

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики кристалів

«Допущено до захисту»

Оцінка « _____ »

Зав. кафедри фізики кристалів
Гриньов Б.В. _____
“ _____ ” грудня 2024 р.

Голова ЕК:
член-кореспондент НАН України,
д-р фіз.-мат. наук,
Сорокін О. В. _____
19 грудня 2024 р.

Белік Нікіта Олександрович

**Люмінесценція молекулярних нанокристалів в умовах екситон-
плазмонної взаємодії**

Кваліфікаційна робота на здобуття
освітнього ступеня «Магістр»
спеціальність 104 – «фізика та
астрономія»
освітньо-наукова програма «фізика»

Науковий керівник – професор
кафедри фізики кристалів, доктор фіз.-
мат. наук Бойко Ю. І.

Консультант – заступник директора
Інституту сцинтиляційних матеріалів
НАН України, чл.-кор. НАН України,
доктор фіз.-мат. наук Сорокін О. В.

Харків 2024

Анотація

Белік Н.О. Люмінесценція молекулярних нанокристалів в умовах екситон-плазмонної взаємодії. – Рукопис.

Кваліфікаційна робота на здобуття освітнього рівня «Магістр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія», за освітньо-науковою програмою «фізика».

Було досліджено вплив плазмонного резонансу металевих наночастинок на спектральні властивості J-агрегатів ціанінового барвнику TD6C. Було показано зростання довжини когерентності екситонів при розташуванні агрегатів та НЧ на оптимальній відстані з точки зору максимального підсилення люмінесценції. Вимірювання спектральних властивостей J-агрегатів при температурі 80 К показало, що екситон-плазмонна взаємодія приводить до пригнічення автолокалізації екситонів. Було виявлено, що на відміну від низької температури, при кімнатній температурі екситонна смуга J-агрегатів уширювалася, незважаючи на зростання довжини когерентності екситонів, встановлене з використанням випромінювальних часів життя. Показано вплив довжини когерентності екситонів у J-агрегатах та положення максимуму плазмонної смуги відносно J-смуги на ефект плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів TD6C.

Ключові слова: J-агрегат, екситон, люмінесценція, плазмонний резонанс, металева наночастинка, поліелектролітна плівка, полімерний шар.

Зміст

Список умовних скорочень.....	4
Вступ.....	5
1. Аналітичний огляд літератури	
1.1 Основні відомості про J-агрегати.....	6
1.2 Оптичні властивості J-агрегатів.....	11
2. Експериментальна частина.....	15
3. Результати дослідження, їх аналіз та узагальнення.....	19
Висновки.....	31
Список використаних джерел.....	32

Список умовних скорочень

PSS	поліаніон 4-стиренсульфонат натрію
PDDA	полікатіон діалілдіметиламонію хлорид
TDBC	1,1'-дисульфобутил-3,3'-діетил-5,5',6,6'-тетрахлорбензімідазолілкарбоціанін натрієва сіль
PIC	1,1'-діетил-2,2'-ціанінхлориду (псевдоізоціанін)
НЧ	наночастинка
LbL	пошарове нанесення плівок
IRF	апаратна функція приладу (інструментальна роздільна функція)
ППП	поверхневі плазмонні поляритони

Вступ

Люмінесцентні молекулярні нанокристали, які називаються J-агрегатами, є цікавим прикладом супрамолекулярних структур із низкою унікальних спектральних властивостей, обумовлених екситонною природою електронних збуджень. Характерною ознакою J-агрегату є батохромно зсунута вузька екситонна смуга, яка називається J-смугою. Оптичні властивості J-агрегатів різко відрізняються від оптичних властивостей як окремих молекул, що входять до складу агрегату, так і від властивостей об'ємних молекулярних кристалів. Зокрема, вони виявляють дуже вузьку смугу поглинання, високу силу осцилятора, гігантську сприйнятливність третього порядку, резонансну люмінесценцію, ефективну дифузію екситонів тощо. Оскільки у водних розчинах J-агрегати часто мають низьку фотостабільність для практичного використання, їх часто використовують у вигляді твердих зразків, наприклад у полімерних плівках. Але це має як переваги, так і недоліки: деякі спектральні характеристики можуть погіршуватися, зокрема значно знижуватися квантовий вихід люмінесценції. Одним із способів впливу на люмінесцентні властивості J-агрегатів у твердих зразках є використання ефекту екситон-плазмонного зв'язку через взаємодію агрегатів із металевими наночастинками.

Тому метою даної роботи було визначення впливу екситон-плазмонної взаємодії на люмінесцентні властивості J-агрегатів ціанінового барвника TD6C у тонких полімерних плівках.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Основні відомості про J-агрегати

J-агрегати являють собою люмінесцентні добре впорядковані агрегати (переважно у формі лінійних або замкнутих молекулярних ланцюгів) нековалентно пов'язаних органічних барвників [1–5]. Вони були незалежно відкриті в 1936 році Е. Джеллі та Г. Шайбе, які виявили появу нової смуги червоного зміщення в спектрах поглинання барвника псевдоізоціаніну (PIC) у водному розчині при збільшенні його концентрації вище $5 \cdot 10^{-3}$ М (Рис. 1).

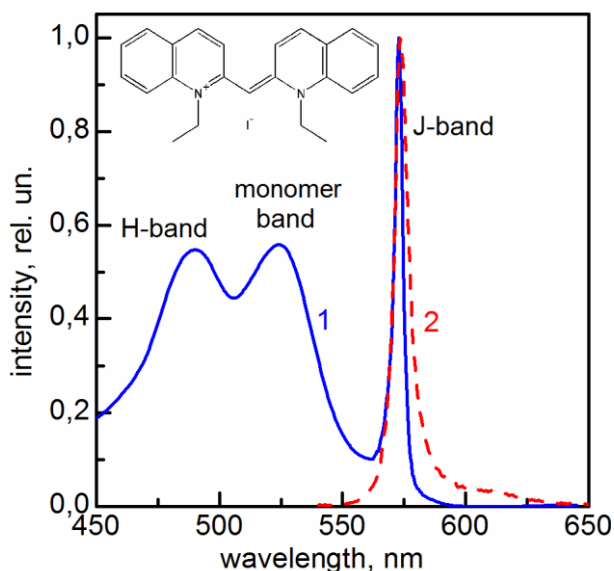


Рис. 1. Спектри поглинання (1) та люмінесценції (2, $\lambda_{\text{exc}} = 530$ нм) J-агрегатів PIC у водному розчині NaCl (0,2 М). На вставці – структурна формула барвника PIC. Рисунок взято з [5].

Спостережувані зміни були пов'язані із утворенням агрегатів барвника, які відтепер називаються J-агрегатами (агрегатами Джеллі) або іноді агрегатами Шейбе (полімери Шайбе) [1–5]. Вузьку батохромно зсунуту смугу зазвичай називають J-смугою (Рис. 1). Незабаром після відкриття J-агрегатів було висунуто припущення про екситонну природу їх електронних збуджень [6], що у подальшому було підтверджено низкою експериментальних даних,

наприклад, дослідженням орієнтації дипольних моментів переходу [1–5]. Таким чином, J-агрегати є низьковимірними молекулярними кристалами.

Оскільки J-агрегати демонструють високі коефіцієнти екстинкції та ефективно перенесення заряду, вони були успішно застосовані як спектральні сенсibilізатори для мікрокристалів галогенідів срібла та зарекомендували себе як найкращі сенсibilізатори для фотографічних матеріалів [3,4]. Це викликало великий інтерес до J-агрегатів і сприяло широкому дослідженню їхніх спектральних властивостей [1–5]. У результаті з'явилася низка експериментальних і теоретичних робіт, які створили основу сучасного розуміння спектральних особливостей J-агрегатів [1–5]. Зокрема, дуже мала ширина J-смуги була пояснена усередненням екситонних станів за флуктуаціями енергії для мономерів у молекулярному ланцюзі, що приводить до звуження спектральної ширини ланцюга, яка складається з N мономерів, на коефіцієнт порядку \sqrt{N} (так званий ефект «звуження обміну» або «звуження шляхом руху») [7]. Іншим цікавим колективним ефектом є екситонне надвипромінювання, яке є надшвидким кооперативним спонтанним випромінюванням, що приводить до скорочення часу життя J-агрегатів у N разів для ланцюга, котрий складається з N мономерів [7].

Слід зазначити, що в J-агрегатах завжди присутній деякий статичний безлад, що викликає локалізацію екситону на окремих сегментах молекулярних ланцюгів [7]. Як правило, враховується діагональний або енергетичний розлад, який позначає флуктуації енергії мономеру в молекулярному ланцюзі [7]. Однак у деяких випадках слід розглядати недиагональний або топологічний безлад, який позначає коливання орієнтації мономерів і відстані між молекулами мономерів у молекулярному ланцюзі, оскільки він викликає ефекти локалізації екситонів [7]. Це призводить до зміни низькоенергетичного хвоста J-діапазону з типової форми Гауса на форму Лоренца [7,8].

Локалізація екситонів в J-агрегатах може бути спричинена не тільки статичним безладдям, але й динамічним безладдям, яке пов'язане з екситон-

фононним зв'язком [7,8]. Якщо останній є досить сильним, екситонне збудження значно деформує решітку і виявляється захопленим у створеній потенційній ямі, утворюючи так званий автолокалізований екситонний стан [7,8]. Автолокалізація екситонів відіграє важливу роль у динаміці екситонів J-агрегатів і, зокрема, має враховуватися для J-агрегатів у твердих зразках [7,8].

Таким чином, спектральні властивості J-агрегатів залежать не від їх фізичних розмірів, як характерно для об'ємних кристалів, а від довжини когерентності екситонів N_{coh} . Наприклад, саме вона визначає ширину J-смуги та час життя для J-агрегатів [2–5,7,8]:

$$N_{coh} = \frac{3 \cdot (\Delta v_{FWHM}^{mon})^2}{2 \cdot (\Delta v_{FWHM}^J)^2} - 1 \quad N_{coh} = \frac{3 \cdot (\Delta v_{FWHM}^{mon})^2}{2 \cdot (\Delta v_{FWHM}^J)^2} - 1, \quad (1)$$

$$N_{coh} \approx \frac{\pi^2 \cdot \tau_{rad}^{mon}}{8 \cdot \tau_{rad}^J} \quad N_{coh} \approx \frac{\pi^2 \cdot \tau_{rad}^{mon}}{8 \cdot \tau_{rad}^J}, \quad (2)$$

де: $\Delta v_{FWHM}^{mon} \Delta v_{FWHM}^{mon}$ ($\Delta v_{FWHM}^J \Delta v_{FWHM}^J$) і $\tau_{rad}^{mon} \tau_{rad}^{mon}$ ($\tau_{rad}^J \tau_{rad}^J$) – повна ширина на половині максимуму смуги поглинання та час радіаційного розпаду мономерів і J-агрегатів, відповідно.

Однією з головних особливостей J-агрегатів є сильна залежність їхніх спектральних властивостей від структури агрегату, на яку, у свою чергу, сильно впливає мікрооточення [2–5,7,8]. Це явище зумовлене як екситонною природою спектральних властивостей J-агрегатів, так і нековалентним зв'язком їхніх молекул, що призводить до певної «м'якості» структури [2–5,7,8]. Наприклад, раніше ми розглядали лише батохромно зсунуту J-смугу як основну спектральну ознаку J-агрегатів (Рис. 1). Однак, залежно від структури J-агрегату, він також може виявити гіпсохромно зсунуту екситонну смугу, яка називається H-смугою, або обидві смуги (Рис. 1).

Появу H- або J-смуг залежно від структури агрегату першим описав М. Каша [9] для випадку найменшого агрегату, тобто димера (Рис. 2 і 3).

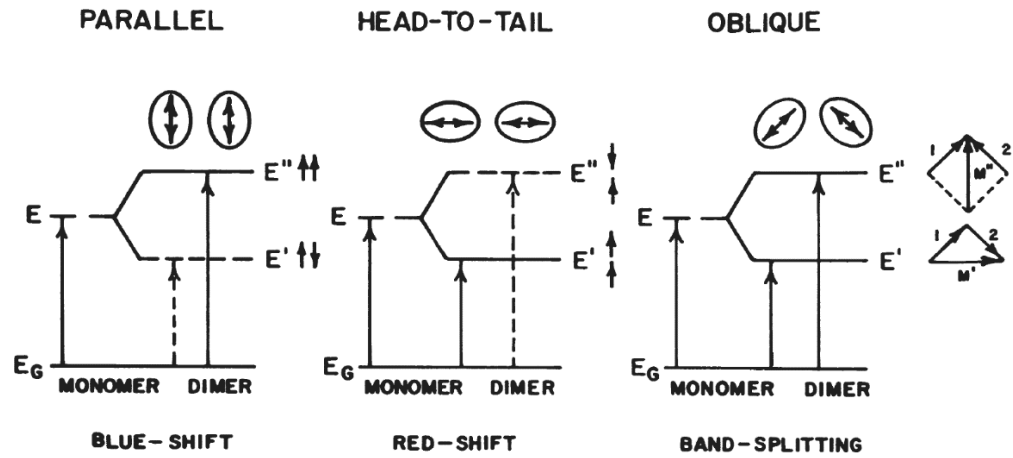


Рис. 2. Енергетична діаграма димерів з різною геометрією згідно моделі Каша. Рисунок взято з [9].

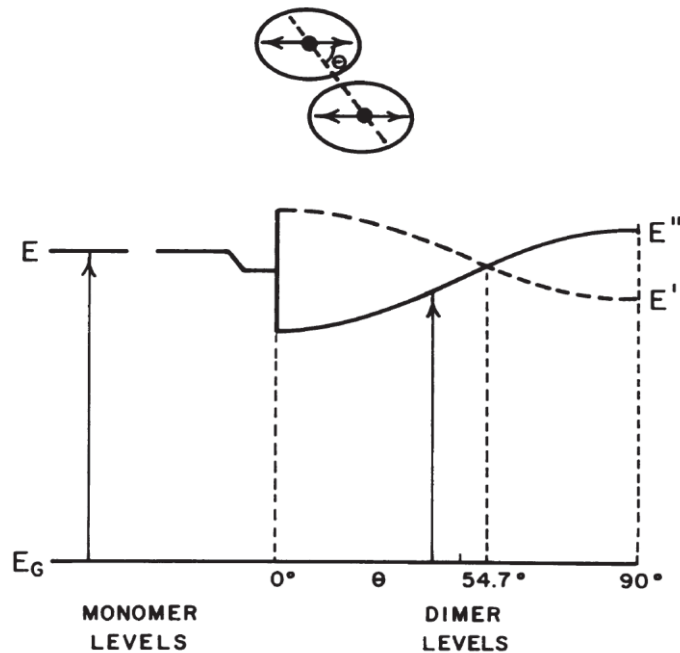


Рис. 3. Енергетична діаграма димерів з копланарними похилими диполями переходів згідно моделі Каша. Рисунок взято з [9].

Завдяки диполь-дипольній взаємодії утворення димеру приводить до розщеплення енергетичного рівня мономеру на два рівні з більшою (E'') і меншою енергією (E') відносно мономерного рівня [2,9]. Ліва схема на Рис. 2 показує випадок димера з розташуванням мономерів «лицем до лиця» або «голова до голови», у якому диполі мономерів паралельні один одному та

перпендикулярні до лінії, яка проходить через їх центри. У цьому граничному випадку нижній рівень виявляється забороненим і дозволений лише електронний перехід з основного стану EG на вищий рівень E'', тобто в спектрі поглинання спостерігається лише H-смуга (Рис. 2) [2,9]. Утворення таких димерів часто реалізується для органічних барвників і відповідні агрегати прийнято називати H-агрегатами (але правильно це J-агрегати з H-смугою) [1–5]. Внаслідок швидкої безвипромінювальної релаксації з вищого рівня E'' на нижчий рівень E', H-смуга виявляється набагато ширшою порівняно з мономерною смугою [1–5]. Оскільки рівень E' є забороненим, H-агрегати є нелюмінесцентними за винятком окремих випадків, коли заборона з тих чи інших причин знімається [1–5].

Середня схема на Рис. 2 показує інший граничний випадок, який називають розташуванням «голова до хвоста», коли диполі мономерного переходу лежать на одній лінії. Цей випадок відповідає J-агрегатам, для яких вищий рівень E'' заборонений і спостерігається J-смуга, яка відповідає нижчому рівню E' [2,9]. Звичайно, обидва описані випадки є досить ідеальною ситуацією, і реальне розташування мономерів виглядає як компланарне похиле розташування, показане на Рис. 3. Залежно від кута нахилу θ , димер виявляє J-смугу ($0^\circ < \theta < 54,7^\circ$) із більшим зсувом для менших кутів або H-смугу ($54,7^\circ < \theta < 90^\circ$) зі збільшенням зсуву зі збільшенням кута (Рис. 3).

Для двох описаних випадків у елементарній ґратці є лише одна молекула. Якщо елементарна ґратка складається з кількох молекул, має виникнути відповідна кількість екситонних смуг з різною поляризацією, як показав О.С. Давидов [10]. У випадку димера (права схема на Рис. 2, так зване розташування «ялинка») допускаються обидва енергетичні рівні і, отже, спостерігаються як H-, так і J-смуга [2,9]. Інтенсивності смуг залежать від кута α між диполями переходу мономеру [2,9]:

$$\operatorname{tg}^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{f_J}{f_H} \operatorname{tg}^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{f_J}{f_H}, \quad (3)$$

де f_H і f_J – сили осциляторів відповідних смуг.

Таким чином, залежно від структури барвника та умов агрегації, у спектрах поглинання J-агрегатів може домінувати J-смуга (Рис. 1) або H-смуга [2,9]. Незважаючи на те, яка смуга домінує у спектрі поглинання J-агрегатів зі структурою «ялинки» (H- або J-), люмінесценція виникає лише з енергетично нижчої J-смуги [2–5]. Структура екситонної зони J-агрегату може бути складнішою, ніж проста модель, описана вище [11]. Наприклад, для амфіфільних карбоціанінових J-агрегатів зі складною подвійною циліндричною структурою спостерігалось кілька J-смуг в результаті кількох електронних переходів з різними орієнтаціями [1].

Нажаль, у розчинах J-агрегати часто виявляють низьку фотостабільність і тенденцію до перебудови структури [1–5]. Одним із шляхів подолання цих проблем є приготування J-агрегатів у вигляді твердих зразків, таких як полімерні плівки, плівки LB, золь-гель плівки та матриці або молекулярні плівки [1–5]. Зокрема, полімерні плівки, що містять J-агрегати, є дуже привабливими матеріалами для багатьох застосувань завдяки простоті способу приготування та збереженню сприятливих спектральних властивостей для J-агрегатів [1–5].

1.2 Особливості екситон-плазмонної взаємодії у випадку J-агрегатів

Одним із способів впливу на оптичні властивості J-агрегатів у твердих зразках є використання ефекту екситон-плазмонного зв'язку через взаємодію агрегатів із наночастинками благородних металів [12–19]. Дійсно, зв'язок світлових хвиль із коливаннями вільних електронів у металах призводить до появи поверхневих плазмонних поляритонів (ППП) у металевих наноструктурах [12–19]. Як наслідок, густина електромагнітного поля поблизу таких наноструктур є значно більшою (до трьох порядків) порівняно з полем падаючої електромагнітної хвилі [12–19]. Але, через експоненційне загасання, поле PPP обмежено у просторі до 50–100 нм від поверхні наночастинок. Тим не менш, це поле можна використовувати для впливу на

спектральні властивості квантового випромінювача, розміщеного поблизу металевих наноструктур [12–19]. Залежно від взаємодії ППП і випромінювача, можна виділити два основних режими зв'язку: сильний і слабкий [12–19]. У режимі сильного зв'язку, між ППП і квантовим випромінювачем відбувається періодична передача енергії (так звані осциляції Рабі), що приводить до утворення гібридних станів, які є поляритонами, що мають дві гілки (верхній і нижній поляритони) у кривій дисперсії, розділені енергією розщеплення Рабі [12–19]. У режимі слабого зв'язку, когерентний обмін енергією між ППП і випромінювачем загасає через дефазування окремих осциляторів [12–19]. У цьому режимі взаємодія екситон-плазмон може бути пов'язана з підсиленням спонтанного випромінювання за ефектом Перселла [12–19]. Ефект Перселла – це збільшення швидкості спонтанного випромінювання для дворівневої системи, з'єднаної з одномодовим резонатором у межах слабого зв'язку [19].

Як правило, взаємодія J-агрегатів і металевих наноструктур вивчається в режимі сильного зв'язку, оскільки завдяки унікальним спектральним властивостям J-агрегатів гігантське розщеплення Рабі може досягатися до кількох сотень меВ при кімнатних температурах [5,20–22].

Наприклад, у випадку взаємодії J-агрегатів ТС з колоїдними наночастинками Au та Ag, покритими PDDA, спостерігалася модифікація спектра поглинання залежно від відносних спектральних положень екситонної та плазмонної смуг [5,20]. А саме, коли J-смуга лежить вище за енергією порівняно з плазмонною смугою поглинання (для наночастинок Au та Au/Ag), в останній з'являється провал, максимум якого відповідає максимуму J-смуги (Рис. 4).

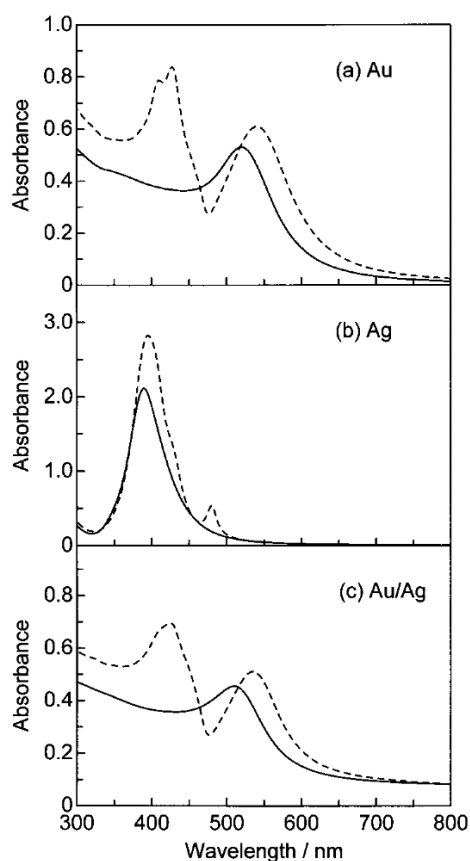


Рис. 4. Спектри поглинання (а) колоїдного розчину Au, (б) колоїдного розчину Ag і (с) композитного колоїдного розчину Au/Ag до (суцільні лінії) і після (штрихові лінії) адсорбції J-агрегатів ТС. Рисунок взято з [5].

Іноді відповідні гібридні екситон-плазмон-поляритонні моди, що утворюються при сильній взаємодії J-агрегату з металевими наноструктурами, називаються плекситонами, підкреслюючи утворення нових гібридних станів [5,22,23].

У слабкому режимі екситон-плазмонного зв'язку, підвищення квантового виходу люмінесценції J-агрегатів було продемонстровано шляхом розміщення J-агрегатів на оптимальній відстані від металевих наночастинок [12,14–17]. Зокрема, для J-агрегатів псевдоізоціаніну (PIC) у шаруватих полімерних плівках було досягнуто підсилення люмінесценції у 8 разів на відстані 16 нм між золотими наночастинами (ЗНЧ) і J-агрегатами [15] (Рис. 5).

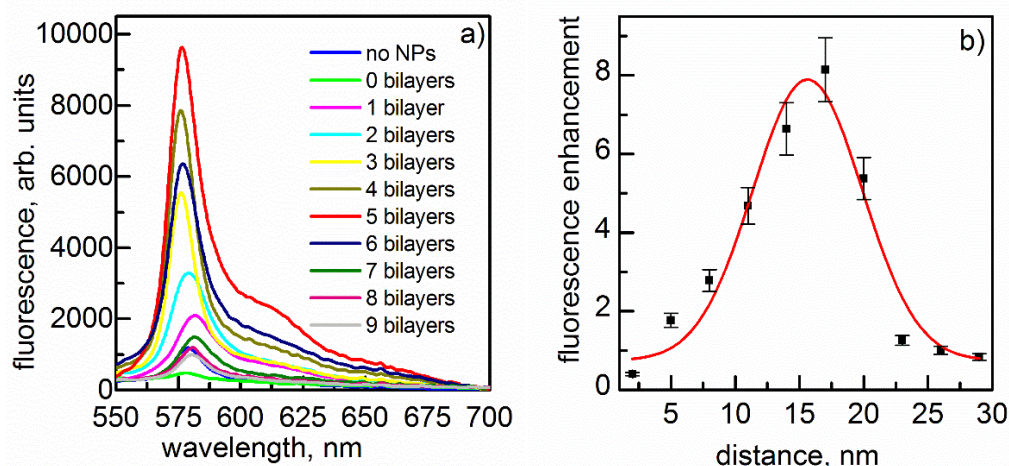


Рис. 5. Спектри люмінесценції (a) та графік посилення люмінесценції (при $\lambda_{\max} = 576$ нм) (b) J-агрегатів РІС у плівках LbL залежно від відстані між Au наночастинками та J-агрегатами. Рисунок взято з [15].

Також, було показано залежність ефективності підсилювання люмінесценції J-агрегатів від спектральної відстані між J-смугою та смугою плазмонного резонансу, а також довжини когерентності екситонів [15]. Крім того, було встановлено вплив екситон-плазмонної взаємодії на ступінь статичного безладу у J-агрегатах РІС та ефективність автолокалізації екситонів [16]. На відміну від J-агрегатів РІС, для J-агрегатів іншого ціанінового барвника TDVC попередні експерименти показали значно меншу ефективність підсилення люмінесценції золотими наночастинками, незважаючи на те, що екситонні властивості даних агрегатів дуже схожі [17].

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для контролю відстані між J-агрегатами та металевими наночастинками (НЧ) використовувався метод пошарового нанесення поліелектролітних плівок (LbL) [5,24,25]. У цьому методі альтернативні багат шарові полімерні плівки за допомогою електростатичного можуть бути нанесені притягання на електрично заряджену підкладку шляхом її послідовного занурення у водні розчини полікатионів і поліаніонів (Рис. 6) [5,24,25].

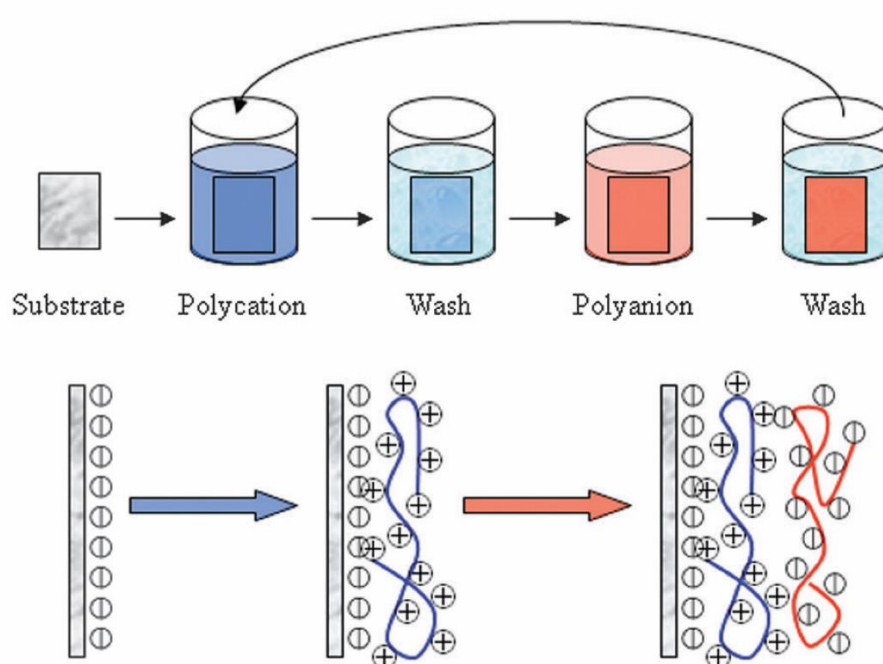


Рис. 6. Схема пошарового (LbL) самоскладання багат шарового покриття шляхом послідовної адсорбції протилежно заряджених поліелектролітів. Рисунок взято з [5].

LbL нанесення також може бути спричинене водневими зв'язками, галогенними зв'язками, координаційними зв'язками, взаємодіями з перенесенням заряду, біоспецифічними взаємодіями (наприклад, взаємодіями цукру та лектину), взаємодіями «гість-господар», катіон-дипольними взаємодіями та комбінованою взаємодією різних сил [5,24,25]. Будівельні блоки складання LbL плівки включають, але не обмежуються ними,

синтетичні полімери, полімерні мікрогелі, біомакромолекули, наночастинки, дендритні молекули, органічні компоненти, блок-сополімери та комплекси цих видів [5,24,25].

Для виготовлення полімерних плівок, що містять J-агрегати TDVC та металеві наночастинки, використовували метод LbL із зануренням у розчин, що перемішується [12]. Сляну пластину підкладки попередньо очищали гарячою (95 °С) розчином піранья ($H_2SO_4 + H_2O_2 = 2:1$), яка надає поверхні скла негативний заряд. Потім підкладку послідовно занурювали до водних розчинів PSS і PDDA, які перемішувалися за допомогою магнітної мішалки зі швидкістю 1000 об/хв, на 30 секунд. Після нанесення кожного шару, підкладка промивалася водою [12]. Шари металевих НЧ та J-агрегатів TDVC наносилися на відповідні шари PDDA методом наливу невеликої кількості розчину і утримання протягом 30 хвилин для запобігання агломерації у висхідному розчині [12]. Щоб контролювати відстань між наночастинками і J-агрегатами, шари PDDA і PSS чергувалися (Рис. 7). Шар J-агрегатів TDVC був покритий PDDA для забезпечення ізоляції від навколишнього повітря.

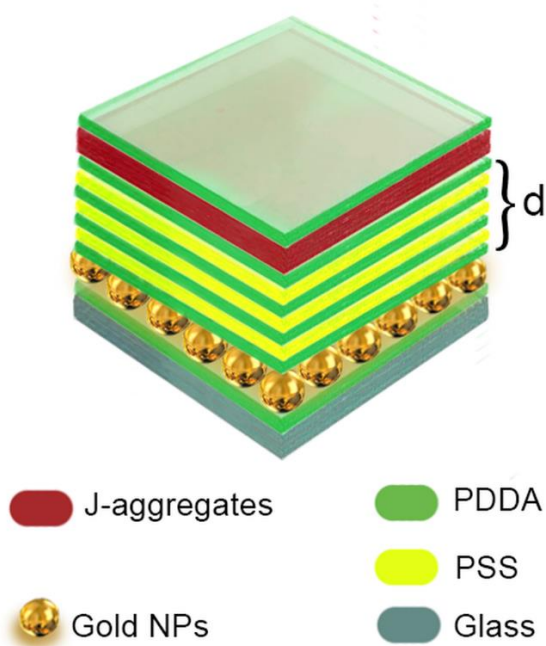


Рис. 7. Схема плівок LbL, що містять шари металевих НЧ та J-агрегатів.

Рисунок взято з [17].

Барвник TDBC (1,1'-дисульфобутил-3,3'-діетил-5,5',6,6'-тетра-хлоробензімідазолілкарбоціанін натрію, Рис. 8а) був придбаний у Few Chemicals GmbH (Німеччина). Катіонний поліелектроліт PDDA (полі(діалілдіметиламонію хлорид), середня молярна маса $M_w < 100000$ г/моль, Рис. 8б), аніонний поліелектроліт PSS (полі(4-стиренсульфонат натрію), середня молярна маса $M_w \sim 70000$ г/моль, Рис. 8в) були придбані у Sigma Aldrich (США).

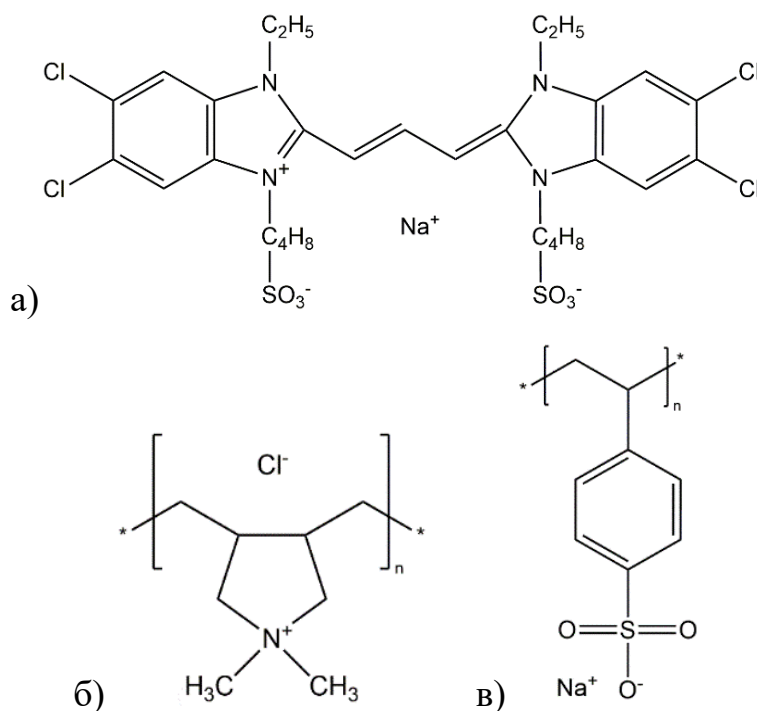


Рис. 8. Структурні формули ціанінового барвника та поліелектролітів: а) TDBC, б) PDDA, в) PSS. Рисунок взято з [12].

J-агрегати TDBC готували шляхом розчинення барвника ($C = 10^{-3}$ моль/л) у воді [12].

Спектри люмінесценції полімерних плівок і водних розчинів отримували з використанням спекрофлуориметра Lumina (ThermoScientific, США) [12]. Спектри поглинання отримували з використанням волоконно-оптичного мікроспектрометра USB4000 (OceanOptics, США) і лампи розжарювання. Оптичні спектри при низьких температурах вимірювали в інтервалі температур 80 – 240 К з кроком 5 К з використанням азотного криостата,

сполученого з мікроспектрометром USB4000 через саморобний волоконно-оптичний адаптер, під'єднаний до 20X окуляру [12]. Спектральний вихід мікроспектрометра USB4000 калібрували за допомогою каліброваної вольфрамової галогенної лампи HL-2000-CAL (OceanOptics, США). Як джерело збудження люмінесценції використовувався лазер Nd³⁺:YAG з діодною накачкою ($\lambda_{зб} = 532$ нм, 5 мВт) [12]. Температуру контролювали в межах 1 К. Загасання люмінесценції вимірювали за допомогою пікосекундного спекрофлуориметра FluoTime 200 (PicoQuant, Німеччина), оснащеного пікосекундною імпульсною лазерною діодною головкою з $\lambda_{зб} = 531$ нм [12]. Ширина функції відгуку приладу (IRF) для всієї установки становила 100 пс. Для зменшення випромінювання збудження використовувався довгохвильовий відрізний фільтр HQ560LP (Chroma, США). Для аналізу кривих загасання використовували програмне забезпечення FluoFit (PicoQuant, Німеччина) [12].

3. Результати дослідження

Перед визначенням впливу екситон-плазмонної взаємодії на люмінесцентні властивості J-агрегатів TDVC, розглянемо їх спектральні властивості при формуванні у тонких поліелектролітних плівках [12]. Дійсно, у LbL плівці J-смуга агрегатів TDVC уширюється, призводячи до зменшення довжина когерентності екситонів з 23 мономерів у водному розчині до 18 мономерів у плівці [12,26]. При цьому, квантовий вихід люмінесценції зменшується до 0,5% з 31% у воді, а час життя скорочується до < 20 пс з 60 пс у воді [12,26]. У результаті, при порівнянні спектрів поглинання J-агрегатів TDVC та PIS бачимо, що J-смуга для агрегатів TDVC вужча, а співвідношення інтенсивності J-смуги і смуги мономерів набагато більше, ніж для J-агрегатів PIS (Рис. 9). Це вказує на «кращі» екситонні властивості і набагато більший ступінь агрегації у випадку J-агрегатів TDVC [12].

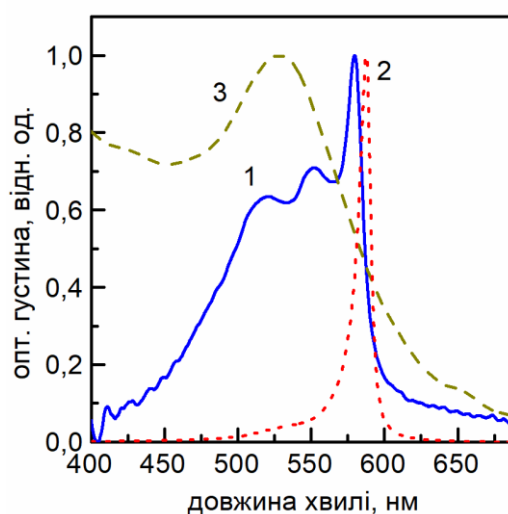
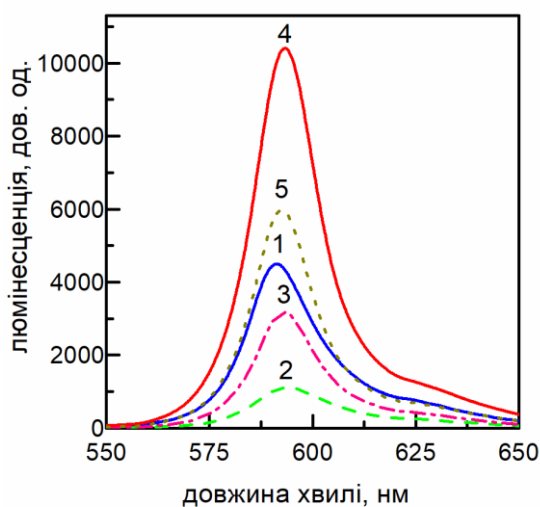


Рис. 9. Спектри поглинання J-агрегатів PIS (1) і TDVC (2), а також золотих НЧ (3) у LbL плівках. Спектри нормовані для наочності. Рисунок взято з [12].

Якщо ми тепер порівняємо спектри поглинання J-агрегатів зі спектром поглинання шару золотих НЧ у LbL плівці, то виявимо, що максимум плазмонного резонансу ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{ЗНЧ}} = 530 \text{ нм}$) не збігається з максимумами J-сму

($\lambda_{\text{макс}}^{\text{PIC}} = 580 \text{ нм}$ і $\lambda_{\text{макс}}^{\text{TDBC}} = 587 \text{ нм}$) обох агрегатів (Рис. 9) [12]. Як було раніше показано, спектральна відстань між плазмонною і екситонною смугами є важливим параметром з точки зору ефективності плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів – чим вона менша, тим сильніше підсилення люмінесценції можна очікувати [12,14,15]. Іншим важливим параметром для ефективного плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів, є довжина когерентності екситонів, яка має бути якомога більшою [12,14,15]. Таким чином, з одного боку, J-смуга PIC розташована ближче до максимуму плазмонної смуги ЗНЧ на відстані 1625 см^{-1} , у порівнянні з J-смугою TDBC (1830 см^{-1}) (Рис. 9) [12]. З іншого боку, довжина когерентності екситонів для J-агрегатів TDBC (18 мономерів) більша, ніж для J-агрегатів PIC (15 мономерів) [12]. Тому, можна очікувати, що ефекти підсилення люмінесценції J-агрегатів плазмонними резонансами ЗНЧ будуть дуже подібними для обох агрегатів, що розглядаються [12].

Тепер визначимо, як взаємодія з плазмонними резонансами ЗНЧ впливає на оптичні, зокрема люмінесцентні, характеристика J-агрегатів TDBC. По-перше, порівняємо, як впливає відстань між шаром НЧ і шаром J-агрегатів на люмінесценцію останніх (Рис. 10).



a)

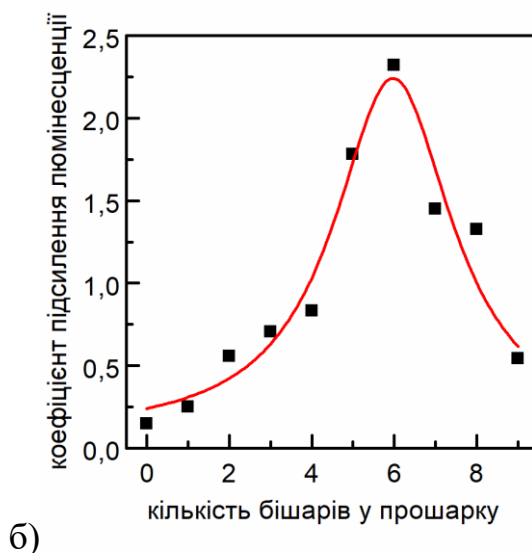


Рис. 10. а) Спектри люмінесценції J-агрегатів TDBC ($\lambda_{36} = 530$ нм) у шаруватій плівці в залежності від кількості бішарів PDDA-PSS між ними та золотими НЧ: 1 – без НЧ, 2 – 1 бішар, 3 – 3 бішари, 4 – 6 бішарів, 5 – 8 бішарів; б) коефіцієнт підсилення J-агрегатів TDBC золотими наночастинками в залежності від кількості бішарів PDDA-PSS між ними. Дані апроксимовані кривою Гауса для наочності. Рисунок взято з [12].

На мінімальній відстані між НЧ і J-агрегатами спостерігається гасіння люмінесценції внаслідок безвипромінювального перенесення енергії між ними, зі зростанням відстані інтенсивність люмінесценції зростає і перевищує інтенсивність люмінесценції J-агрегатів за відсутності НЧ до певного максимуму (Рис. 10) [12,14,15]. Відстань між НЧ і J-агрегатами, при якій спостерігається максимум люмінесценції J-агрегатів, у подальшому будемо називати оптимальною. При зростанні відстані за оптимальну люмінесценція починає зменшуватися до значень, які характерні для J-агрегатів за відсутності НЧ (Рис. 10) [12,14,15].

Для J-агрегатів TDBC (Рис. 10) спостерігається підсилення люмінесценції при оптимальній відстані, яка відповідає 6 бішарам PDDA-PSS між ЗНЧ і J-агрегатами [12]. При цьому, люмінесценція підсилюється $\sim 2,3$ рази у порівнянні з випадком без НЧ, що не є значним показником підсилення [12].

Вважаючи, що товщина 1 бішару дорівнює 3 нм, а також враховуючу товщину цитратної оболонки навколо наночастинок 2 нм, можна оцінити оптимальну відстань між J-агрегатами PIS та НЧ у 19–20 нм [12].

Визначимо, як змінилася довжини когерентності екситонів в J-агрегатах TDVC при взаємодії з НЧ (Рис. 11).

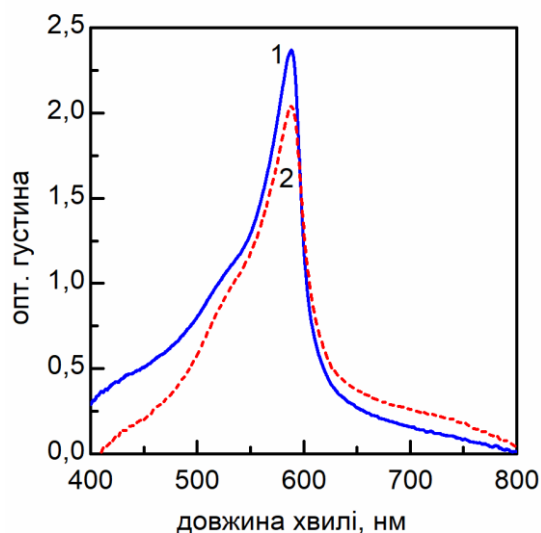


Рис. 11. Спектри поглинання поліелектролітних плівок, що містять J-агрегати TDVC за відсутності НЧ (1) і за присутності НЧ на оптимальній відстані від J-агрегатів (2). Рисунок взято з [12].

При взаємодії з НЧ інтенсивність J-смуги зменшується, а її ширина стає дещо більшою ($\Delta\nu_{\text{ЗНЧ}}^J = 410 \text{ см}^{-1}$ після виокремлення смуги поглинання мономерів з $\lambda_{\text{макс}} = 525 \text{ нм}$) у порівнянні з плівкою без ЗНЧ ($\Delta\nu^J = 380 \text{ см}^{-1}$ з урахуванням мономерної смуги) [12]. Згідно з формулою 1 з урахуванням $\Delta\nu^{\text{мон}} = 1085 \text{ см}^{-1}$ у полімерній плівці, для J-агрегатів TDVC при кімнатній температурі отримуємо зменшення довжини когерентності екситонів з $N_{\text{coh}} \sim 11$ до $N_{\text{coh}}^{\text{ЗНЧ}} \sim 9$ [12].

Зміна довжини когерентності екситонів під впливом екситон-плазмонної взаємодії має впливати і на криві загасання люмінесценції J-агрегатів. Нажаль, час життя екситонів у J-агрегатах TDVC, сформованих у LbL плівках (Рис. 12), занадто малий для вимірювання устаткуванням, яке використовувалося у

даних експериментах і оцінюються як $\tau_{\text{сер}} < 20$ пс [12]. Як наслідок, крива загасання люмінесценції J-агрегатів TDBC у цьому випадку не відрізняється від апаратної функції приладу (Рис. 12).

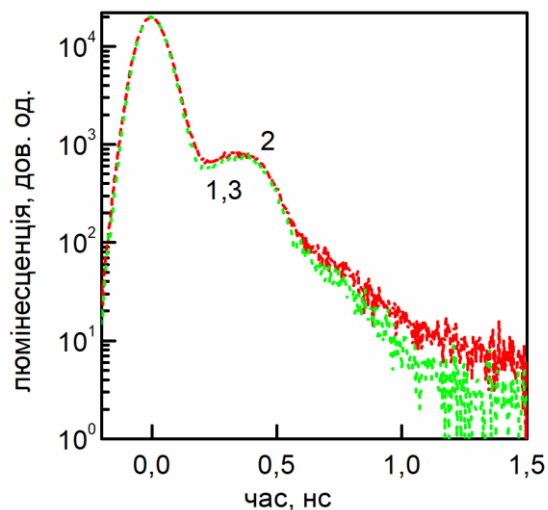


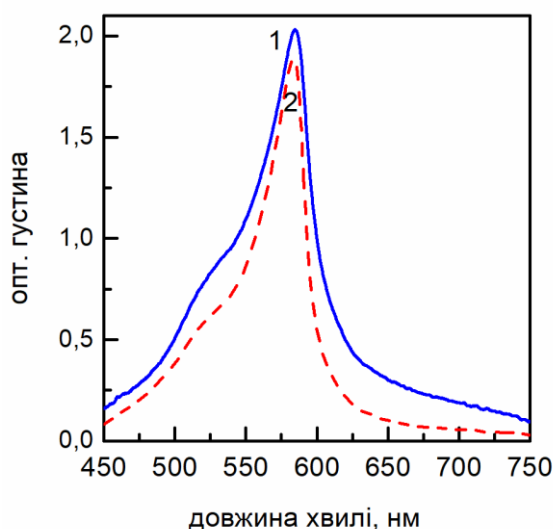
Рис. 12. Криві загасання люмінесценції ($\lambda_{\text{зб}} = 531$ нм) J-агрегатів TDBC ($\lambda_{\text{реєстр}} = 590$ нм) за відсутності (1) та за присутності (2) золотих НЧ, розташованих на оптимальній відстані від J-агрегатів. 3 – IRF. Рисунок взято з [12].

При взаємодії з НЧ дана ситуація суттєво не змінюється (Рис. 12), тому аналізувати зміну часу життя екситонів у J-агрегатах TDBC в умовах екситон-плазмонної взаємодії не є коректним. Тим не менш, можна відмітити тенденцію до відхилення кривої загасання люмінесценції J-агрегатів за присутності НЧ від апаратної функції (Рис. 12, крива 2), так що можна припускати деяке зростання часу життя. Можна припустити, що через більш ніж дворазове зростання інтенсивності люмінесценції J-агрегатів TDBC при оптимальній відстані до НЧ (Рис. 10) випромінювальний час життя J-агрегатів TDBC скоріш за все скорочується, вказуючи на зростання довжини когерентності екситонів [12].

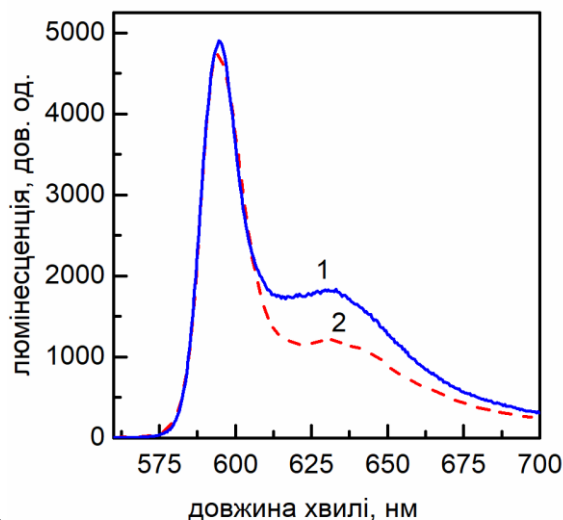
Для виявлення причин уширення J-смути для J-агрегатів TDBC, сформованих у LbL плівках, при взаємодії з плазмонним резонансом НЧ, було

проведено вимірювання їх спектральних характеристик при низькій температурі (~ 80 K) [12]. Раніше було встановлено, що при формуванні у LbL плівках обидва J-агрегати TDVC, виявляють двовимірну структуру замість квазі-одновимірної, яка характерна для них у водних розчинах [12,26]. В умовах значного статичного безладу, як енергетичного, так і топологічного, через вплив жорсткого оточення, для J-агрегатів TDVC було встановлено високий ступінь екситон-фононої взаємодії [12,26]. Внаслідок цього реалізується ефективна автолокалізація екситонів бар'єрного типу [12,26]. При низькій температурі частина вільних екситонів не може здолати бар'єр автолокалізації, на відміну від випадку при кімнатній температурі, коли більшість екситонів автолокалізується з наступною швидкою безвипромінювальною релаксацією [8,12]. Тому при низькій температурі проявляються обидві смуги люмінесценції, вільних та автолокалізованих екситонів, зростає час життя для вільних екситонів, а також квантовий вихід люмінесценції J-агрегатів [8,12].

Дійсно, у спектрах люмінесценції J-агрегатів при низькій температурі можна спостерігати появу широкої смуги, зсунутої у довгохвильовий бік відносно вузької смуги люмінесценції, яка майже резонансна з J-смугою (Рис. 13, криві 1) [12,26]. Широка смуга відповідає випромінюванню автолокалізованих екситонів, а вузька – вільних екситонів [12,26].



а)



б)

Рис. 13. Спектри поглинання (а) і люмінесценції (б, $\lambda_{36} = 530$ нм) J-агрегатів TDBC у LbL плівці при $T = 80$ К за відсутності золотих НЧ (1) і за присутності ЗНЧ на оптимальній відстані (2). Рисунок взято з [12].

При розташуванні J-агрегатів на оптимальній відстані від НЧ спостерігаються значні зміни як у спектрах поглинання, так і у спектрах люмінесценції J-агрегатів TDBC (Рис. 13, криві 2) [12]. Зокрема, для обох типів J-агрегатів знижується інтенсивність J-смуги, а також, що найважливіше, вона звужується, що вказує на зростання довжини когерентності екситонів (Рис. 13а, криві 2) [12]. Дійсно, ширина J-смуги зменшується з $\Delta\nu^J = 370$ cm^{-1} до $\Delta\nu^{\text{ЗНЧ}} = 330$ cm^{-1} , що відповідає зростанню довжини когерентності екситонів з $N_{\text{coh}} \sim 11$ мономерів до $N_{\text{coh}}^{\text{ЗНЧ}} \sim 15$ мономерів відповідно до формули 1 [12]. Таким чином, при низькій температурі для J-агрегатів TDBC спостерігається зростання довжини когерентності екситонів через екситон-плазмонну взаємодію [12].

З Рис. 13а можна визначити, що зростання довжини когерентності екситонів приводить до зменшення екситон-фононої взаємодії і, відповідно, до пригнічення автолокалізації екситонів у J-агрегатах TDBC, аналогічно як це спостерігалось для J-агрегатів PIC TDBC [12,16].

При низькій температурі час життя вільних екситонів зростає ($\tau_{\text{сер}}^{\text{TDBC}} \sim 40$ пс) (Рис. 14, крива 1) [12,16]. Тому можна провести аналіз впливу екситон-

плазмонної взаємодії на час життя J-агрегатів.

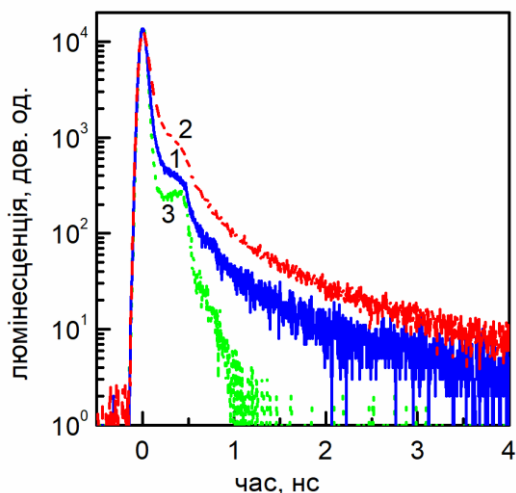


Рис. 14. Криві загасання люмінесценції ($\lambda_{\text{зб}} = 531$ нм) при $T = 80$ К для J-агрегатів TDVC ($\lambda_{\text{ресстр}} = 590$ нм) за відсутності (1) та за присутності (2) золотих НЧ, розташованих на оптимальній відстані від J-агрегатів. 3 – IRF. Рисунок взято з [12].

В умовах екситон-плазмонної взаємодії на оптимальній відстані від НЧ, час життя вільних екситонів зростає (Рис. 9, крива 2) [12]. Для J-агрегатів TDVC час життя зростає у два рази до $\tau_{\text{сер}}^{\text{ЗНЧ}} \sim 80$ пс. На жаль, коректно виміряти квантовий вихід люмінесценції J-агрегатів при низькій температурі на даний момент є надто складною задачею, тому провести розрахунок випромінювального часу життя і, відповідно, довжини когерентності екситонів за формулою 2 неможливо [12]. Можна припустити, що через більший коефіцієнт зростання квантового виходу люмінесценції ніж часу життя, випромінювальні часи життя для J-агрегатів при взаємодії з НЧ зменшуються, вказуючи на зростання довжини когерентності екситонів [12].

Таким чином, можна зробити висновок, що вимірювання підтверджують зростання довжини когерентності екситонів в J-агрегатах TDVC в умовах екситон-плазмонної взаємодії [12].

Перевіримо, чи зміниться коефіцієнт підсилення люмінесценції J-агрегатів

TDVC за умови більшої довжини когерентності екситонів у них. За рахунок підбору умов отримання J-агрегатів у LbL плівках вдалося сформувати J-агрегати з меншим впливом статичного безладу, а отже з більшою довжиною когерентності (Рис. 15).

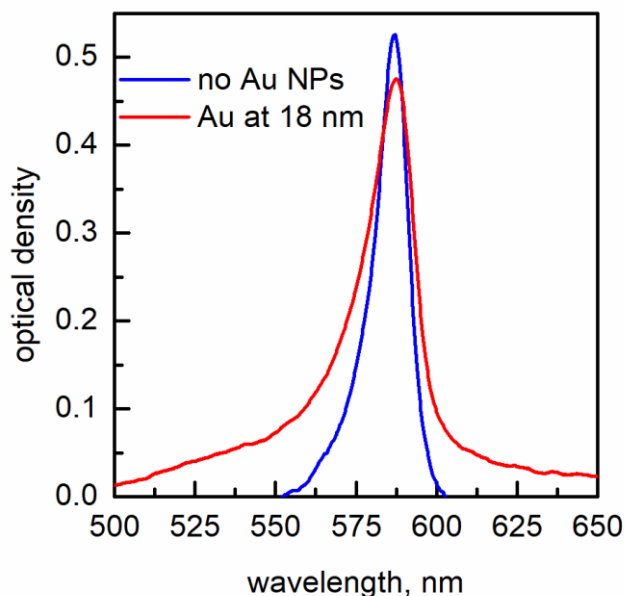


Рис. 15. Спектри поглинання LbL плівок, що містять J-агрегати TDVC за відсутності НЧ і за присутності НЧ на оптимальній відстані від J-агрегатів при кімнатній температурі.

Ширина J-смуги була визначена як $\Delta\nu^J = 330 \text{ cm}^{-1}$, що згідно із формулою 1 дає $N_{coh} \sim 15$, що на 35% більше ніж для випадку, описаного вище.

Для J-агрегатів із більшою довжиною когерентності екситонів було визначено коефіцієнт підсилення люмінесценції при взаємодії з золотими НЧ (Рис. 16).

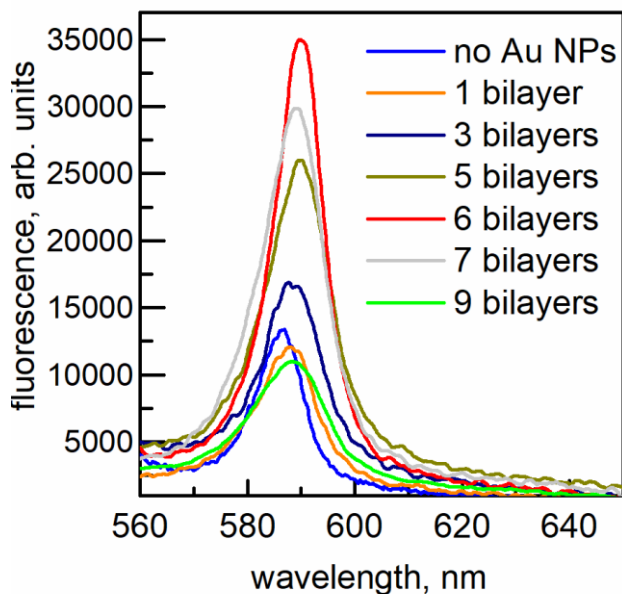


Рис. 16. Спектри люмінесценції J-агрегатів TDBC ($\lambda_{36} = 530$ нм) у шаруватій плівці в залежності від кількості бішарів PDDA-PSS між ними та золотими НЧ.

З Рис. 16 видно, що коефіцієнт плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів зріс і тепер становить 3, що на 30% вище, ніж раніше. Таке підвищення узгоджується зі ступенем підвищення довжини когерентності екситонів, що підкреслює важливість цієї величини при визначенні особливостей екситон-плазмонної взаємодії у випадку J-агрегатів.

Як і для J-агрегатів із меншою довжиною когерентності, в умовах найбільшого підсилення люмінесценції (на відстані ~ 18 нм), інтенсивність J-смуги дещо зменшується, а ширина навпаки зростає, що дає оцінку довжини когерентності $N_{coh}^{3HЧ} \sim 10$. Ця величина також дещо більша за значення, отримане раніше.

Відзначимо, що хоча поведінка екситонних характеристик J-агрегатів TDBC в умовах екситон-плазмонної взаємодії дуже схожа до поведінки J-агрегатів P1C, зміна спектральних властивостей останніх була набагато більшою [12,14,15]. Це важко пояснити лише дещо меншою екситон-плазмонної взаємодією між НЧ та J-агрегатами TDBC через більшу спектральну відстань між максимумами плазмонної смуги і J-смуги (Рис. 9)

[12]. Вочевидь, треба враховувати різну екситонну структуру J-агрегатів. Якщо для J-агрегатів TDVC проявляється тільки J-смуга, у якій зосереджено силу осцилятора екситонних станів, то для J-агрегатів PIS проявляється також доволі інтенсивна H-смуга (Рис. 9) [12]. Значить сила осцилятора екситонних станів у J-агрегатах PIS розподілена між двома екситонними смугами [12]. За рахунок цього перетинання екситонних смуг зі смугою плазмонного резонансу НЧ є більшим, а значить можна очікувати більш сильної екситон-плазмонної взаємодії [12].

Для перевірки цього припущення було синтезовано наночастинки сплаву Au-Ag з положенням максимуму плазмонної смуги ~ 590 нм (Рис. 17а). Хоча НЧ достатньо великі за розміром (Рис. 17б), положення їх плазмонної смуги є дуже привабливим для досліджень.

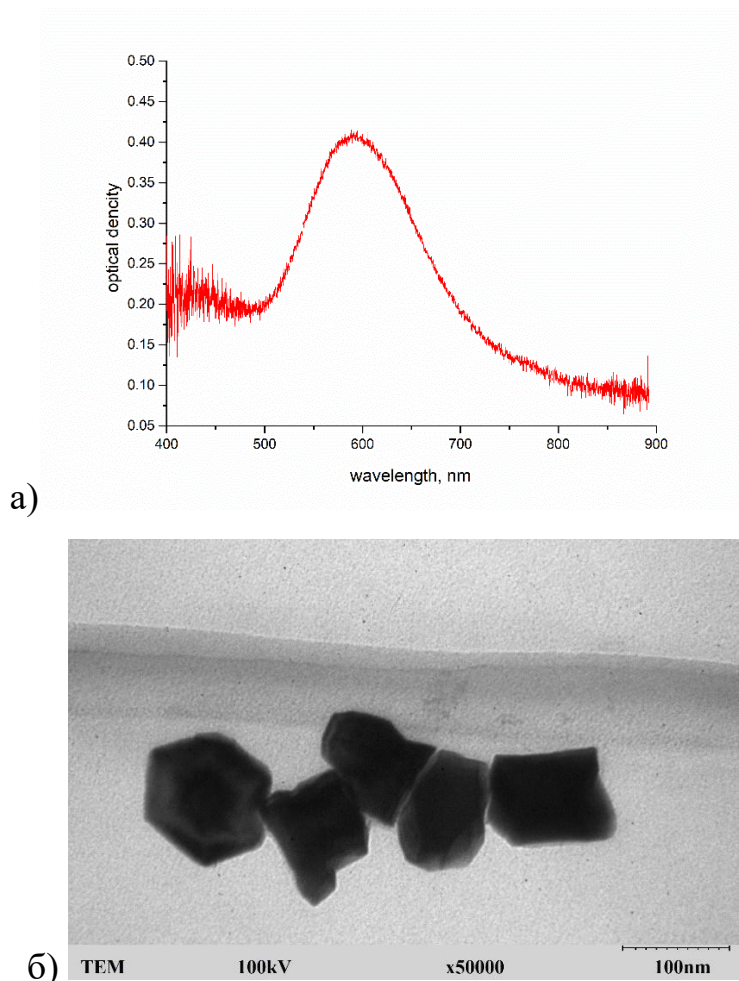


Рис. 17. Спектр поглинання (а) і електронно-мікроскопічний знімок (б) наночастинок сплаву Au-Ag.

Як і передбачалося, при взаємодії з НЧ сплаву Au-Ag з максимумом плазмонної смуги, який відповідає максимуму J-смуги, спостерігається більше підсилення люмінесценції (Рис. 18).

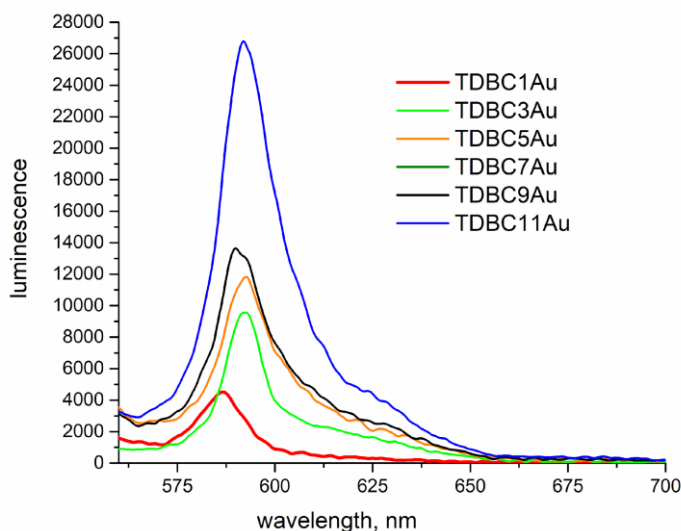


Рис. 18. Спектри люмінесценції J-агрегатів TDBC ($\lambda_{36} = 530$ нм) у шаруватій плівці в залежності від кількості полімерних шарів між ними та НЧ сплаву Au-Ag.

З Рис. 18 видно, що у даному випадку коефіцієнт плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів становить $\sim 4,5$, що майже у 2 рази більше, ніж для випадку, показаному на Рис. 10. Це попередні результати, які потребують подальших досліджень, але вони показують можливість впливу на ефект плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів за рахунок підбору оптимальних умов екситон-плазмонної взаємодії.

ВИСНОВКИ

У дипломній роботі було досягнуто поставленої мети і визначено особливості екситон-плазмонної взаємодії для J-агрегатів TDVC. При цьому, було отримано наступні результати:

1. Було показано, що за стандартних умов виготовлення зразків коефіцієнт плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів TDVC становить $\sim 2,3$, що набагато менше ніж для схожих J-агрегатів PIC.
2. Було встановлено, що екситон-плазмонна взаємодія у випадку J-агрегатів значної мірою залежить від довжини когерентності екситонів, збільшуючи яку, можна покращити коефіцієнт плазмонного підсилення люмінесценції.
3. Було визначено, що більша ефективність плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів PIC пов'язана із структурою їх екситонної зони і положенням плазмонного резонансу відносно неї. Таким чином, для покращення коефіцієнту плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів TDVC необхідно зсувати плазмонну смугу металевих НЧ за рахунок зміни складу НЧ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Würthner F., Kaiser T.E., Saha-Möller C.R. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. Vol. 50, № 15. P. 3376–3410.
2. Bricks J.L. et al. Fluorescent J-aggregates of cyanine dyes: basic research and applications review // *Methods Appl Fluoresc*. 2017. Vol. 6, № 1. P. 012001.
3. Kobayashi T. J-Aggregates. S: WORLD SCIENTIFIC, 1996. 240 p.
4. J-Aggregates, Volume 2 / ed. Kobayashi T. Singapore: World Scientific, 2012. 520 p.
5. Sorokin A. V., Yefimova S.L., Malyukin Y. V. Polymer-Bound Supramolecular J-Aggregates: Optical Properties and Applications // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2018. P. 1–33.
6. Franck J., Teller E. Migration and Photochemical Action of Excitation Energy in Crystals // *J Chem Phys*. American Institute of Physics, 1938. Vol. 6, № 12. P. 861–872.
7. Knoester J., Agranovich V.M. Frenkel and Charge-Transfer Excitons in Organic Solids // *Thin Films and Nanostructures: Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures*, Volume 31 / ed. Agranovich V.M., Bassani G.F. 2003. Vol. 31, № 03. P. 1–96.
8. Malyukin Y.V., Sorokin A.V., Semynozhenko V.P. Features of exciton dynamics in molecular nanoclusters (J-aggregates): Exciton self-trapping (Review Article) // *Low Temperature Physics*. 2016. Vol. 42, № 6. P. 429–440.
9. Kasha M. Molecular Excitons in Small Aggregates // *Spectroscopy of the Excited State*. 1976. № 1. P. 337–363.
10. Davydov A.S. Theory of molecular excitons. Plenum Press, 1971. 313 p.
11. Hestand N.J., Spano F.C. Molecular Aggregate Photophysics beyond the Kasha Model: Novel Design Principles for Organic Materials // *Acc Chem Res*. 2017. Vol. 50, № 2. P. 341–350.
12. Сорокін О.В. et al. Особливості плазмонного підсилення люмінесценції молекулярних агрегатів ціанінових барвників // *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, серія «Фізика»*. 2023. Vol. 39. P. 26–39.

13. Metal-Enhanced Fluorescence / ed. Geddes C.D. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010. 655 p.
14. Sorokin A. V. et al. Plasmon Controlled Exciton Fluorescence of Molecular Aggregates // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. Vol. 118, № 14. P. 7599–7605.
15. Sorokin A. V. et al. Metal-Enhanced Fluorescence of Pseudoisocyanine J-Aggregates Formed in Layer-by-Layer Assembled Films // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119, № 5. P. 2743–2751.
16. Sorokin A. V. et al. Plasmon-Induced Suppression of Exciton Self-Trapping in Polymer-Bound Pseudoisocyanine J-Aggregates // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020. Vol. 124, № 18. P. 10167–10174.
17. Sorokin A. et al. Plasmon-Enhanced Fluorescence of Carbocyanine J-Aggregates in Layered Polymer Films // *Proceedings of the 2020 IEEE 10th International Conference on “Nanomaterials: Applications and Properties”*, NAP 2020. 2020.
18. Vasa P., Lienau C. Strong Light–Matter Interaction in Quantum Emitter/Metal Hybrid Nanostructures // *ACS Photonics*. 2018. Vol. 5, № 1. P. 2–23.
19. Itoh T., Yamamoto Y.S., Ozaki Y. Plasmon-enhanced spectroscopy of absorption and spontaneous emissions explained using cavity quantum optics // *Chem Soc Rev*. 2017. Vol. 46, № 13. P. 3904–3921.
20. Kometani N. et al. Preparation and optical absorption spectra of dye-coated Au, Ag, and Au/Ag colloidal nanoparticles in aqueous solutions and in alternate assemblies // *Langmuir*. 2001. Vol. 17, № 3. P. 578–580.
21. Bellessa J. et al. Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor // *Phys. Rev. Lett. APS*, 2004. Vol. 93, № 3. P. 36404.
22. Törmä P., Barnes W.L. Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review // *Reports on Progress in Physics*. 2015. Vol. 78, № 1. P. 013901.
23. DeLacy B.G. et al. Layer-by-layer self-assembly of plexcitonic nanoparticles // *Opt Express*. 2013. Vol. 21, № 16. P. 19103.
24. Xiang Y., Lu S., Jiang S.P. Layer-by-layer self-assembly in the development of electrochemical energy conversion and storage devices from fuel cells to supercapacitors // *Chem Soc Rev. The Royal Society of Chemistry*, 2012. Vol. 41, № 21. P. 7291.

25. Li Y., Wang X., Sun J. Layer-by-layer assembly for rapid fabrication of thick polymeric films // *Chem Soc Rev.* 2012. Vol. 41, № 18. P. 5998.
26. Sorokin A. V. et al. Exciton Dynamics and Self-Trapping of Carbocyanine J-Aggregates in Polymer Films // *The Journal of Physical Chemistry C.* 2019. Vol. 123, № 14. P. 9428–9444.