет место взаимное влияние граничащих с пленкой сред друг на друга. Продолжая тот же алгоритм построения, что и (1)-(2), получаем изображение второго порядка  $\mathbf{p}_{cr}^{(2)}$  в кристаллической среде от диполя  $\mathbf{p}_{m}^{(1)}$ , а также изображение  $\mathbf{p}_{m}^{(2)}$  в металле от диполя  $\mathbf{p}_{cr}^{(1)}$  (рис. 1).

Модули векторов  $\mathbf{p}_{cr}^{(2)}$  и  $\mathbf{p}_{m}^{(2)}$  совпадают по величине и определяются выражением

$$|\mathbf{p}_{m}^{(2)}| = |\mathbf{p}_{cr}^{(2)}| = \left[\frac{\varepsilon_{m}(\omega) - \varepsilon}{\varepsilon_{m}(\omega) + \varepsilon}\right] \left[\frac{\varepsilon_{cr}(\omega) - \varepsilon}{\varepsilon_{cr}(\omega) + \varepsilon}\right] |\mathbf{p}_{D}|.(3)$$

Продолжая данную цепочку построений, получаем на n-м шаге диполи-изображения n-го порядка

$$|\mathbf{p}_{m}^{(n)}| = \left[\frac{\varepsilon_{m}(\omega) - \varepsilon}{\varepsilon_{m}(\omega) + \varepsilon}\right]^{\frac{1}{2}\binom{n + \left|\sin\frac{\pi n}{2}\right|}{2}} \left[\frac{\varepsilon_{cr}(\omega) - \varepsilon}{\varepsilon_{cr}(\omega) + \varepsilon}\right]^{\frac{1}{2}\binom{n - \left|\sin\frac{\pi n}{2}\right|}{2}} |\mathbf{p}_{D}|, \tag{4}$$

$$|\mathbf{p}_{cr}^{(n)}| = \left[\frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon}\right]^{\frac{1}{2}\left(n - \left|\sin\frac{\pi n}{2}\right|\right)} \left[\frac{\varepsilon_{cr}(\omega) - \varepsilon}{\varepsilon_{cr}(\omega) + \varepsilon}\right]^{\frac{1}{2}\left(n + \left|\sin\frac{\pi n}{2}\right|\right)} |\mathbf{p}_D|. \tag{5}$$

Таким образом, из выражений (3)-(5) видно, что можно говорить о взаимной переполяризации проводящей и кристаллической сред. Учитывая коллективные возбужденные электронные состояния этих сред, и переходя на квантовый язык, отмечаем, что имеет место экситонплазмонное взаимодействие в составной гибридной системе. С ростом номера изображения расстояние  $z_n$  от исходного донорного диполя до диполя-изображения n-го порядка растет пропорционально номеру изображения:  $z_n = nd$ .

Следует отметить, что с увеличением расстояния от первичного диполя до границы раздела фаз, использование метода изображений в квазистатическом приближении будет давать все менее точный результат. Это связано с проявлением эффектов запаздывания, роль которых для пленок нанометровой толщины невелика.

## Эффективное квазистатическое поле донорного диполя

Электрическое поле, формируемое в гибридной структуре донорным диполем с моментом  $\mathbf{p}_D$ , представляет собой линейную комбинацию полей, создаваемых как диполем донора, так и наведенными зарядами в металле и кристаллической среде.

Напряженность электрического поля в точке  $\mathbf{r}(x,z)$  среды с проницаемостью  $\varepsilon_{_{M}}(\omega)$  , создаваемого диполем  $\mathbf{p}_{\scriptscriptstyle M}^{\scriptscriptstyle (n)}$ , расположенным на оси z с координатой  $z_n = nd$  определяется выражением

$$\mathbf{E}_{M}^{(n)}(\mathbf{r}_{n} \mid \boldsymbol{\omega}) = \frac{3(\mathbf{p}_{M}^{(n)}(\boldsymbol{\omega}) \cdot \mathbf{r}_{n})\mathbf{r}_{n}}{\varepsilon_{M}(\boldsymbol{\omega}) \mid \mathbf{r}_{n} \mid^{5}} - \frac{\mathbf{p}_{M}^{(n)}(\boldsymbol{\omega})}{\varepsilon_{M}(\boldsymbol{\omega}) \mid \mathbf{r}_{n} \mid^{3}}, \quad (6)$$

где индекс M = m, cr определяет тип среды;  $|\mathbf{r}_n| = \sqrt{x^2 + (z - nd)^2}$  . Для поля  $\mathbf{E}_D(\mathbf{r}_0 \mid \boldsymbol{\omega})$  донорного диполя с моментом  $\mathbf{p}_D$  необходимо положить в (6)  $\varepsilon_{M}(\omega) = \varepsilon$ .

Напряженность электрического поля в диэлектрической прослойке формируется в виде суперпозиции электрических полей, создаваемых исходным донорным диполем, а также всеми его изображениями, как в металле, так и в молекулярном кристалле

$$\begin{split} \mathbf{E}(\mathbf{r}\mid\boldsymbol{\omega}) &= \mathbf{E}_{\scriptscriptstyle D}(\mathbf{r}\mid\boldsymbol{\omega}) + \sum_{\scriptscriptstyle n=1}^{\infty} \Bigl[ \mathbf{E}_{\scriptscriptstyle m}^{\scriptscriptstyle (n)}(\mathbf{r}_{\scriptscriptstyle n}\mid\boldsymbol{\omega}) + \mathbf{E}_{\scriptscriptstyle cr}^{\scriptscriptstyle (n)}(\mathbf{r}_{\scriptscriptstyle n}\mid\boldsymbol{\omega}) \Bigr] \, . \mbox{(7)} \\ &\text{Тогда напряженность электрического поля} \end{split}$$

в полупространстве, заполненном металлом

$$\mathbf{E}_{m}(\mathbf{r} \mid \boldsymbol{\omega}) = \frac{2\varepsilon_{m}(\boldsymbol{\omega})}{\varepsilon_{m}(\boldsymbol{\omega}) + \varepsilon} \left[ \mathbf{E}_{D}(\mathbf{r} \mid \boldsymbol{\omega}) + \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{E}_{cr}^{(n)}(\mathbf{r}_{n} \mid \boldsymbol{\omega}) \right], (8)$$

а в полупространстве, заполненном кристаллической средой

$$\mathbf{E}_{cr}(\mathbf{r} \mid \omega) = \frac{2\varepsilon_{cr}(\omega)}{\varepsilon_{cr}(\omega) + \varepsilon} \left[ \mathbf{E}_{D}(\mathbf{r} \mid \omega) + \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{E}_{m}^{(n)}(\mathbf{r}_{n} \mid \omega) \right] . (9)$$

Формулы (7)-(9) являются основными выражениями для определения скорости Wдонор-акцепторного переноса энергии в многослойной системе.

#### Скорость переноса энергии возбуждения от молекулы донора к акцептирующей сферической наночастице

Если акцептор представляет собой малую изотропную частицу (атом или проводящую наноглобулу), для нахождения скорости безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору важную роль играет именно расчет модуля напряженности электрического поля, созданного диполем донора в области размещения акцепторной частицы.

Парциальная скорость безызлучательного переноса энергии от молекулы донора к наночастице на частоте  $\omega$  может быть записана в виде

$$W(x,\varphi \mid d,\omega) = \frac{1}{2\hbar} \operatorname{Im} \alpha(\omega) \left| \mathbf{E}(\mathbf{r} \mid \omega) \right|^{2}, \quad (10)$$

где  $\alpha(\omega)$  — дипольная (в общем случае — мультипольная) скалярная поляризуемость наночастицы, являющаяся комплекснозначной функцией частоты  $\omega$ , а напряженность поля  $\mathbf{E}(\mathbf{r} \mid \omega)$ определена выражениями (7)-(9).

Для сферической наночастицы радиуса Rиз материала с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{A}(\omega)$  справедливо выражение [11-12]

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_A(\omega) - \varepsilon}{\varepsilon_A(\omega) + 2\varepsilon} R^3. \tag{11}$$

Для слоистых сферических частиц вместо (11) может быть использовано и более общее выражение [11], учитывающее сложный структурный состав акцептирующей глобулы.

#### Расчеты модуля напряженности результирующего поля в слоистой среде на разных частотах

Для расчета характеристик поля в различных пространственных областях системы были использованы следующие значения ее параметров:  $d = 5.10^{-7}$  см,  $|\mathbf{p}_D| = 10^{-19}$  ед. заряда СГСЭ  $\text{см}, \varphi = 90^{\circ} - \text{угол между осью } x$  и направлением вектора  $\mathbf{p}_D$ ,  $\varepsilon = 1.2$ .

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости металла выбиралась в форме Друде-Зоммерфельда [11-12]

$$\varepsilon_{m}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_{pl}^{2}}{\omega^{2} + i\omega\gamma}, \qquad (12)$$

где постоянная  $\varepsilon_{\infty}$ , учитывающая вклад решетки принималась равной  $\varepsilon_{\scriptscriptstyle \infty}=3.7$  , а частоты  $\omega_{pl} = 13.9 \cdot 10^{15} \,\mathrm{c}^{-1}, \; \gamma = 10^{14} \,\mathrm{c}^{-1}$  типичны для серебpa [7].

Дисперсия диэлектрической проницаемости молекулярного кристалла используется в виде, учитывающем проявление в поглощении коллективных электронных возбуждений – экситонных мод кристалла [13]. Согласно [13] диэлектрическая проницаемость молекулярных кристаллов, обусловленная экситонами Френкеля, имеет вид

$$\varepsilon(\mathbf{k},\omega) = \varepsilon_0 - \frac{f^2}{\left[\omega + i\Gamma(\omega,\mathbf{k})\right]^2 - \Omega^2(\mathbf{k})}, \quad (13)$$

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость, обусловленная всеми другими состояниями электронов, кроме экситонных состояний;  $\Gamma(\omega,\mathbf{k})$  — скорость релаксации, обусловленная взаимодействием экситонов с фононами;  $f^2 \equiv \Omega_p^2 F$  — характерный параметр связи фотонов с экситонами;  $\Omega_p^2 \equiv 4\pi e^2/mv$  — квадрат «плазменной частоты»;  $F \equiv 2\omega_f m d^2/\hbar e^2$  — сила осциллятора экситонного перехода;  $\Omega(\mathbf{k})$  — частота в экситонной зоне с волновым вектором  $\mathbf{k}$  . Для расчетов использовались следующие значения параметров, характерные для органических молекулярных кристаллов:

$$f = 3.10^{15} \,\mathrm{C}^{-1}, \ \Gamma = 10^{14} \,\mathrm{C}^{-1}, \ \Omega(0) = 10^{15} \,\mathrm{C}^{-1} [13].$$

Таким образом, диэлектрическая проницаемость (13) молекулярного кристалла представляет собой комплекснозначную функцию, отражающую его пространственную и частотную дисперсию. Далее будет учитываться только частотная дисперсия середины экситонной зоны, т.е. при  $\mathbf{k}$ =0. Особенности пространственной дисперсии подробно рассмотрены в [14].

Для расчета характеристик поля был произведен учет только трех первых изображений, созданных диполем донора в каждой из сред.

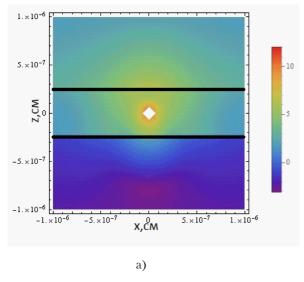
Ниже, на рис. 2-4, представлены картины распределения модуля напряженности электрического поля на трех различных частотах (рис. 2-4).

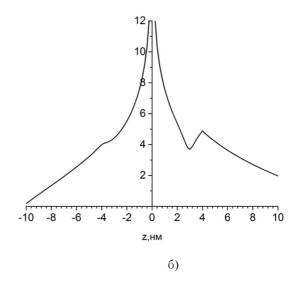
На Рис. 2 приведены двумерная (а) и одномерная (б) картина распределения напряженности поля на частоте  $\omega = 2.5 \cdot 10^{15} \, \mathrm{c}^{-1}$ , близкой к частоте экситонного резонанса кристаллической среды. Наблюдается заметное смещение поля в область, заполненную органической молекулярной средой.

Характерно, что в металл на этой частоте излучение диполя практически не проникает. Следовательно, в данных условиях — на низкочастотном участке спектра — органическая среда будет оказывать большее влияние на доноракцепторный перенос энергии, чем металлическая.

На рисунке 3 показано распределение напряженности квазистатического поля диполя для частоты  $\omega = 6.5 \cdot 10^{15} \, \mathrm{c}^{-1}$ , близкой к частоте поверхностного плазмоного резонанса (ППР) металла. На этот раз наблюдается смещение плотности распределения поля в область, заполненную металлом. То есть на высоких частотах проводящая среда оказывает большее влияние на перенос энергии, нежели кристаллическая.

Аналогичные расчеты распределения поля были проведены и для частоты  $\omega = 9.1 \cdot 10^{15} \, \mathrm{c}^{-1}$  (промежуточной между плазменной частотой и частотой ППР металла). На этой частоте заметного смещения плотности распределения поля





**Рисунок 2** (С включением цвета). Распределение модуля напряженности электрического поля в трехслойной структуре на частоте  $\omega = 2.5 \cdot 10^{15} \, \mathrm{c}^{-1}$ : а) при y=0, б) при x=y=0. Для рис. 2а использован логарифмический масштаб цветной шкалы

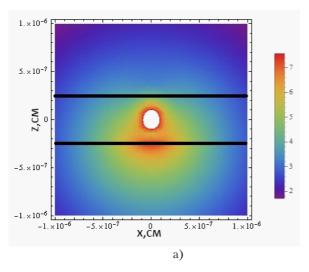
в ту или иную среду вне среднего слоя не наблюдалось (Рис. 4). В этих условиях существенного влияния на перенос энергии двух разных по свойствам сопряженных с диэлектрическим слоем сред не обнаружено. Таким образом, следует ожидать сильную зависимость влияния граничащих сред на межмолекулярную передачу возбуждения от спектрального диапазона электромагнитного поля.

## Расчет скорости безызлучательной передачи энергии от донора к акцептору

Скорость безызлучательного переноса энергии от молекулы донора к наночастице на

фиксированной частоте  $\omega$  определяется выражениями (10)-(11). В качестве ключевой характеристики в (10) входит квадрат модуля вектора напряженности электрического поля, созданного диполем донора в области слоя, где расположена и частица-акцептор.

Для расчета поляризуемости металлической частицы радиуса R=3 нм, с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{\scriptscriptstyle A}(\omega)$ , определенной выражением (12), использовались следующие значения параметров:  $\varepsilon_{\scriptscriptstyle \infty}=1$ ,  $\omega_{\scriptscriptstyle pl}=10^{16}~{\rm c}^{-1}$ ,  $\gamma=5\cdot10^{14}~{\rm c}^{-1}$ , соответствующих Fe, толщина диэлектрической пленки принималась при этом равной d=8 нм. Для простоты предполагалось, что и донор, и акцептор находятся в пленке на



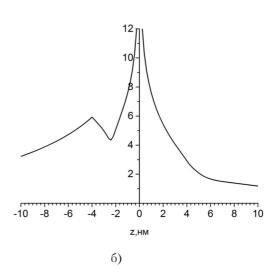


Рисунок 3 (С включением цвета). Распределение модуля напряженности электрического поля в трехслойной структуре на частоте  $\omega = 6.5 \cdot 10^{15} \, \mathrm{c}^{-1}$ : а) при y=0, б) при x=y=0. Для рис. **За** использован логарифмический масштаб цветной шкалы.

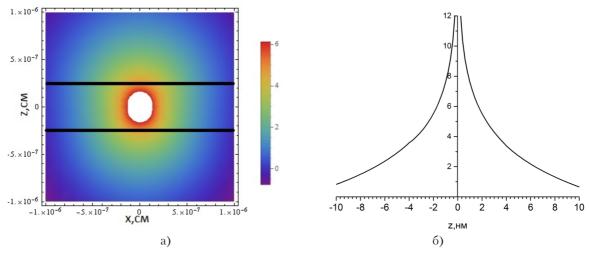


Рисунок 4 (С включением цвета). Распределение модуля напряженности электрического поля в трехслойной структуре на частоте  $\omega = 9.1 \cdot 10^{15} \, \mathrm{c}^{-1}$ , превышающей все характерные резонансные частоты системы: а) при y=0, б) при x=y=0. Для рис. **4а** использован логарифмический масштаб цветной шкалы

одном уровне z=0, т.е. лежат на оси x (рис. 1). Полученные для различных условий на основе (10) частотные зависимости скорости безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору (металлическому наношару) представлены на рисунках 5-8.

На Рис. 5 отчетливо проявляются спектральные максимумы, каждый из которых связан с резонансными свойствами сред и акцепторной частицы. Так, низкочастотный пик на частоте  $\omega_{res}^{exc} = \left[\Omega^2(0) + f^2/(\varepsilon_0 + \varepsilon)\right]^{1/2}$ обусловлен экситонным резонансом поверхностного слоя молекулярного кристалла, а высокочастотный, на частоте  $\omega_{res}^{sp} = \omega_{nl} / \sqrt{\varepsilon_{\infty} + \varepsilon} -$ поверхностным плазмонным резонансом в металлической подложке. Широкий промежуточный пик на частоте  $\omega_{res}^{A} = 5.77 \cdot 10^{15} \,\mathrm{c}^{-1}$ , отвечает плазмонному резонансу акцепторной частицы, т.е.  $\omega_{res}^{A} = \omega_{pl}^{A} / \sqrt{3}$  . Таким образом, высокочастотный – правый – пик спектра скорости Wна частоте  $\omega_{res}^{sp} = 6.27 \cdot 10^{15} \, \mathrm{c}^{-1}$ в большей степени соответствует переносу от донора к акцептору через металл, а левый, на частоте  $\omega_{res}^{exc} = 2.26 \cdot 10^{15} \,\mathrm{c}^{-1}$ - через органическую среду. При малых расстояниях между донором и акцептором существенным становится «прямой перенос энергии». При увеличении же расстояния *l*, его вклад в общую скорость переноса падает, однако становится более значимым опосредованный перенос энергии через одну из сред на резонансных частотах матриц-подложек.

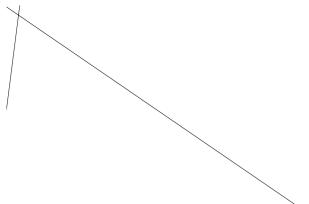
При изменении угла  $\varphi$  между направлением диполя донора и осью x наиболее существен-

ной трансформации подвергается пик на частоте поверхностно-плазмонного резонанса металла подложки. На плазмоном резонансе акцепторной частицы ориентация донорного диполя сказывается в гораздо меньшей степени. В области пика, отвечающему переносу энергии через органическую среду зависимость от этого углового параметра обратная. Сложная угловая зависимость скорости переноса ее прямой связью с характеристиками диполей-изображений.

На Рис. 6 показаны спектральные трансформации скорости переноса энергии, наблюдаемые с изменением толщины внутреннего диэлектрического слоя. Расчеты для скорости переноса проводились при следующих значениях параметров:  $\varphi = 45^{\circ}$ ,  $R = 3 \cdot 10^{-7}$ ,  $l = 7.10^{-7}$  см. Как и следовало ожидать, при увеличении расстояния от молекулы до границы раздела фаз, эффективность опосредованного переноса энергии через среду падает. В частотной зависимости наблюдается исчезновение пиков влияния металла и молекулярного кристалла, а скорость перенос энергии от донора к акцептору по прямому каналу практически не изменяется.

При увеличении радиуса R акцептирующей наночастицы скорость переноса увеличивается пропорционально кубу радиуса в соответствии с формулой (11) для всех частот спектра скорости W.

На Рис. 7 приведены результаты расчета спектров скорости переноса энергии при изме-



**Рис. 5.** (С включением цвета). Частотные зависимости скорости переноса для различных расстояний x=l между донором и акцептором (на врезке). Полулогарифмический масштаб по оси ординат

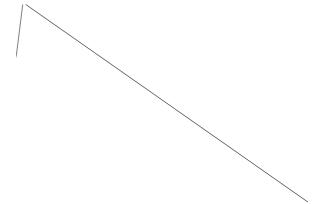
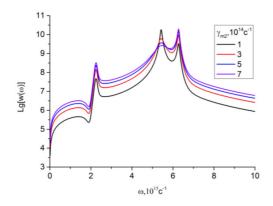
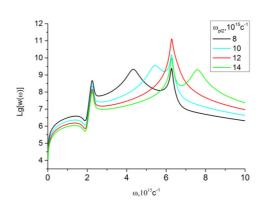


Рис. 6. (С включением цвета). Трансформация частотной зависимости логарифма скорости доноракцепторного переноса энергии при изменении толщины диэлектрической пленки (указаны на врезке)



**Рис. 7.** (С включением цвета). Трансформация частотной зависимости скорости переноса энергии при изменении релаксационного коэффициента  $\gamma_m^A = \gamma_{m2}$  металла наночастицы (указаны на врезке)



**Рис. 8.** (С включением цвета). Трансформация частотной зависимости скорости переноса энергии при изменении плазменной частоты  $\omega_{pl}^A = \omega_{pl2}$  металла наночастицы (указаны на врезке)

нении коэффициента диссипации  $\gamma_m^A$  металла наночастицы. Использовались следующие значения параметров:  $\varphi=45^\circ$ ,  $R=3.9\cdot10^{-7}$ ,  $d=8\cdot10^{-7}$ ,  $l=7\cdot10^{-7}$  см. С уменьшением величины  $\gamma_m^A$  металла наночастицы происходит сужение ее характерного плазмонно-резонансного пика. Ширины полос, отвечающих экситонному и поверхностно-плазмонному резонансам кристаллической и проводящей сред, соответственно, остаются неизменными. На частоте плазмонного резонанса наночастицы происходит увеличение скорости переноса за счет ее величины на всех других частотах спектра, включая и резонансные частоты подложек.

На Рис. 8 представлены частотные зависимости логарифма скорости переноса энергии от молекулы донора к металлической наночастице при изменении плазменной частоты  $\omega_{pl}^A$  металла, из которого состоит частица. Для расчетов были использованы следующие значения параметров:  $\varphi=45^\circ$ ,  $R=3\cdot 10^{-7}$ ,  $d=8\cdot 10^{-7}$ 

 $l=7\cdot 10^{-7}$  см,  $\gamma_m^A=5\cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup>. При увеличении частоты  $\omega_{pl}^A$  происходит смещение плазмонно-резонансного пика наночастицы в высокочастотную область спектра. При значении плазменной частоты  $\omega_{pl}^A=6.2\cdot 10^{15}\,$  с<sup>-1</sup> этот пик накладывается на другой — пик ППР, т.е. возникает перекрестный плазмон-плазмонный резонанс, который приводит к увеличению скорости переноса для данной частоты примерно на два порядка.

Таким образом, на основании вышеприведенных результатов можем заключить, что скорость безызлучательного переноса энергии в тонких пленках, граничащих с проводящей и кристаллической средами, существенно зависит от характеристик этих сред. Выбирая материалы с необходимыми спектрально-электродинамическими параметрами можно осуществлять эффективный контроль энергодинамических характеристик композитных планарных систем при их использовании в прикладных областях.

## Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Оренбургской области (проект № 14-02-97000), а также Министерства образования и науки РФ (Госзадание № 233)

Авторы благодарны И.С. Муравьеву за помощь в проведении расчетов.

Список литературы:

<sup>1.</sup> Ефремов, Н.А. Диполь-дипольный перенос энергии электронного возбуждения в неоднородных средах / Н.А. Ефремов, С.И. Покутний // Физика твердого тела. 1993. -Т. 35. - №5. -С. 1129-1140.

- 2. Agranovich, V.M. Efficient energy transfer from a semiconductor quantum well to an organic material / V.M. Agranovich, G.C. La Rocca, F. Bassani // Pis"ma v ZhETF. – 1997. – Vol.66. - iss.11. – P. 714-717.
- $3.\ Basco, D.\ Forster\ energy\ transfer\ from\ a\ semiconductor\ quantum\ well\ to\ an\ organic\ material\ overlayer\ /\ D.\ Basco,\ G.C.\ La\ Rocca,$ F. Bassani, V.M. Agranovich // Eur. Phys. J. – 1999. – B. 8. – P. 353-362.
- $4. Strokova, Y.A. \ Electronic \ energy \ transfer \ from \ a \ semiconductor quantum \ well \ lying \ on \ a \ metallic \ substrate \ to \ an \ organic \ overlayer$ / Y.A. Strokova, A.M. Saletsky, M.G. Kucherenko // Russian-Japanese Conference «Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials»: Proceedings. 2014. – OSU, Orenburg, Russia / IPK «Universitet», 2014. – P. 16-18.
- 5. Кучеренко, М.Г. Экситонная передача энергии между адсорбатами / М.Г Кучеренко., Т.М. Чмерева // Физика твердого тела. 2008. -Т.50. -№3. - С. 512-518.
- 6. Чмерева, Т.М. Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения вблизи проводящей пленки / Т.М Чмерева., М.Г. Кучеренко // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. -Т. 57. -№ 10. -С. 116-
- 7. Чмерева, Т.М, Передача энергии между адсорбатами посредством поверхностных плазмонов / Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. -№ 3. – С. 36-41.
- 8. Кучеренко, М.Г. Увеличение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи плоской границы твердого тела / М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева, Д.А. Кислов // Вестник ОГУ. 2011. №1. С.
- 9. Кислов, Д. А. Безызлучательный триплет-синглетный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами красителей вблизи поверхности серебряной пленки / Д. А. Кислов, М. Г. Кучеренко // Оптика и спектроскопия. 2014. -T. 117. - № 5. - C. 809–816.
- 10. Кособукин, В.А. Плазмон-экситонное рассеяние света наночастицей, находящейся вблизи квантовой ямы / В.А. Кособукин // Физика тв. тела. 2015. -Т. 57. - Вып. 7. - С. 1413-1419.
- 11. Климов, В.В. Наноплазмоника. Монография / В.В. Климов М.: Физматлит. 2009. 480 с. ISBN 978-5-9221-1030-3.
- 12. Новотный, Л. Основы нанооптики. Монография / Л. Новотный, Б. Хехт -Пер. с англ. Под ред. В.В. Самарцева. М..Физматлит. 2009. -484 с. -ISBN 978-5-9221-1095-2.
- 13. Давыдов, А.С. Теория твердого тела / А.С. Давыдов. М.: Наука, 1976 328 с. 14. Агранович, В.М. Пространственная дисперсия и отрицательное преломление света / В.М. Агранович, Ю.Н. Гартштейн // Успехи физических наук. – 2006. - T.176. - №10. - C. 1051-1068.

#### Сведения об авторах

Кучеренко Михаил Геннадьевич, директор Центра лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, заведующий кафедрой радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор 460018, Оренбург, пр-т Победы, 13, тел.: (3532) 372457, e-mail: rphys@mail.osu.ru

Чмерева Татьяна Михайловна, доцент кафедры радиофизики и электроники Оренбургского госдарственного университета, доктор физико-математических наук, доцент 460018, Оренбург, пр-т Победы, 13, к. 16508, тел. (3532) 364653, 372457, e-mail: clibf@mail.osu.ru