

УДК 535.342 535.372 539.231

Оптические свойства J -агрегатов псевдоизоцианинового красителя на неоднородных островковых пленках

© 2020 г. **Р. Д. Набиуллина**, АСПИРАНТ; **А. А. Старовойтов**, КАНД. ФИЗ.-МАТ. НАУК;
И. А. Гладских, КАНД. ФИЗ.-МАТ. НАУК

Университет ИТМО, Санкт-Петербург
E-mail: rezida2105@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2019

DOI:10.17586/1023-5086-2020-87-03-03-09

Исследованы оптические свойства молекулярных слоев псевдоизоцианинового красителя и его J -агрегатов, нанесенных на поверхность островковой пленки серебра, которая представляет собой неоднородный ансамбль наночастиц. Такая гибридная структура имеет поглощение, которое не является суммой неоднородно уширенного плазмонного резонанса наночастиц и полос поглощения молекулярных форм красителя, таких как мономеры и агрегаты. В максимуме поглощения и флуоресценции J -агрегатов наблюдается спектральный провал с образованием двух пиков по обе стороны от него. Это обусловлено расщеплением гибридного состояния вследствие сильной связи плазмонов неоднородного ансамбля наночастиц и экситонов J -агрегатов.

Ключевые слова: плазмон, экситон, наночастица, тонкая пленка, J -агрегат, поглощение, флуоресценция.

Коды OCIS: 310.6188, 300.6490

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процесса взаимодействия металлических наноструктур и органических молекул и их агрегатов в гибридных системах может помочь не только улучшить понимание тонкой природы взаимодействия света с материей за счет плазмонных и экситонных возбуждений [1], но и создать основу для разработки новых сенсоров [2], фотонных приборов [3] и устройств солнечной энергии [4]. Работа этих устройств основана на локализованном поверхностном плазмонном резонансе, который образуется в наночастицах (НЧ) металла под действием падающей электромагнитной волны, при этом положение максимума резонанса зависит от формы, размера и диэлектрических постоянных как наноструктуры, так и окружающей ее среды [5].

Плазмонные наноструктуры покрывают оболочкой из органических молекул для формирования гибридных систем. Для этих целей подходят цианиновые красители, оптические свойства которых в растворах хорошо изучены [6]. Растворам и слоям цианиновых красителей свойственно наличие нескольких типов молекулярных компонентов [7]. Наиболее интересными свойствами обладают J -агрегаты [8–9], характеризующиеся экситонной связью между отдельными молекулами. Экситоны представляют собой нейтральные квазичастицы в виде электронно-дырочной пары, связанной кулоновским взаимодействием [10].

Взаимодействие двух квазичастиц — плазмона и экситона, в связанном состоянии приводит к образованию гибридной квазичастицы, которая носит название «плекситон» [11].

Плазмон–экситонное взаимодействие проявляется в двух режимах: слабого и сильного взаимодействий [12–16].

В работе было изучено перекрытие плазмонного резонанса неоднородного ансамбля серебряных НЧ и полос поглощения различных молекулярных форм цианинового красителя, включая *J*-агрегаты. Для создания гибридных пленок применялась оригинальная методика, которая позволила получить молекулярные слои цианинового красителя с *J*-агрегатами из его раствора в этаноле без добавления электролита на поверхности островковых пленок серебра. Исследовано влияние эквивалентной толщины островковых пленок металла на оптические свойства получаемых гибридных образцов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе были исследованы гибридные структуры, представляющие собой островковые пленки серебра разной эквивалентной толщины, покрытые слоем псевдоизоцианинового красителя, в котором были сформированы *J*-агрегаты.

Методика напыления неоднородного ансамбля наночастиц серебра

В работе использовались сухие тонкопленочные образцы, полученные на сапфировых подложках, прозрачных в видимом диапазоне. В первую очередь подложки были выдержаны в хромовой смеси в течение суток, что позволило очистить их от органических загрязнений. Затем очищенные подложки помещались в ультразвуковую ванну с дистиллированной водой на 10 мин. После высыхания их зачищали безворсовой салфеткой до удаления разводов. Островковые пленки эквивалентной толщины от 2 до 20 нм были получены путем термического осаждения Ag (99,99%) со скоростью 0,01 нм/с на сапфировые подложки, нагретые до 200 °С в вакуумной камере Kurt Lesker PVD 75. Давление остаточных газов в камере при напылении поддерживалось на уровне около 3×10^{-7} мм рт. ст. Скорость напыления и эквивалентная толщина контролировались кварцевыми микровесами.

Перед нанесением молекулярного слоя островковые пленки выдерживались в этано-

ле в течение 30 мин с целью смывания плохо абсорбированных НЧ Ag.

Спектр поглощения островковой серебряной пленки неоднородно уширен, что обусловлено большим разбросом по размерам полученных НЧ (рис. 1). Островковая пленка Ag содержит большие НЧ, соответствующие поглощению в длинноволновой области, и маленькие — в коротковолновой. Морфология островковых пленок исследовалась с помощью электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss MERLIN и атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver PRO-M. Так, СЭМ-изображение островковой пленки Ag эквивалентной толщины 3,5 нм показывает максимальный диаметр НЧ около 21 нм, максимальная высота НЧ согласно данным АСМ составляет не более 20 нм (рис. 2).

Методика нанесения молекулярного слоя псевдоизоцианинового красителя

Для получения молекулярного слоя использовался псевдоизоцианиновый краситель (таблица) 1,1'-диэтил-2,2'-цианин йодид (PIC), который благодаря самоорганизации может формировать *J*-агрегаты. Стандартным методом получения *J*-агрегатов является растворение красителя в воде с последующим добавлением соли для активации агрегации [17]. В нашей работе применялась оригинальная методика получения *J*-агрегатов в 95%-ом этаноле без добавления соли. Насыщенный спиртовой раствор красителя нагревался до температу-

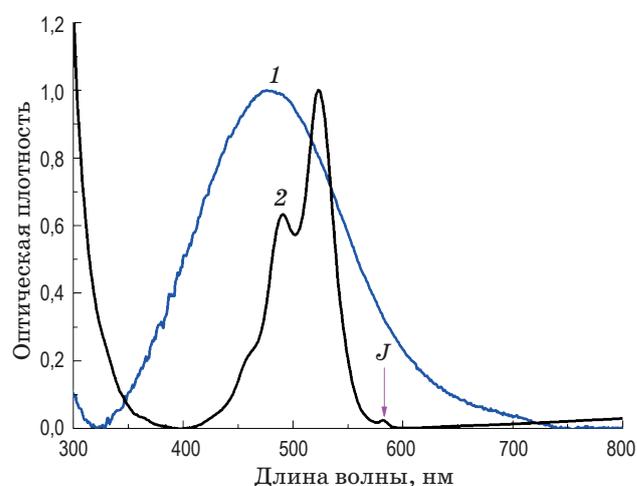


Рис. 1. Спектры поглощения островковой пленки (1) и раствора красителя PIC (2). Стрелкой указан максимум поглощения полосы *J*-агрегата (*J*).

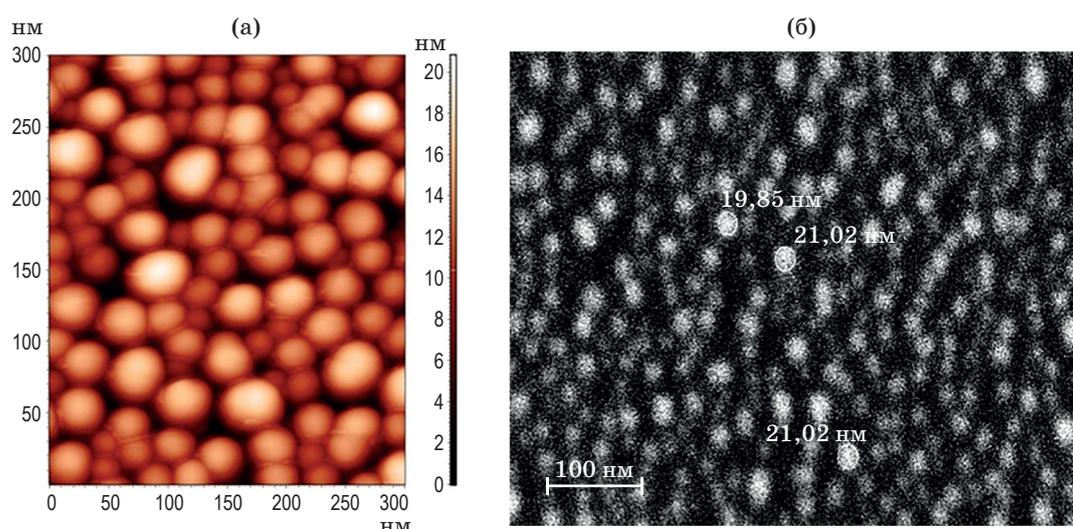
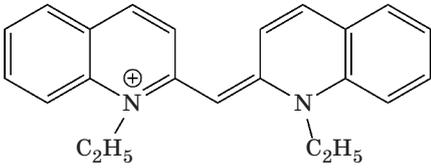


Рис. 2. Изображения островковой пленки Ag эквивалентной толщины 3,5 нм, полученные АСМ (а) и СЭМ (б).

Структура катиона молекулы псевдоизоцианинового красителя, длина волны максимума поглощения красителя в этанольном растворе

Структура катиона	Длина волны, нм	Концентрация, моль/л
	523	91,16

ры 60 °С, что приводило к агрегации молекул. После остывания в течение 10 мин 4 капли раствора красителя общим объемом 0,06 мл наносились методом центрифугирования на спин-коатере SPIN150 (SPS-Europe) на подложку, вращающуюся со скоростью 1000 об/мин. После чего подложка продолжала вращаться в течение 2 мин с указанной скоростью, а затем образец просушивался в комнатных условиях в течение 30 мин. Толщина получаемого слоя красителя варьировалась от 30 до 50 нм [13, 18].

Изучение стабильности гибридных образцов

Спектр поглощения этанольного раствора цианиновых красителей (рис. 1) преимущественно определяется основной формой молекулы — *all-trans*-изомером [10]. Спектр поглощения молекул, высаженных на поверхность из та-

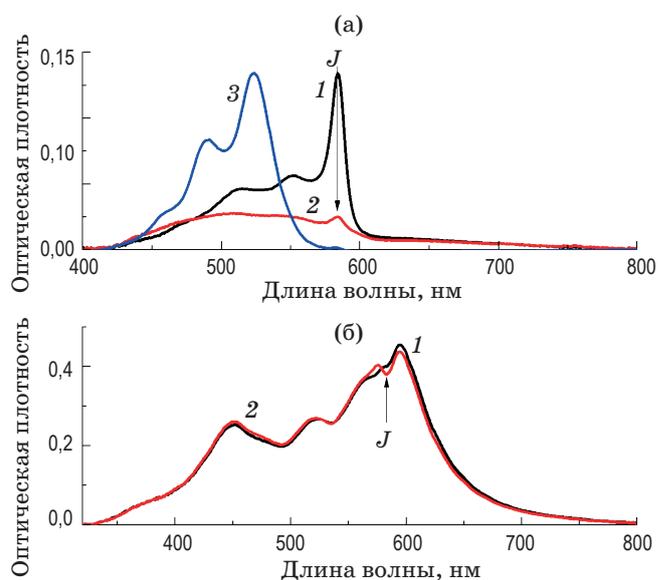


Рис. 3. Спектры поглощения молекулярного слоя (а) и гибридной пленки (б) через 30 мин (кривая 1) и через сутки (кривая 2) после нанесения псевдоизоцианинового красителя. Кривая 3 – спектр поглощения раствора красителя в этаноле. Стрелкой указан максимум поглощения полосы *J*-агрегата (*J*).

кого раствора, значительно уширен за счет формирования различных *cis*-изомеров, которые образуются в результате вращения фрагментов молекул вокруг различных связей цепи сопряжения, а также агрегации в димеры и *J*-агрегаты [7, 18].

Молекулярные слои, нанесенные из раствора в этаноле на чистые сапфировые подложки, оказались нестабильными во времени (рис. 3). Их спектры поглощения, измеренные через

30 мин и через 24 час после нанесения, значительно меняются, демонстрируя падение поглощения по всему контуру и особенно в полосе *J*-агрегатов. В то же время спектры поглощения образцов, полученных при нанесении молекулярного слоя на островковые пленки серебра, демонстрируют стабильность и неизменность оптических свойств не менее недели. Таким образом, можно сделать вывод, что НЧ Ag стабилизируют сформированные молекулярные слои псевдоизоцианинового красителя и его агрегатов. Это находится в соответствии с данными по ассоциации цианиновых молекул на микрокристаллах галогенидов серебра [19], а также на наноструктурах [20].

Техника спектральных измерений

Спектры оптической плотности измерялись в диапазоне 200–1100 нм с шагом 1 нм на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «Спектр» — ЛОМО). Для получения поглощения образца из его спектра экстинкции вычитался спектр экстинкции чистой сапфировой подложки вместе с корректирующей линейной функцией, которая используется для учета отклонения оптических параметров при постановке образцов [13].

Спектры флуоресценции получены на спектрофлуориметре RF-5301PC (компания *Shimadzu*) в спектральном диапазоне 300–900 нм с шагом дискретизации 1 нм. Регистрация спектров осуществлялась под углом 90° по отношению к оси возбуждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектр поглощения раствора РИС в этаноле преимущественно определяется мономером, а концентрация агрегатов незначительна (рис. 1). Спектр молекулярного слоя РИС (рис. 4а) уширен за счет образования различных молекулярных форм [18]. Разделение спектров поглощения на полосы компонентов осуществлялось по методике с учетом результатов исследования слоев с разным компонентным составом и поляризационных исследований пространственной ориентации компонентов [7]. В спектрах поглощения цианиновых пленок можно выделить следующие группы молекулярных форм: *all-trans*-изомеры (*A*), *cis*-изомеры (*C*), димеры (*D*) и *J*-агрегаты (*J*).

Поскольку ближнее поле НЧ Ag не вызывает значительных изменений компонентно-

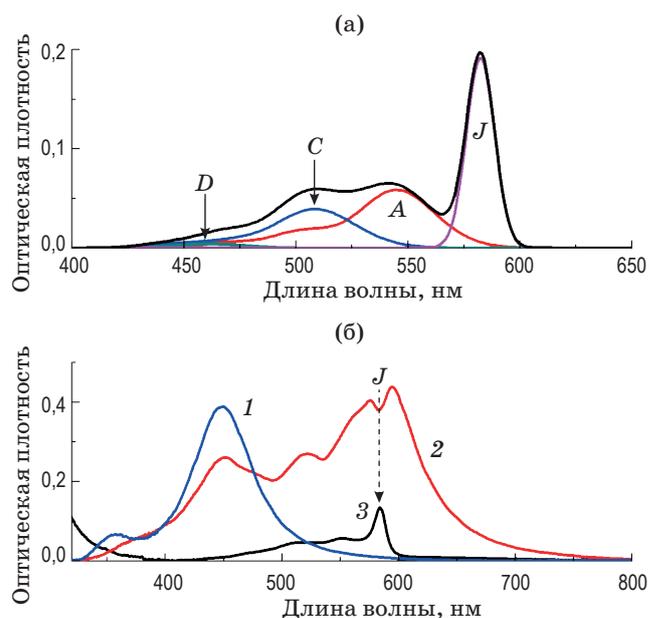


Рис. 4. Спектры поглощения молекулярного слоя красителя на стеклянной подложке и его разделение на полосы отдельных молекулярных форм — *all-trans*- (*A*), *cis*-изомеры (*C*), димер (*D*) и *J*-агрегаты (*J*) (а) и пленок островковой (*1*) и гибридной (*2*), а также слоя красителя (*3*) (б).

го состава слоя красителя, можно считать, что молекулярные формы, образующиеся на островковой пленке, аналогичны тем, что образуются в молекулярном слое на чистой подложке [13, 20, 21].

Как видно из рис. 4б, спектр поглощения гибридной пленки представляет собой не простую сумму поглощения молекул и плазмонного резонанса НЧ. В присутствии НЧ поглощение молекулярных форм увеличивается в 5 раз. Это увеличение поглощения не может быть объяснено увеличением поверхностной концентрации молекул, адсорбированных на островной пленке, потому что разница концентрации составляет не более 20% в соответствии с экспериментами по смыванию молекулярного слоя с поверхности чистой подложки и поверхности островковых пленок (рис. 5).

В поглощении гибридных пленок в максимуме полосы *J*-агрегатов (583 нм) наблюдается спектральный провал (рис. 4б) с формированием двух пиков по бокам.

Полоса поглощения *J*-агрегатов псевдоизоцианина находится ближе к максимуму плазмонного резонанса серебра по сравнению с его гомологами — монокарбоцианиновым

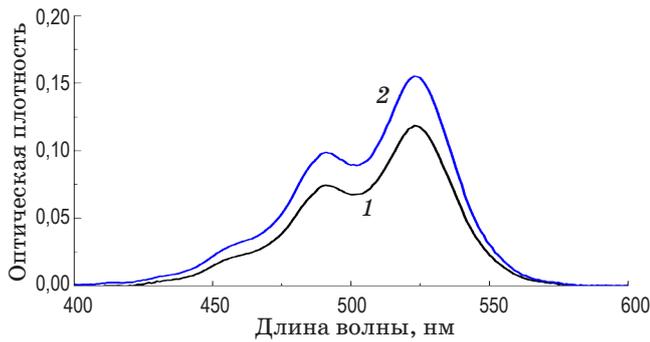


Рис. 5. Спектры поглощения раствора красителя в этаноле, смытого с поверхности сапфировой подложки (1) и с островковой пленки (2) в мерном объеме растворителя.

и дикарбоцианиновым красителями [13]. Перекрытие этих полос характеризует сильное взаимодействие плазмонов в серебряных НЧ и экситонов J -агрегатов, проявляющееся в расщеплении гибридного состояния [22].

Было изучено влияние эквивалентной толщины (от 2 до 20 нм) островковой пленки на оптические свойства гибридных образцов (рис. 6а). При нанесении одинакового количества раствора красителя в спектре поглощения наблюдалось увеличение интенсивности полос всех его молекулярных форм. Пики около спектрального провала в области максимума поглощения J -агрегата по мере увеличения эквивалентной толщины серебра выравниваются и становятся равноинтенсивными.

На рис. 6б представлена зависимость отношения интенсивностей поглощения пиков от амплитуды плазмонного резонанса на частоте J -агрегатов образцов с разной эквивалентной толщиной островковой пленки, представленных на рис. 6а. При увеличении толщины амплитуда плазмонного резонанса на частоте J -агрегатов увеличивается, а значит, увеличивается область перекрытия плазмонного резонанса и полосы J -агрегатов. Это приводит к симметричности провала. Симметричность провала демонстрирует изменение формы НЧ и, следовательно, положение плазмонного резонанса, который ослабляется по мере увеличения толщины серебряной пленки.

Для молекулярных слоев псевдоизоцианина без НЧ характерно свечение J -агрегатов, которое проявляется в виде полосы флуоресценции с максимумом на длине волны 586 нм (рис. 7а). В гибридном образце полоса свечения

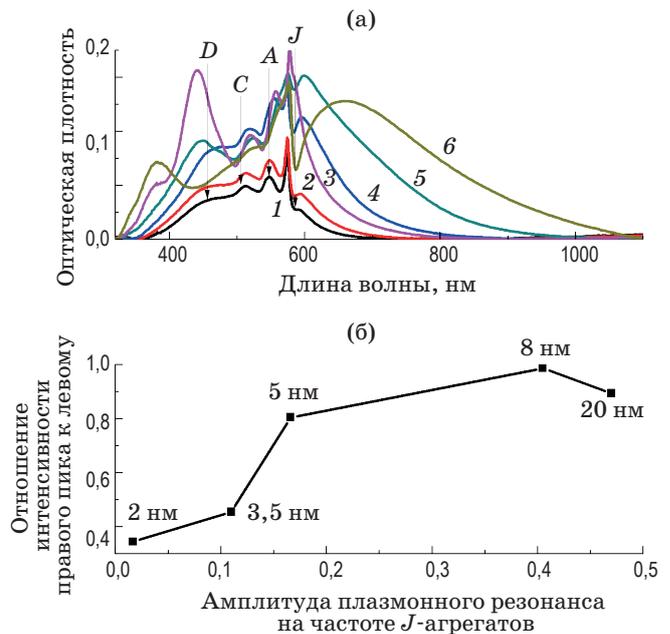


Рис. 6. Оптические свойства гибридных пленок в зависимости от эквивалентной толщины исходной островковой пленки. Спектры поглощения гибридной пленки (а) при эквивалентной толщине исходной островковой пленки 2 (1), 3,5 (2), 5 (3), 8 (4), 10 (5), 20 (6) нм. Стрелками указаны максимумы поглощения молекулярных форм *all-trans* (А) и *cis*-изомеры (С), димер (D) и J -агрегаты (J). Зависимость отношения интенсивностей поглощения пиков от амплитуды плазмонного резонанса на частоте J -агрегатов (б).

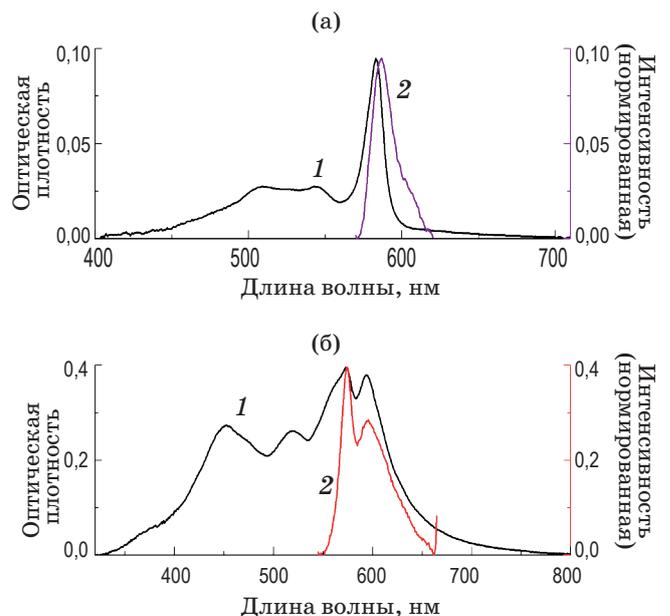


Рис. 7. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) молекулярного слоя красителя (а) и гибридной пленки (б).

J-агрегата также имеет два пика со спектральным провалом на длине волны 585 нм (рис. 76). Известно, что для *J*-агрегатов характерен малый стоков сдвиг по сравнению с мономерами молекул, что объясняется слабым оптическим возбуждением ядерных колебаний. Наличие провала в максимуме *J*-агрегатов в спектрах поглощения и флуоресценции говорит о сильной связи плазмонов и экситонов в гибридных образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы оптические свойства стабильных гибридных пленок из неоднородного ансамбля наночастиц серебра, покры-

тых молекулярным слоем псевдоизоцианинового красителя, в котором присутствовали *J*-агрегаты. Спектральными методами показано, что поглощение гибридной структуры не является суммой поглощения слоя красителя и плазмонного резонанса наночастиц серебра, так как ближние поля металлических наноструктур увеличивают поглощение молекул в несколько раз. В спектрах поглощения и флуоресценции в максимуме полосы *J*-агрегата наблюдается спектральный провал с образованием двух пиков по обе стороны от него, который вызван формированием нового гибридного состояния за счет сильной связи плазмонных наночастиц экситонов *J*-агрегата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zengin G., Wersäll M., Nilsson S., et al. Realizing strong light-matter interactions between single-nanoparticle plasmons and molecular excitons at ambient conditions // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114. P. 157401:1–6.
2. Lee J., Hernandez P., Lee J., Govorov A.O., et al. Exciton–plasmon interactions in molecular spring assemblies of nanowires and wavelength-based protein detection // *Nature Mater.* 2007. V. 6. P. 291–295.
3. Artuso R.D., Bryant G.W. Optical response of strongly coupled quantum dot-metal nanoparticle systems: Double peaked fano structure and bistability // *Nano Lett.* 2008. V. 8. № 7. P. 2106–2111.
4. Nan F., Ding S., Ma L., et al. Plasmon resonance energy transfer and plexcitonic solar cell // *Nanoscale.* 2016. V. 8. № 32. P. 15071–15078.
5. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L., et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 668–677.
6. Shindy H.A. Basics, mechanisms and properties in the chemistry of cyanine dyes: A review paper // *Mini Rev. Org. Chem.* 2012. V. 9. № 4. P. 352–360.
7. Калитеевская Е.Н., Крутякова В.П., Разумова Т.К. и др. Выделение полос поглощения мономеров и агрегатов в спектре слоя цианинового красителя и определение ориентации молекул // *Опт. спектр.* 2018. Т. 125. № 3. С. 411–418.
8. Красильников П.М., Зленко Д.В., Стадничук И.Н. Экситонное взаимодействие хромофоров — инструмент тонкой настройки механизма нефотохимического тушения фикобилизом у цианобактерий // *Компьютерные исследования и моделирование.* 2015. Т. 7. № 1. С. 125–144.
9. Шелковников В.В., Плеханов А.И., Орлова Н.А. Нанометровые пленки полиметиновых красителей в оптической памяти и нелинейной оптике // *Рос. нанотехнол.* 2008. Т. 3. № 9–10. P. 35–57.
10. Шапиро Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 5. С. 481–510.
11. Melnikau D., Govyadinov A.A., Sanchez-Iglesias A., et al. Strong magneto-optical response of nonmagnetic organic materials coupled to plasmonic nanostructures // *Nano Lett.* 2017. V. 17. № 3. P. 1808–1813.
12. Antosiewicz T.J., Apell S.P., Shegai T. Plasmon–exciton interactions in a core–shell geometry: From enhanced absorption to strong coupling // *ACS Photonics.* 2014. V. 1. № 5. P. 454–463.
13. Набиуллина Р.Д., Старовойтов А.А., Торопов Н.А. Оптические свойства и фотоиндуцированная агрегация цианиновых красителей на островковых пленках серебра // *Оптический журнал.* 2017. Т. 84. № 7. С. 1–7.
14. Das K., Hazraa B., Chandra M. Exploring the coherent interaction in a hybrid system of hollow gold nanoprisms and cyanine dye *J*-aggregates: Role of plasmon-hybridization mediated local electric-field enhancement // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 27997–28005.
15. Dovzhenko D.S., Ryabchuk S.V., Rakovich Y.P., et al. Light–matter interaction in the strong coupling regime: Configurations, conditions, and applications // *Nanoscale.* 2018. V. 10. P. 3589–3605.

16. *Simon T., Melnikau D., Sánchez-Iglesias A., et al.* Exploring the optical nonlinearities of plasmon-exciton hybrid resonances in coupled colloidal nanostructures // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. № 22. P. 12226–12233.
17. *Bricks J.L., Slominskii Y.L., Panas I.D., et al.* Fluorescent J aggregates of cyanine dyes: Basic research and applications review // *Methods Appl. Fluoresc.* 2017. V. 6. № 1. P. 54:1–43.
18. *Kaliteevskaya E., Krutyakova V., Razumova T., et al.* Optical properties and component composition of layers of cyanine dyes on dielectric supports: Influence of asymmetry of the molecular electron density distribution // *OQEL.* 2017. V. 49. № 1. P. 32:1–8.
19. *Steiger R., Pugin R., Heier J.* J-aggregation of cyanine dyes by self-assembly // *COLLOID SURFACE B.* 2009. V. 74. № 2. P. 484–491.
20. *Starovoytov A.A., Nabiullina R.D., Toropov N.A.* Self-organization and photo-induced formation of cyanine dye aggregates on the plasmonic Ag nanoparticles // *Proc. SPIE.* 2016. V. 9884. P. 9884:1–5.
21. *Toropov N.A., Parfenov P.S., Vartanyan T.A.* Aggregation of cyanine dye molecules in the near fields of plasmonic nanoparticles excited by pulsed laser irradiation // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 18010–18014.
22. *Balci S.* Ultrastrong plasmon–exciton coupling in metal nanoprisms with J aggregates // *Opt. Lett.* 2013. V. 38. P. 4498–4501.