

## АНИЗОТРОПИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В МАТРИЦЕ $\text{TiO}_2$ : ИНЖЕКЦИЯ ЭЛЕКТРОНА В ЗОНУ ПРОВОДИМОСТИ $\text{TiO}_2$

© 2019 г. А. Н. Костров<sup>1</sup>, А. В. Айбуш<sup>1</sup>, Ф. Е. Гостев<sup>1</sup>,  
И. В. Шелаев<sup>1</sup>, А. А. Титов<sup>1</sup>, В. А. Надточенко<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: nadtochenko@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 03.12.2018;

после доработки 03.12.2018;

принята в печать 20.12.2018

Методами фемтосекундной лазерной спектроскопии изучена динамика дифференциальных спектров поглощения сферических наночастиц золота в матрице  $\text{TiO}_2$  и в воде после возбуждения плазмонного резонанса. Показано, что сферические наночастицы золота в матрице  $\text{TiO}_2$  проявляют анизотропный отклик, регистрируемый в дифференциальных спектрах поглощения после их возбуждения фемтосекундным импульсом в полосу плазмонного резонанса золота. Наблюдаемая анизотропия сигнала объясняется сферически-несимметричным распределением электрона, инжектированного в матрицу  $\text{TiO}_2$ .

**Ключевые слова:** фемтосекундная спектроскопия, плазмонный резонанс, наночастицы золота, анизотропия.

**DOI:** 10.1134/S0207401X19050054

### ВВЕДЕНИЕ

Для описания релаксации дифференциальных спектров поглощения наночастиц золота (НЧЗ) после возбуждения их фемтосекундным импульсом в полосу плазмонного резонанса золота предложена теоретическая модель, описывающая динамику электронной и фононной подсистем металла [1]. После поглощения кванта света НЧЗ в полосе плазмонного резонанса возбуждаются коллективные плазменные колебания электронной системы – плазмоны. С характерным временем порядка десятка фемтосекунд плазмон распадается с генерацией неравновесного горячего электрона. Последний теряет избыток энергии, что приводит к разогреву электронов зоны проводимости и установлению температуры электронного газа,  $T_e$ . За счет электрон-фононной релаксации разогревается решетка металла до температуры  $T_L$ . Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega)$  от температуры  $T_e$  и  $T_L$  объясняет ряд явлений, связанных с быстрой временной эволюцией оптических спектров металлов [1]. Ранее отмечалось, что такая модель не является полной, когда речь идет об описании спектральных изменений в НЧЗ, погруженных в матрицу широкозонного полупроводника  $\text{TiO}_2$  [2]. Показано, что релакса-

ционные процессы оптических спектров одних и тех же НЧЗ в воде и в матрице широкозонного полупроводника  $\text{TiO}_2$  существенно различаются, и было высказано предположение, что это различие обусловлено переносом электрона от фото-возбужденной НЧЗ в зону проводимости  $\text{TiO}_2$  [2, 3]. Эффекты переноса электрона в системах “наночастицы металлов – широкозонный полупроводник” представляют значительный интерес для фотокатализа и фотоники [2–5]. В данной работе мы приводим новые экспериментальные доказательства быстрой инъекции электрона НЧЗ в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ , основанные на измерениях анизотропии фемтосекундных дифференциальных спектров, полученных методами “возбуждение–зондирование”.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реактивы:  $\text{HAuCl}_4$  высокой чистоты фирмы Sigma-Aldrich, тринатрийцитрат высокой чистоты фирмы Sigma-Aldrich,  $(i\text{-PrO})_4\text{Ti}$  фирмы Sigma-Aldrich, цитрат натрия фирмы Sigma-Aldrich,  $\text{HNO}_3$  марки “ХЧ”, полиэтилен гликоль с  $M = 20000$  фирмы Fluka.

Таблица 1. Кинетические параметры кинетических кривых дифференциального поглощения, показанных на рис. 3

Длина волны, нм	Ориентация	$c_2$ , пс <sup>-1</sup>	$c_3$ , пс <sup>-1</sup>
490	параллельная	$3.14 \pm 0.14$	$0.95 \pm 0.03$
490	перпендикулярная	$4.57 \pm 0.067$	$0.60 \pm 0.008$
552	параллельная	$9.67 \pm 0.25$	$0.64 \pm 0.018$
552	перпендикулярная	$8.6 \pm 0.23$	$0.73 \pm 0.02$

Синтез НЧЗ проводили восстановлением Au<sup>3+</sup> трицитратом натрия при кипячении. Распределение НЧЗ по размерам получено из анализа изображения растрового электронного микроскопа. Средний диаметр наночастиц составил  $(17.4 \pm 3.9)$  нм.

Мезопористые пленки на основе TiO<sub>2</sub> получены по процедуре синтеза пасты оксида титана из (i-PrO)<sub>4</sub>Ti. Пасту смешивали с коллоидом НЧЗ и наносили по методу “Doctor Blade” на покровное стекло толщиной 0.1 мм. Отжигали при 410 °С в течение 20 мин.

Дифференциальные спектры поглощения измеряли методом “возбуждение–зондирование” абсорбционной фемтосекундной лазерной спектроскопии на установке, описанной в работе [3]. Для возбуждения использовали импульс с длиной волны  $\lambda = 740$  нм и длительностью по полувысоте  $\tau = 25$  фс. Пробным импульсом служил импульс суперконтинуума в диапазоне 400–700 нм. Была проведена коррекция нулевого времени задержки между импульсом накачки и соответствующей спектральной компонентой для длины волны  $\lambda$  суперконтинуума импульса зондирования [2, 3]. Опыты проведены с параллельной и перпендикулярной взаимными ориентациями поляризованного света пробного и возбуждающего импульсов света. В случае водного коллоида золота была использована проточная кювета толщиной 0.5 мм. При исследовании пленки зона облучения сдвигалась во время сканирования образца. Контрольные наблюдения показали, что образец во время сканирования не деградировал под лазерным пучком. Диаметр импульса накачки составлял 300 мкм, импульса зондирования – 100 мкм. Энергия импульса возбуждения в данных опытах составила 80 нДж для системы Au/TiO<sub>2</sub> и 300 нДж для системы Au/H<sub>2</sub>O.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены спектры НЧЗ в водном коллоиде и в пористой пленке TiO<sub>2</sub> и дифференциальные спектры поглощения НЧЗ в TiO<sub>2</sub> (где  $A$  – оптическая плотность исследуемого образца), а на рис. 2 – дифференциальные спектры поглощения НЧЗ в воде. Главные особенности спектров дифференциального поглощения для H<sub>2</sub>O и TiO<sub>2</sub> одинаковы: 1) в области пика плазмонного ре-

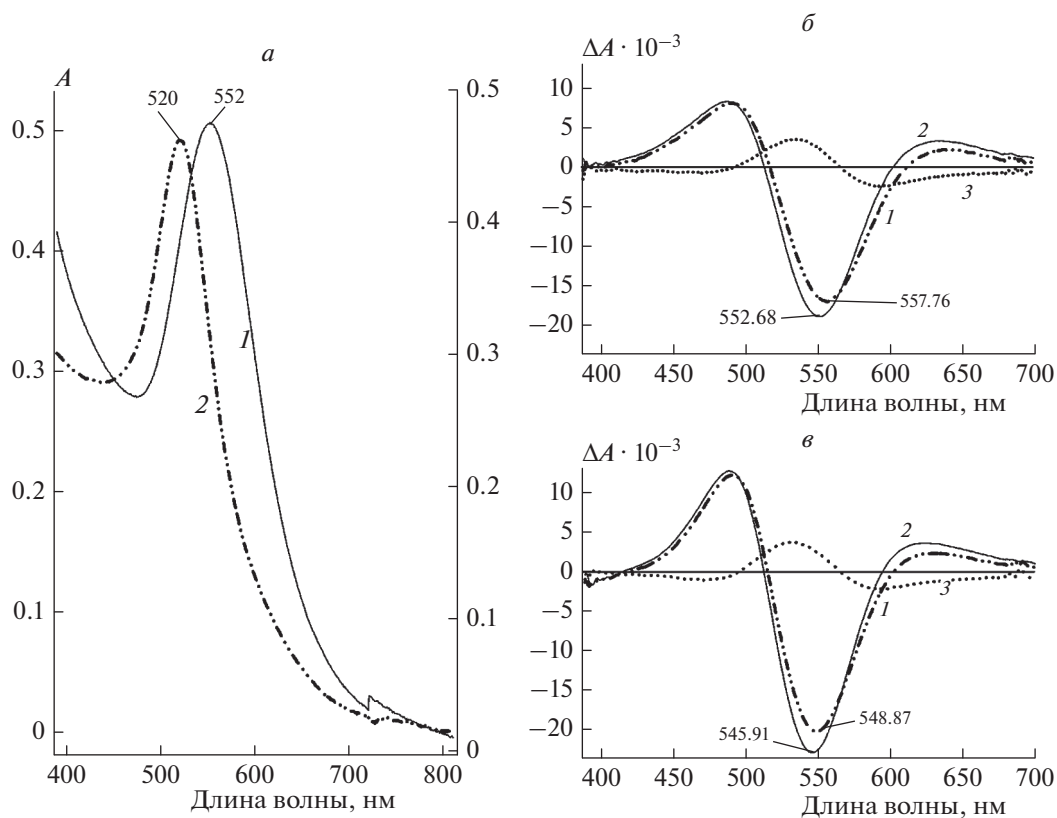
зонанса наблюдается пик выцветания наночастиц золота:  $\Delta A < 0$ ; 2) в коротковолновой области имеется пик поглощения с длиной волны около 490 нм:  $\Delta A_{к.в} > 0$ ; 3) в длинноволновой области также наблюдается пик поглощения:  $\Delta A_{д.в} > 0$ . Существенным различием систем Au/TiO<sub>2</sub> и Au/H<sub>2</sub>O является тот факт, что в системе Au/TiO<sub>2</sub> дифференциальные спектры параллельной и перпендикулярной относительных поляризаций возбуждающего и пробного импульсов света существенно различаются, тогда как в случае Au/H<sub>2</sub>O аналогичные дифференциальные спектры почти совпадают. Пик выцветания в дифференциальном спектре Au/H<sub>2</sub>O почти совпадает с положением пика поглощения плазмонного резонанса. В системе Au/TiO<sub>2</sub> пик плазмонного резонанса не совпадает с положением пика выцветания, положение которого, в свою очередь, зависит от поляризации света. Эта зависимость от поляризации дифференциального поглощения показана в виде спектра Керра – разницы спектров для параллельной и перпендикулярной поляризаций. Как видно из такого представления, спектр для параллельной поляризации сдвинут в длинноволновую область. Наряду с этим из сравнения дифференциальных спектров на рис. 1 и 2 видно, что интенсивность пика  $\Delta A_{к.в}$  существенно выше интенсивности длинноволнового пика  $\Delta A_{д.в}$  в системе Au/TiO<sub>2</sub>, а их отношение выше, чем для НЧЗ в H<sub>2</sub>O. На рис. 3 приведены кинетические кривые дифференциального поглощения на пробных длинах волн 490 и 552 нм для системы Au/TiO<sub>2</sub>. Эти кинетические кривые проявляют фазу роста и фазу спада. Кривая аппроксимируется уравнением

$$\Delta A = c_1 [1 - \exp(-c_2 t)] \exp(-c_3 t). \quad (1)$$

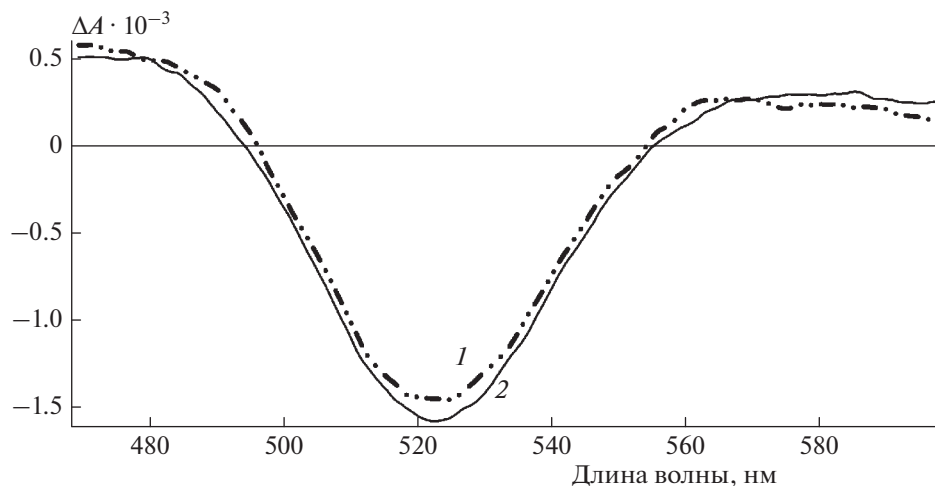
Коэффициенты  $c_2$  и  $c_3$ , которые должны соответствовать константам скорости релаксации горячего электрона и температуры электронного газа в рамках “двухтемпературной” модели, приведены в табл. 1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общепринятая интерпретация дифференциальных спектров НЧЗ после возбуждения в полосу плазмонного резонанса основывается на предположении, что происходит разогрев НЧЗ. Разо-



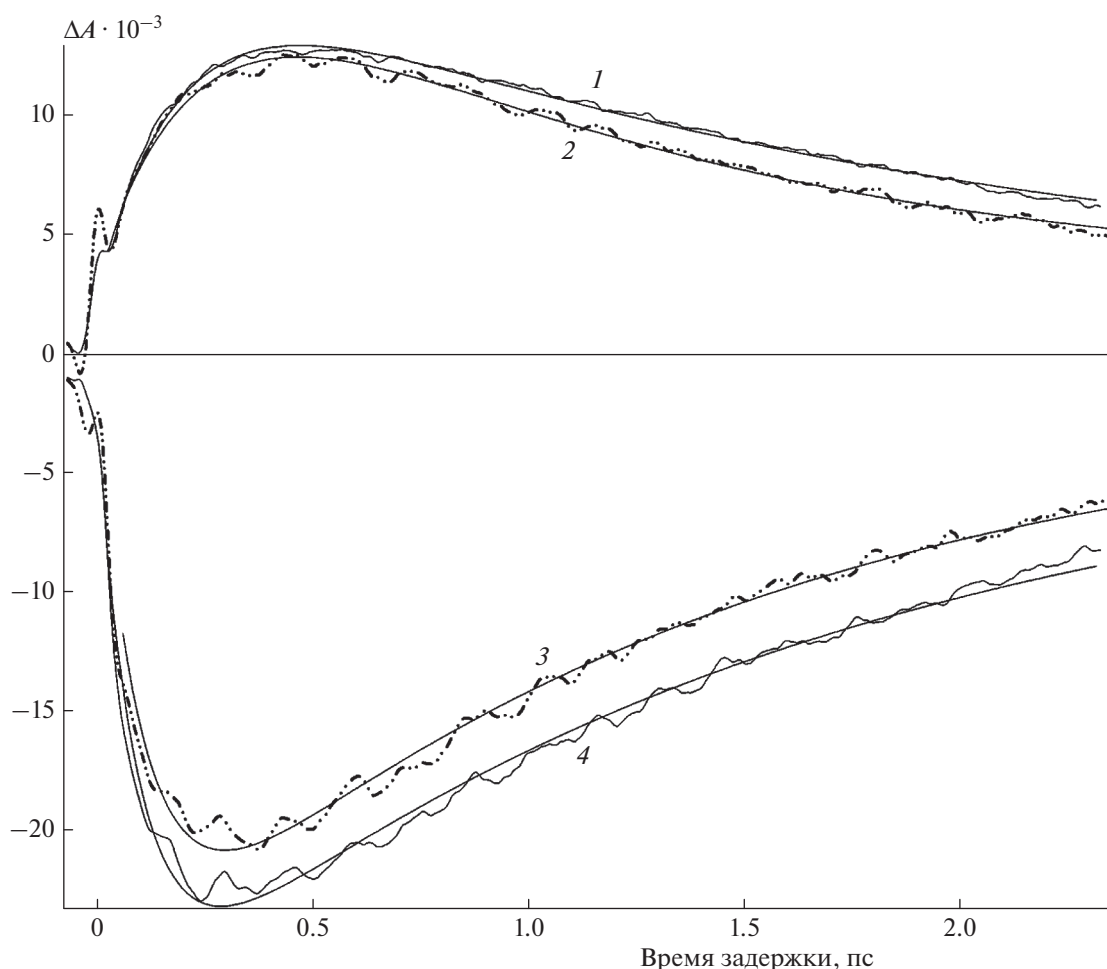
**Рис. 1.** *a* – Спектр поглощения НЗ в матрице  $\text{TiO}_2$  (1) и в воде (2); *б* – дифференциальные спектры НЗ в матрице  $\text{TiO}_2$  после возбуждения фемтосекундным импульсом мощностью 30 нДж, длительностью по полувысоте 25 фс, с длиной волны 740 нм со временем задержки 100 фс; *в* – со временем задержки 500 фс; спектр 1 относится к параллельной ориентации поляризаций импульса возбуждения и зондирования, спектр 2 – к перпендикулярной ориентации, спектр 3 – разность спектров с параллельной и перпендикулярной поляризациями.



**Рис. 2.** Дифференциальный спектр поглощения НЗ в воде. Спектр 1 относится к параллельной ориентации поляризаций импульса возбуждения и зондирования, спектр 2 – к параллельной ориентации поляризаций. Время задержки – 200 фс.

грев приводит к изменению диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega)$ , температуры электронного газа и температуры решетки металла. Разогреву

предшествуют быстрый распад плазмона с образованием неравновесного горячего электрона и процесс термализации электронной системы.



**Рис. 3.** Кинетические кривые дифференциального поглощения НЧЗ в матрице  $\text{TiO}_2$  на длинах волн 490 нм (1, 2) и 552 нм (3, 4) при перпендикулярной (1, 3) и параллельной (2, 4) ориентациях поляризации импульсов возбуждения и зондирования. Гладкие кривые – аппроксимация функцией  $c_1[1 - \exp(-c_2t)]\exp(-c_3t)$ .

Повышение электронной температуры ведет к размыванию заполнения состояний вблизи уровня Ферми. Обеднение заполнения состояний вблизи ниже уровня Ферми “открывает” оптический переход между  $5d$ - и  $6s$ -уровнями, что проявляется в росте интенсивности коротковолновой полосы  $\Delta A_{\text{к.в}}$  (вблизи 490 нм) на шкале времени до  $\approx 300$  фс [1–3]. Характерное время роста поглощения вблизи 490 нм близко к 200–300 фс (табл. 1). По порядку величины это время согласуется с характерным временем термализации неравновесного электрона в золоте [1–3]. Повышение электронной температуры приводит к уширению полосы плазмонного резонанса,  $\gamma$ , в силу того, что рассеяние электрона на поверхности наночастицы существенно влияет на ширину плазмонной полосы:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (2)$$

где  $\gamma = \nu/R$ ,  $\omega_p$  – плазменная частота,  $\nu$  – скорость электрона,  $R$  – радиус наночастицы.

Уширение полосы проявляется в дифференциальных спектрах как полоса выцветания. В случае  $\text{Au/TiO}_2$  наблюдается анизотропия дифференциального поглощения (рис. 1), что указывает не только на уширение, но и на сдвиг полосы плазмонного резонанса, причем величина этого сдвига существенно зависит от поляризации света. В случае воды как внешней матрицы для НЧЗ этот сдвиг незначителен (рис. 2). Разогрев наночастицы не предполагает анизотропию сигнала дифференциального спектра. Спектральный сдвиг для системы  $\text{Au/TiO}_2$  в неполяризованном свете отмечался ранее. Этот сдвиг был объяснен в предположении, что возбуждение плазмона в НЧЗ приводит к инжекции электрона в зону проводимости  $\text{TiO}_2$  [2, 3, 6, 7]. Наблюдаемая в данной работе анизотропия дифференциальных спектров подтверждает это предположение. Возбуждение

поляризованным светом создает сферически-несимметричное распределение электромагнитного поля вблизи наночастицы, что предполагает анизотропное распределение заряда инжектированного электрона. В свою очередь, это влечет анизотропный сдвиг полосы плазмонного резонанса в сферических наночастицах золота.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что сферические золотые наночастицы в матрице  $\text{TiO}_2$  проявляют анизотропный отклик, регистрируемый в дифференциальных спектрах поглощения после возбуждения фемтосекундным импульсом в полосу плазмонного резонанса золота. Наблюдаемая анизотропия сигнала объясняется сферически-несимметричным распределением электрона, инжектированного в матрицу  $\text{TiO}_2$ .

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 17-03-00746.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Voisin C., Del Fatti N., Dimitris C., Valle'e F.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 2264.
2. *Костров А.Н., Айбушев А.В., Гостев Ф.Е., Шелаев И.В., Саркисов О.М., Низова Г.В., Денисов Н.Н., Канаев А.В., Надточенко В.А.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. С. 462.
3. *Aiboushev A., Gostev F., Shelaev I., Kostrov A., Kanaev A., Museur L., Traore M., Sarkisov O., Nadtochenko V.* // Photochem. & Photobiol. Sci. 2013. V. 12. P. 631.
4. *Heilpern T., Manjare M., Govorov A.O. et al.* // Nature commun. 2018. V. 9. P. 1853.
5. *Sykes M.E., Stewart J.W., Akselrod G.M. et al.* // Ibid. 2017. V. 8. P. 986.
6. *Furube A., Du L., Hara K., Katoh R., Tachiya M. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 14852.
7. *Tian Y., Tatsuma T.* // Ibid. 2005. V. 127. P. 7632.