В соответствии с планом работ в 2018 году был выполнен цикл экспериментальных исследований динамики дифференциальных спектров поглощения в системах Ag/TiO<sub>2</sub> и Au/TiO<sub>2</sub>. Отличительная черта этих опытов в том, что выполнены поляризационные измерения. Поляризация импульсов возбуждения и зондирования была ориентирована параллельно, перпендикулярно и под магическим углом (54.7°). Согласно сложившимся современным представлениям дифференциальные спектры поглощения плазмонных наночастиц обусловлены разогревом электронной и фононной подсистем металла (используется 2-х температурная модель для описания динамики дифференциальных спектров). Разогрев приводит к уширению полосы плазмонного резонанса. В дифференциальных спектров). Разогрев приводит к уширению (delta Absorbance<0) вблизи пика плазмонного резонанса и двух полос поглощения (delta Absorbance<0) вблизи пика плазмонного резонанса и двух полос поглощения (delta Absorbance<0) возникающих из-за крыльев уширенной плазмонной полосы. Разогрев системы предполагает отсутствие анизотропии в дифференциальных спектрах. Наблюдение анизотропии спектров указывает на то, что температурная модель недостаточна для описания дифференциальных спектрах. Наблюдение анизотропии спектров. Мы руководствовались этой идеей в постановке поляризационных опытов. Кроме этого, был возбуждение проводили при различном спектральном сдвиге длины волны импульса возбуждения относительно пика плазмонного резонанса серебра или золота, варьировали энергию импульса возбуждения.



Рисунок 1. Ag/TiO<sub>2</sub>. Возбуждение 560 нм. Задержки указаны на рисунке. Поляризация: 1, параллельная; 2, перпендикулярная.

Динамика дифференциальных спектров в системе Ag/TiO2. Синтезированы нанокомпозитные частицы Ag/TiO2. Методами фемтосекундной лазерной спектроскопии исследована динамика эволюции дифференциальных спектров поглощения после возбуждения 20 фс лазерным импульсом пленок Ag/TiO<sub>2</sub>. Типичные дифференциальные спектры для Ag/TiO<sub>2</sub> показаны на Рисунке 1. Плазмонный пик наночастиц серебра в системе TiO<sub>2</sub> сдвинут в красную область, поэтому полоса выцветания находится вблизи 500 нм для Ag/TiO<sub>2</sub> в отличии от полосы выцветания Ag наночастиц в водном коллоиде около 410-420 нм. Отчетливо видна анизотропия спектра. В качестве рабочей гипотезы анализируются два эффекта способные вызвать анизотропию спектров на Рисунке 1: а) инжекция электрона в зону проводимости TiO2 с анизотропным распределением заряда вблизи плазмонной наночастицы; б) анизотропная поляризация TiO<sub>2</sub> в ближнем поле плазмонной наночастицы. Существенной особенностью является выцветание около 400 нм, и полоса поглощения с длиной волны более 650 нм, что можно предположительно интерпретировать как вклад в суммарный дифференциальный спектр выцветания края полосы TiO<sub>2</sub> и поглощение инжектированного в зону проводимости электрона (красный край спектра). Также в настоящее время анализируется вопрос о возможности сдвига полосы плазмонного резонанса за счет нелинейной поляризации окружающего диоксида титана.

Рисунок 2 показывает кинетические кривые дифференциального поглощения вблизи пика полосы выцветания. Кинетические кривые проявляют фазу роста амплитуды полосы выцветания и фазу спада. 2-я температурная модель дифференциальных спектров плазмонных наночастиц строится на следующих предположениях: а) плазменные когерентные колебания электронного газа распадаются с характерным

временем порядка 10 фс с образованием неравновесного «горячего» электрона; б) термализация

«горячего» электрона и установление температуры электронного газа приводит к существенному изменению диэлектрической проницаемости металла и, следовательно, к уширению плазмонной полосы. Увеличение уширения полосы ведет к росту амплитуды выцветания в дифференциальном поглощении; в) релаксация электронной температуры и разогрев решетки приводят к понижению температуры наночастицы что приводит к спаду уширения плазмонного резонанса и уменьшению амплитуды дифференциального поглощения в полосе выцветания (следует иметь в виду, что теплоемкость электронного газа намного ниже теплоемкости решетки). В такой качественной







Рисунок 3 Дифференциальные спектры Au/TiO<sub>2</sub>.Возбуждение 740 нм (дальний край плазмонной полосы).

интерпретации фазу роста амплитуды выцветания на кинетических кривых на Рисунке 2 следовало бы приписать релаксации «горячего» электрона и разогреву электронного газа металла (увеличение амплитуды выцветания), а фазу спада амплитуды выцветания охлаждению электронного газа и разогреву решетки. Обращает на себя внимание тот факт, что константа роста амплитуды выцветания велика (характерное время 38 фс), в коллоиде временная константа релаксации «горячего» электрона заметно ниже и лежит в диапазоне от 100 до 300 фс. Этот факт позволяет предположить, что помимо термической релаксации «горячего» электрона существуют дополнительные каналы его гибели, например,

инжекция электрона в зону проводимости TiO<sub>2</sub>. Это согласуется с наблюдением анизотропии сигнала дифференциального поглощения. На основании этих данных строится модель переноса электрона от Ag в TiO<sub>2</sub>. Эти результаты мы намерены опубликовать в ближайшее время.

Динамика дифференциальных спектров в системе Au/TiO₂. Дифференциальные спектры Au наночастиц имеют более сложную форму по сравнению со спектрами Ag. Дифференциальные спектры Au наночастиц представляют суперпозицию двух полос – полосы выцветания плазмонного пика вблизи 520-550 нм (аналогично системе Ag) плюс полоса поглощения межзонного перехода 5d-6sp вблизи 580 нм (Рисунок 3).

Полосы межзонных переходов для Ад не наблюдаются. 5d-6sp полосу относят к переходам в вакантные состояния вблизи уровня Ферми. Были выполнены измерения дифференциальных спектров при семи различных энергиях импульса возбуждения. Рисунок 4 показывает кинетику дифференциального поглощения на различных пробных длинах волн при двух крайних значениях энергии возбуждения. Кинетику роста переднего фронта полосы 5d-6sp можно интерпретировать кинетику образования вакантных состояний вблизи уровня Ферми. Вакантные состояния могут возникать либо за счет «расплывания» распределения электронного газа при повышении температуры электронного газа, либо за счет инжекции электрона из Аи наночастицы во внешнюю среду. Измерения показали, что увеличение энергии импульса и повышение уровня возбуждения за счет поглощения нескольких квантов света наночастицей приводит к двум эффектам увеличивается амплитуда сверхбыстрой фазы роста



Рисунок 5. Au/TiO2. Возбуждение 740 нм, 20 фс. А, плотность энергии 3.3 мДж/см<sup>2</sup>. В, 330 мкДж/см<sup>2</sup>.Кинетические кривые в диапазоне от 492 нм до 548 нм с шагом 3 нм.



Рисунок 6. Au/TiO<sub>2</sub>, спектр (1) относится к параллельной ориентации поляризаций импульса возбуждения и зондирования, спектр (2) относится к перпендикулярной ориентации, спектр (3) – спектр Керра, разность спектров с параллельной и перпендикулярной поляризациями. Время задержки 70 фс.

полосы 5d-6sp (порядка одного десятка фемтосекунд) и ускоряется экспоненциальная фаза роста с характерными временами десятки-сотня фемтосекунд (Рисунок 5). Среднее число квантов света поглощенных одной наночастицей при энергии импульса 30 нДж оценивается как близкое к 1, при энергии 300 нДж, как близкое к 10. Сверхбыстрый скачок поглощения полосы 5d-6sp, можно интерпретировать сверхбыстрое образование вакантных состояний вблизи уровня Ферми при поглощении 10 квантов. Этот вывод предполагает возможность быстрой инжекции электрона от золотой наночастицы в зону проводимости диоксида титана не только за счёт инжекции «неравновесного горячего» электрона из Au в TiO<sub>2</sub>, образовавшегося при распаде плазмона, но и за счёт распада плазмона с «рождением»

электрона в зоне проводимости TiO<sub>2</sub> и дырки в Au. Основанием для такого предположения служит факт, что характерное время сверхбыстрой компоненты кинетики поглощения полосы 5d-6sp приблизительно равно времени жизни плазмона. Эти результаты будут опубликованы после окончания работы над теоретической моделью такого процесса переноса. Дополнительным аргументом в пользу вывода о переносе электрона от Au в TiO<sub>2</sub> служит наблюдение анизотропии дифференциального поглощения. Как и в случае с Ag/TiO<sub>2</sub>, наблюдение анизотропии в дифференциальном поглощении естественно объяснить анизотропией переноса электрона в окружающую среду, но сложно объяснить из соображений разогрева золотой наночастицы. Этот экспериментальный результат опубликован (статья принята в печать).

## Когерентные осцилляции в дифференциальных спектрах Ag/TiO2 и

*Аи/TiO*<sup>2</sup>. В кинетических кривых дифференциального поглощения Au/TiO2 можно наблюдать выраженные осцилляции сигнала с периодом около нескольких пикосекунд (период зависит от диаметра наночастиц). Этот эффект обусловлен возбуждением акустических колебаний в Au наночастице при поглощении энергии фемтосекундного импульса. Этот эффект описан в литературе (см.например Qian, W. et al. 2000). Мы также наблюдали подобные осцилляции в нашей работе(Рисунок 7). Кроме этого, в данной



Рисунок 7. 2D представление дифференциальных спектров Au/TiO<sub>2</sub>. Au наночастицы, диаметр 17 нм, длина волны 740 нм, энергия импульса 80 нДж.



Рисунок 8. 3D представление дифференциального поглощения Au/TiO<sub>2</sub> и FFT карты осцилляционной компоненты в кинетических кривых. Стрелками показаны наиболее выраженные пики осцилляций: \*-0.7 ТГц, \*\*-4.3 ТГц (143 см-1), \*\*\*-6.9 ТГц (230 см-1).

работе мы выявили ещё ряд осцилляций в более высокочастотном диапазоне (Рисунок 8). Это наблюдение дает основание предположить новый механизм возбуждения когерентных колебательных волновых пакетов (когерентных фононов) в наночастицах TiO<sub>2</sub>. Особенностью этого механизма является возбуждение когерентных фононов в условиях усиленного ближнего электромагнитного поля плазмонной наночастицы. Анализ дифференциальных спектров позволил выявить аналогичные когерентные фононы в системе Ag/TiO<sub>2</sub>. В случае Ag/TiO<sub>2</sub> наилучшее отношение сигнал к шуму получено при анализе первого спектрального момента полосы выцветания плазмона. Для каждого времени задержки был рассчитан первый спектральный момент полосы выцветания плазмона  $\int_{\nu_{min}}^{\nu_{max}} \Delta A(\nu) v d\nu / \int_{\nu_{min}}^{\nu_{max}} \Delta A(\nu) d\nu$ . Кинетика первого спектрального момента показана на Рисунке 9. В кинетике первого спектрального момента проявляются осцилляционные компоненты. Преобразование Фурье позволило выявить частоты осцилляций. В работе использован диоксид титана,

содержащий фазы анатаз и рутил. Выявленные частоты когерентных осцилляций 145 см-1 соответствует Eg(v6) колебаниям анатаз, 176 см-1 -Ед колебаниям анатаз, 286 см<sup>-1</sup> – Еи анатаз (ТО фонон), 368 см<sup>-1</sup> – А<sub>2и</sub> анатаз (ТО фонон) или Е<sub>и</sub> (LO фонон), 443 см<sup>-1</sup> - В1g рутил. Отнесение полос сделано на основании спектров комбинационного рассеяния и спектров диэлектрической проницаемости ТіО2 опубликованных в работах [Gonzalez, R.J. et al. 1997, Stagi, L. Et al. 2015, Ishioka, К. and Petek, Н., 2012.] Полоса 222 см-1 (8.65 THz) пока не отнесена, возможно, она обусловлена поверхностными примесными центрами. Низкочастотная полоса 26 см<sup>-1</sup>, по-видимому, относится к акустическим фононам. Подобные когерентные осцилляции около 25 см<sup>-1</sup>, относящиеся к акустическому фонону TiO<sub>2</sub>,





наблюдали в только-что опубликованной работе (Baldini, E. et al 2018). Но в этой работе ТіО2 возбуждали УФ импульсом в полосу фундаментального поглощения диоксида титана. Возбуждение осцилляций, обусловленных возбуждением когерентных фононов в TiO2 и проявление этих когерентных фононов в спектрах плазмонного резонанса является новым эффектом и представляет значительный интерес. Новизна этого наблюдения состоит в том, что когерентные фононы в ТіО₂ возбуждаются видимым светом по механизму существенно отличному от известных механизмов: импульсного рамановского стимулированного рассеяния [impulsive stimulated Raman scattering (RISRS)] или возбуждения когерентных фононов из-за сдвига поверхностей потенциальной энергии [displacive excitation of coherent phonons (DECP)] (Cherepanov D. et al 2018). В условиях данных опытов когерентные фононы в дифференциальных спектрах чистого диоксида титана без плазмонных наночастиц не проявляются. Тот факт, что когерентные фононы обнаружены в Ag/TiO₂ и в Au/TiO₂ говорит о том, что, либо возбуждение фс импульсом в плазмонную полосу интенсифицирует возбуждение когерентного фонона, либо плазмонный резонанс выступает в качестве оптического сенсора. В первом случае, можно качественно предположить, что усиление возбуждения когерентного фонона происходит по механизму подобному SERS (механизм RISRS усиленный за счёт эффекта SERS surface enhanced raman scattering). Во втором случае, когерентный фонон модулирует диэлектрическую проницаемость среды – ТіО<sub>2</sub>, и эта осцилляционная модуляция проявляется в



Рисунок 10. CFU/ml plotted as a function of E. coli AB 1157 inactivation time for solutions: 1, Au/TiO<sub>2</sub> suspension under visible light; 2, TiO<sub>2</sub> suspension under visible light; 3, water under visible light; 4, Au/TiO<sub>2</sub> suspension in dark; 5, TiO<sub>2</sub> suspension in dark. Insert A: 1, absorption spectrum of Au/TiO<sub>2</sub> before visible light irradiation; 2, absorption spectrum of Au/TiO<sub>2</sub> after 2 hours under visible light in NB.

плазмонном резонансе, т.е. Ад или Au выступает в качестве оптического сенсора, чувствующего проницаемость окружающей среды. В настоящее время готовится статья, описывающая этот новый эффект в фемтосекундной лазерной спектроскопии, для публикации необходимо доработать теоретическую модель эффекта (планируемая работа на следующий год).

Фотокаталитическая активность Au/TiO<sub>2</sub> под видимым светом, инжекция электрона в TiO<sub>2</sub> и сопутствующий бактерицидный эффект. Золотые наночастицы и наночастицы диоксида титана, как известно, не проявляют бактерицидного эффекта в темноте. Перенос электрона от Au к TiO<sub>2</sub> предполагает образование ионов золота и активных форм кислорода. Исходя из этого предположения мы проверили бактерицидный эффект Au/TiO<sub>2</sub> под видимым светом. Как видно из Рисунка 10 бактериальные клетки гибнут в этой системе под видимым светом. Более

подробное изучение изменений спектров плазмонной полосы Au/TiO2 в результате облучения видимым светом в полосу Аи показало, что полоса плазмонного резонанса изменяет форму, интенсивность и при определенных условиях исчезает. Исследования изображений, полученных методами сканирующей и трансмиссионной микроскопии, показали существенные изменения морфологии золотых наночастиц после облучения в полосу плазмонного резонанса. Эти факты указывали на вымывание ионов золота в окружающую среду. Таким образом бактерицидный эффект был связан с бактерицидным действием ионов золота и, возможно, активными формами кислорода. Чтобы более полно разобраться с бактерицидными свойствами золота были проведены измерения бактерицидных свойств Au<sup>3+</sup> по отношению к Escherichia coli AB1157, Pseudomonas aeruginosa PAO1, Serratia proteamaculans 94 и ряду мутантных штаммов E. Coli с генетически измененными системами репарации ДНК, синтеза поринов. Было установлено, что ионы золота проявляют существенный бактерицидный эффект, в некоторых случаях, близкий к эффекту ионов серебра. Биологический механизм действия ионов золота отличается от механизма действия ионов серебра. На основании полученных данных был сделан вывод, что бактерицидный фотокаталитический эффект Au/TiO2 под видимым светом обусловлен инжекцией электрона от Аи в ТіО2 и действием ионов золота на бактериальную клетку. Работа находится в печати в журнале Nanomaterials (MDPI).

## Список литературы.

Baldini, E., Palmieri, T., Dominguez, A., Ruello, P., Rubio, A. and Chergui, M., 2018. Phonon-Driven Selective Modulation of Exciton Oscillator Strengths in Anatase TiO2 Nanoparticles. *NANO Letters 2018, DOI:* 10:121/acs.nanoletter.8b01837

Cherepanov, D.A., Gostev, F.E., Shelaev, I.V., Denisov, N.N. and Nadtochenko, V.A., 2018. Monitoring the electric field in CdSe quantum dots under ultrafast interfacial electron transfer via coherent phonon dynamics. *Nanoscale*, *10*(47), pp.22409-22419.

Gonzalez, R.J., Zallen, R. and Berger, H., 1997. Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO2 s. *Physical Review B*, 55(11), p.7014.

Ishioka, K. and Petek, H., 2012. Raman generation of coherent phonons of anatase and rutile TiO 2 photoexcited at fundamental absorption edges. *Physical Review B*, *86*(20), p.205201.

Qian, W., Lin, L., Deng, Y.J., Xia, Z.J., Zou, Y.H. and Wong, G.K.L., 2000. Femtosecond studies of coherent acoustic phonons in gold nanoparticles embedded in TiO 2 thin films. *Journal of Applied Physics*, *87*(1), pp.612-614.

Stagi, L., Carbonaro, C.M., Corpino, R., Chiriu, D. and Ricci, P.C., 2015. Light induced TiO2 phase transformation: correlation with luminescent surface defects. *physica status solidi (b)*, 252(1), pp.124-129.