

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. КАРАЗІНА

Переверзєв Микита Володимирович

УДК 535.374–022.532: 539.23

**ПЛАЗМОННЕ ПІДСИЛЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ J-АГРЕГАТИВ
ТІАЦАНИНОВОГО ТА ПСЕВДОІЗОЦАНИНОВОГО БАРВНИКІВ
НАНОЧАСТИНКАМИ СРІБЛА ТА ЗОЛОТА**

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів Науково-технологічного концерну «Інститут монокристалів» НАН України.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Сорокін Олександр Васильович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, в.о. завідувача лабораторії наноструктурованих органічних матеріалів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Пашкевич Юрій Георгійович,
Донецький фізико-технічний інститут імені О.О. Галкіна НАН України (м. Київ), завідувач відділу теорії динамічних властивостей складних систем;

кандидат фізико-математичних наук
Лосицький Михайло Юрійович
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, старший науковий співробітник кафедри експериментальної фізики фізичного факультету

Захист відбудеться "___" _____ 2017 р. о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (61022, м. Харків, площа Свободи, 4, ауд. імені К.Д. Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, площа Свободи, 4.

Автореферат розісланий "___" _____

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 64.051.03

О.В. Шурінова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Високовпорядковані молекулярні агрегати ціанінових барвників (так звані J-агрегати) являють собою нанокластери нековалентно зв'язаних органічних люмінофорів, сформованих у вигляді лінійних і замкнених молекулярних ланцюжків, які у свою чергу можуть утворювати складні циліндричні структури. Унікальні оптичні властивості J-агрегатів пов'язані з колективізацією їх електронних збуджень внаслідок трансляційної симетрії вздовж молекулярних ланцюжків і утворенням екситонів Френкеля. J-агрегати характеризуються надвисокими коефіцієнтами екстинкції, ефективною міграцією енергії екситонних збуджень, рекордно високими коефіцієнтами нелінійними кубічної сприйнятливості тощо. Це зумовлює значний інтерес до них як з погляду фундаментальної молекулярної оптики, так і з погляду перспектив практичного застосування. Матеріали з великим і швидким оптичним відгуком необхідні для майбутніх застосувань в оптичних пристроях комунікацій і передачі інформації, наприклад у якості оптичних перемикачів у комп'ютерах. Але в деяких випадках, наприклад при формуванні у вигляді твердих зразків, J-агрегати демонструють низький квантовий вихід люмінесценції, тому питання підвищення квантового виходу є актуальним.

Наночастинки благородних металів проявляють надзвичайну здатність впливати на електромагнітне поле в нанометровому масштабі. Вони отримують свої унікальні оптичні властивості за можливості підтримування колективних коливань їх електронів у зоні провідності, відомих як локалізовані поверхневі плазмонні резонанси. Ці плазмонні наноструктури в даний час є предметом інтенсивних наукових досліджень, як фундаментальних, так і прикладних. Через здатність до значного концентрування електромагнітного поля у нанометровій області навколо металевих наночастинок, вони є перспективними для підвищення ефективності сонячних енергетичних перетворювачів, світло-випромінюючих пристроїв, і оптичних сенсорів. Встановлено, що при розташуванні люмінофорів на певній відстані від металевих наночастинок, люмінесценція люмінофорів може підсилюватися в десятки разів внаслідок взаємодії з локальним полем наночастинок, в той час як при тісному контакті люмінесценція повністю згасає внаслідок безвипромінювального перенесення енергії електронного збудження.

При дослідженні взаємодії J-агрегатів з металевими наночастинками виявлено низку нових ефектів внаслідок екситон-плазмонної взаємодії, таких як формування нових гібридних електронних станів та інших. Тому створення гібридного комплексу на основі металевих наночастинок та агрегатів люмінесцентних барвників викликають значний інтерес науковців. Але основна їх увага зосереджена на випадку сильної екситон-плазмонної взаємодії при якому люмінесценція J-агрегатів погашена. При цьому інформація стосовно впливу металевих наночастинок на люмінесцентні характеристики J-агрегатів відсутня. Тому тема дисертаційної роботи, яка присвячена встановленню впливу плазмонного резонансу наночастинок срібла та золота на люмінесцентні властивості J-агрегатів тіаціанінового та псевдоізоціанінового барвників, що сформовані у водних розчинах і полімерних плівках, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних

матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем «Дослідження механізмів формування оптичних та люмінесцентних властивостей нанокompозитних матеріалів» («Сенатор», 2011-2013 рр., номер держреєстрації 0111U001892), «Розробка технологій отримання гібридних органіко-неорганічних наноструктурованих люмінесцентних матеріалів» («Гібрид», 2012-2016 рр., номер держреєстрації 0112U001897), проекту «Динаміка екситонних збуджень в люмінесцентних наноструктурованих матеріалах на основі кластерів органічних люмінофорів» (2011-2012 рр., номер держреєстрації 0111U008317) за грантом НАН України для молодих вчених, «Фотоніка нанокompозитних систем на основі органічних люмінофорів» (2013, номер держреєстрації 0113U002774) за грантом ДФФД № Ф53.2/052. У виконанні вказаних вище НДР здобувач брав участь як аспірант та в якості виконавця.

Мета й завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення впливу плазмонного резонансу наночастинок срібла та золота на люмінесцентні властивості J-агрегатів тіаціанінового (ТС) та псевдоізоціанінового (РІС) барвників, що сформовані у водних розчинах і полімерних плівках.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- визначити вплив мікрооточення на оптичні властивості J-агрегатів ТС і РІС при їх формуванні у водних розчинах і полімерних плівках;
- відпрацювати методи формування колоїдних композитів на основі наночастинок срібла, вкритих полімерної оболонкою з контрольованою товщиною;
- відпрацювати методи формування композитних полімерних плівок з контрольованою товщиною, які містять наночастишки срібла та золота і J-агрегати ТС і РІС;
- виявити вплив плазмонного резонансу наночастинок срібла та золота на люмінесцентні характеристики J-агрегатів ТС і РІС барвників в залежності від відстані між ними.

Об'єкт дослідження: екситон-плазмонна взаємодія у гібридних органіко-неорганічних комплексах на основі J-агрегатів тіаціанінового і псевдоізоціанінового барвників і наночастинок срібла і золота, та її вплив на люмінесцентні властивості J-агрегатів.

Предмет дослідження: оптичні властивості J-агрегатів ТС і РІС барвників з різною структурою при їх формуванні в різних середовищах (водних розчинах, полімерних плівках) за присутності наночастинок золота і срібла.

Методи дослідження: люмінесцентна спектроскопія, лазерна спектроскопія з часовим розділенням, люмінесцентна мікроскопія та мікроспектроскопія, просвічувальна електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, методи спектрофотометрії та спектроскопії збудження люмінесценції.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше встановлено вплив плазмонного резонансу наночастинок золота та срібла на люмінесцентні властивості J-агрегатів ціанінових барвників. Встановлено, що найбільше підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС та РІС

досягається на їх відстані близько 16 нм від наночастинок срібла та золота, відповідно.

2. Вперше визначено умови підсилення люмінесценції J-агрегатів ціанінових барвників при взаємодії з наночастинами золота та срібла. Показано, що основними чинниками, що впливають на коефіцієнт підсилення є узгодження частот екситонної та плазмонної смуг, довжина делокалізації екситонів і щільність контакту між наночастинами і агрегатами.
3. Вперше виявлено вплив плазмонного резонансу на довжину делокалізації екситонів в J-агрегатах ціанінових барвників.
4. Встановлено зміну структури і оптичних характеристик J-агрегатів PIS при їх формуванні в поліелектролітних плівках. Показано, що замість одновимірної ниткоподібної структури, характерної для даних J-агрегатів у водних розчинах, у поліелектролітних плівках агрегати виявляють двовимірні острівцеподібні структури зі значним статичним безладом.
5. Вперше для J-агрегатів PIS доведена можливість автолокалізації екситонів при температурі рідкого азоту внаслідок сильної екситон-фононної взаємодії в умовах високого ступеню статичного безладу.
6. Вперше виявлено, що в умовах співіснування вільних і автолокалізованих екситонів в J-агрегатах екситон-плазмонна взаємодія може приводити до селективного підсилення люмінесценції вільних екситонів.

Практичне значення отриманих результатів полягає, насамперед, в отриманні нових знань стосовно особливостей екситон-плазмонної взаємодії в гібридних комплексах, сформованих з металевих наночастинок та органічних впорядкованих нанокластерів (J-агрегатів) та чинників, що на неї впливають. Отримані експериментальні результати щодо керування люмінесцентними характеристиками J-агрегатів ціанінових барвників можуть використовуватися для розробки нових оптичних матеріалів на основі органічних нанокластерів, оптичні властивості яких можуть контролюватись. Ідеї та підходи, розвинуті в роботі, можуть бути використанні при створенні нових оптико-електронних приладів, таких як сонячні батареї, світловипромінюючі пристрої, біосенсори. Результати, викладені в дисертаційній роботі, можуть використовуватися для кращого розуміння механізмів взаємодії металевих наночастинок з агрегатами люмінофорів. Методи формування гібридних комплексів у різних середовищах можуть використовуватися для створення нового класу люмінесцентних матеріалів, що можуть бути застосовані в різноманітних галузях науки.

Особистий внесок здобувача полягає у тому, що він брав безпосередню участь у формулюванні мети і завдань дисертації, виборі об'єктів дослідження, плануванні та проведенні експериментів. Автором власноруч було приготовлено всі досліджувані зразки. Здобувач опрацював отримані експериментальні дані, брав участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написанні статей. В опублікованих зі співавторами наукових працях особистий внесок здобувача полягає у такому:

– у наукових працях [1,6-9] здобувачем встановлено спектральні властивості J-агрегатів тіаціаніну у водному розчині при їх взаємодії з наночастинами срібла, навколо яких сформовано поліелектролітні оболонки з різною товщиною;

– у наукових працях [3,11,12,15] автором досліджено люмінесцентні

властивості J-агрегатів псевдоізоціаніну, що сформовані в полімерних плівках, встановлено вплив на них наночастинок золота, що відокремлені від J-агрегатів полімерним прошарком з керованою товщиною;

– у працях [2,4] виявлено вплив наночастинок срібла на оптичні властивості мономерів та агрегатів барвника ТС у полімерних плівках;

– у наукових працях [5,10,13,14] здобувачем показано зміну структури J-агрегатів PIS при формуванні в поліелектролітних плівках, виявлено нову довгохвильову смугу люмінесценції при температурі $T = 77$ К, показано, що вона появляється внаслідок автолокалізації екситонів, проведено всебічні спектральні дослідження впливу цього процесу на оптичні характеристики J-агрегатів PIS.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи Переверзева М. В. були представлені на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics». – Kharkiv (Ukraine), 2012, 2013, 2014, 2015; International Scientific-Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter (LUMCOS)». – Kharkiv (Ukraine), 2013, 2015; XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals». – Beregove (Crimea, Ukraine), 2013; IV международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013)». – Киев (Украина), 2013; XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах». – Харків (Україна), 2013; XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals». – Chynadiyovo (Zakarpattia, Ukraine), 2015; Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. – Kyiv (Ukraine), 2015.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 15 наукових працях. З них 5 статей у міжнародних і вітчизняних фахових журналах та 10 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Дисертація викладена на 111 сторінках тексту, ілюстрована 70 рисунками. Список використаних джерел містить 179 найменувань. Повний обсяг дисертації складає 133 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність теми та вказано її зв'язок із науковими програмами, сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи. Зазначено об'єкт, предмет і методи дослідження. Викладено основні результати, здобуті у дисертаційній роботі, вказана їх новизна і наукова цінність, подано дані про публікації та апробацію роботи.

Перший розділ «Особливості взаємодії металевих наночастинок з органічними люмінофорами у мономерному та агрегатному станах» містить огляд літератури за темою дисертаційної роботи. Викладено основні дані про вплив плазмонного резонансу різних металевих наночастинок на оптичні властивості органічних люмінофорів. Проаналізовано експериментальні дані досліджень інших науковців, які одержані при вивченні екситон-плазмонної взаємодії в гібридних матеріалах на

основі молекулярних агрегатів та металевих наночастинок. Сформульовано мету та завдання дисертаційного дослідження.

У другому розділі «Експериментальна техніка та методики дослідження» описано експериментальне обладнання та методики приготування зразків.

Для дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей J-агрегатів ціанінових барвників був використаний спектрофлуориметр Lumina (ThermoScientific, США), призначений вимірювати стаціонарні спектри люмінесценції та збудження люмінесценції. Флуоресцентні зображення та спектри від окремих J-агрегатів були отримані за допомогою люмінесцентного мікроскопа Мікмед-2 варіант 11 (ЛОМО, Росія), сполученого з оптоволоконним мікроспектрометром USB4000 (OceanOptics, США). Вимірювання спектрів поглинання проводили за допомогою двопробеневого спектрофотометра SPECORD 200 (Analytik Jena, Німеччина), а також оптоволоконного мікроспектрометра USB4000 (OceanOptics, США). Залежність інтенсивності люмінесценції від часу (криві загасання люмінесценції) визначалися за допомогою пікосекундного спектрофлуориметра Fluotime 200 (PicoQuant, Німеччина) з використанням пікосекундних лазерних модулів з довжинами хвиль випромінювання 439 і 531 нм. Апаратна функція вимірювального комплексу складала 100 пс. Низькотемпературні дослідження проводилися з використанням азотного кріостату з можливістю контролю температури зразка з точністю 1 °С.

У дисертаційній роботі було досліджено J-агрегати, які утворювались молекулами катіонного ціанінового барвника 1,1'-діетил-2,2'-ціаніну йодид (псевдоізоціанін, ПІС) (Рис. 1а) і аніонного барвника 3,3'-дісульфопропил-5,5'-діхлоротіаціанін натрію (тіаціанін, ТС) (Рис. 1б).

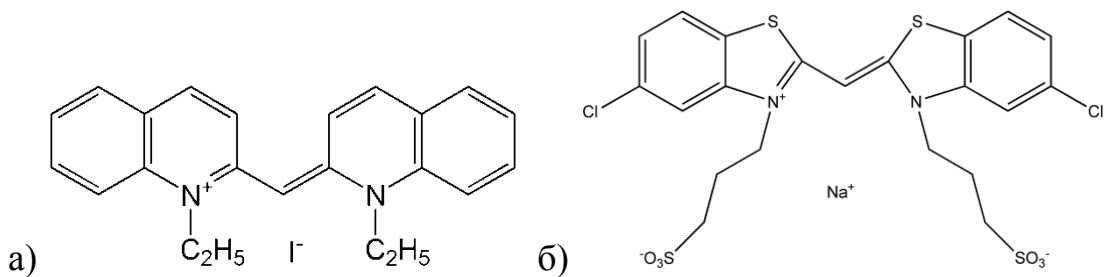


Рис. 1. Структурні формули барвників: а) ПІС; б) ТС.

Агрегація барвників відбувалася у водних розчинах (J-агрегати ТС) і поліелектролітних плівках (J-агрегати ПІС і ТС). При дослідженні впливу металевих наночастинок на оптичні властивості агрегатів та мономерів відстань між ними контролювалася завдяки варіюванню товщини полімерного прошарку. Для цього було застосовано метод пошарової збірки (Layer-by-Layer assembly, L-b-L) з чергуванням шарів катіонного полімеру PDDA (полі(діалілдіметиламонію хлорид)) та аніонного полімеру PSS (полі(4-стиренсульфонат натрію)). Для нанесення поліелектролітних оболонок на наночастинок срібла L-b-L метод було адаптовано для водних розчинів колоїдних частинок.

В якості металевих наночастинок було використано колоїдні розчини наночастинок срібла та золота, які було синтезовано у відділі нанокристалічних

матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України. Наночастинки срібла мали діаметр $50,0 \pm 5,0$ нм і виявляли смугу поглинання плазмонного резонансу з максимумом 435 нм, а наночастинки золота – діаметр $17,0 \pm 3,0$ нм і максимум смуги поглинання плазмонного резонансу 523 нм.

Третій розділ «Підсилення люмінесценції J-агрегатів тіаціаніну за рахунок взаємодії з плазмонним резонансом наночастинок срібла» присвячено дослідженню особливостей екситон-плазмонної взаємодії у композитних системах на основі наночастинок срібла і J-агрегатів та мономерів ТС, що сформовані у водних розчинах та полімерних плівках.

Дослідження впливу металевих наночастинок на люмінесцентні властивості J-агрегатів було розпочато на прикладі комплексу J-агрегати ТС – наночастинки срібла у водному розчині. Максимум плазмонної смуги наночастинок срібла добре співпадає з максимумом смуги поглинання мономерів ТС ($\lambda = 432$ нм у диметилформаміді), а довгохвильовий край плазмонної смуги перетинається з екситонною смугою поглинання (т.зв. J-смугою) J-агрегатів ТС ($\lambda_{\text{макс}} = 461,5$ нм). З літературних даних відомо, що ефективність підсилення люмінесценції люмінофорів металевими наночастинками значною мірою залежить від відстані між ними, яка має лежати у нанометровому діапазоні. Для контролю цієї відстані у водному розчині, наночастинки срібла було покрито поліелектролітними оболонками з різною товщиною за методикою пошарового нанесення плівок, адаптованою для колоїдних розчинів. Для цього на металеве ядро, стабілізоване цитратною оболонкою при синтезі, за рахунок кулонівської взаємодії по чергово наносили полікатионну оболонку PDDA і поліаніонну оболонку PSS (Рис. 2а). Перевага даної методики полягає у тому, що кожен поліелектролітний шар має майже однакову товщину приблизно 1,5 нм, що було підтверджено за даними, одержаними з використанням методів електронної мікроскопії (Рис. 2б).

Було виявлено, що J-агрегати ТС у водних розчинах мають стрижнеподібну структуру з діаметром близько 50 нм і довжиною близько 500-700 нм (Рис. 2в). Оскільки ТС є аніонним барвником, то наночастинки срібла, в якості зовнішньої оболонки яких було використано полікатионну плівку, взаємодіяли з J-агрегатами ТС у водному розчині за рахунок кулонівської взаємодії (Рис. 2в).

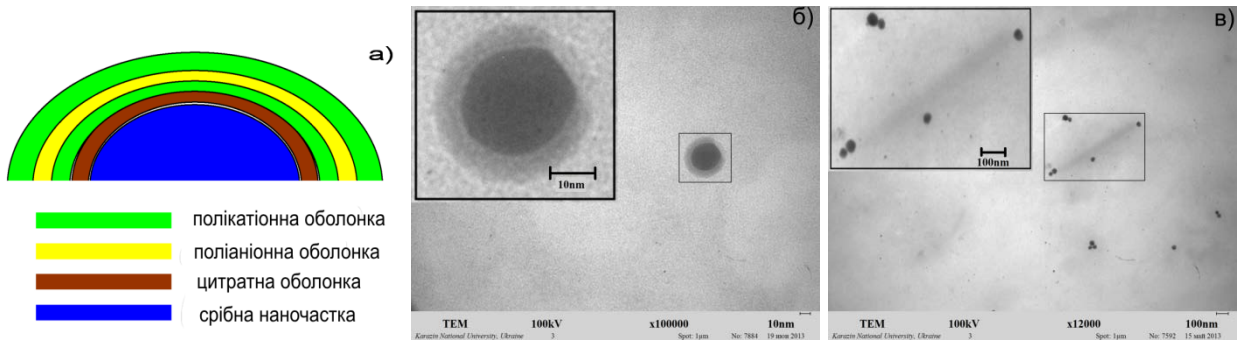


Рис. 2 а) схема пошарового покриття наночастинки срібла поліелектролітними оболонками, б) електронно-мікроскопічне зображення наночастинки срібла з трьома шарами полімерної оболонки, в) зображення взаємодії наночастинок срібла, що покриті поліелектролітними оболонками, з J-агрегатами ТС.

Дослідження впливу товщини полімерної оболонки наночастинок на інтенсивність люмінесценції J-агрегатів ТС виявило, що при взаємодії з наночастинками срібла, що мають одношарову оболонку, майже вся люмінесценція J-агрегатів погашена (Рис. 3а). Зростання товщини полімерної оболонки приводить до поступового зростання інтенсивності люмінесценції. При товщині оболонки 9 шарів (приблизно 16 нм), інтенсивність люмінесценції J-агрегатів, що взаємодіють з наночастинками, у два рази перевищує інтенсивність люмінесценції J-агрегатів за відсутності наночастинок (Рис. 3а). Подальше зростання товщини полімерної оболонки навколо металевих наночастинок приводить до поступового згасання інтенсивності люмінесценції J-агрегатів (Рис. 3а).

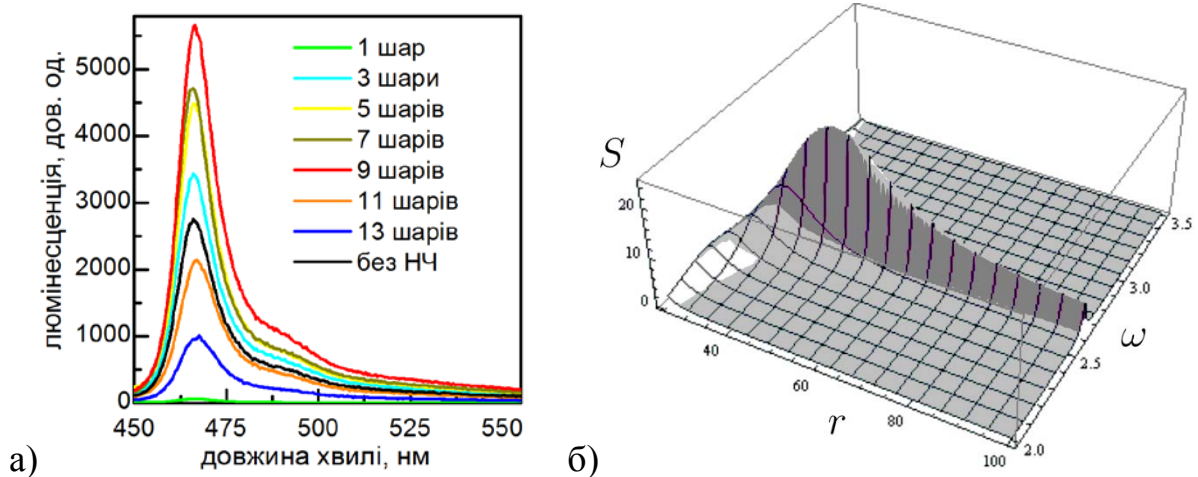


Рис. 3 а) вплив товщини полімерної оболонки навколо наночастинок срібла на спектри люмінесценції J-агрегатів ТС ($\lambda_{36} = 430$ нм); б) теоретична залежність інтенсивності люмінесценції J-агрегатів ТС (S) від відстані до центру наночастинок (r , нм) і частоти максимуму екситонного переходу (ω , eV).

Взаємодія з наночастинками срібла також впливає на J-смугу, яка помітно звужується при оптимальній, з точки зору підсилення люмінесценції, відстані від

наночастинок, що відповідає збільшенню довжини делокалізації екситонів (за оцінками з 4 до 6 мономерів) і вказує на зменшення статичного безладу у J-агрегатах ТС. На жаль, криві загасання люмінесценції агрегатів містять великий внесок мономерів, а час загасання люмінесценції для J-агрегатів ТС менший за 20 пс, що виходить за межі роздільної здатності використаного обладнання, тому вплив екситон-плазмонної взаємодії на криві загасання люмінесценції не вивчався.

У співробітництві з теоретиками було запропоновано теоретичний опис плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС при взаємодії з наночастинок срібла. У обраній моделі J-агрегати описувалися за допомогою дворівневої системи, на яку діє локальне поле поверхневого плазмону. Було показано, що максимальна інтенсивність максимуму смуги люмінесценції J-

агрегатів досягається при їх відстані від наночастинок $r_m^6 \approx r_0^6 \frac{\mu_0^2 d^2 N_p N_J N_c^2}{\hbar^2 \gamma_J \omega_p}$, де r_0 –

радіус наночастинок, μ_0 і d – ефективні дипольні моменти наночастинок і агрегатів, відповідно, N_p і N_J – густина наночастинок і агрегатів, відповідно, N_c – довжина делокалізації екситонів у J-агрегатах, γ_J – швидкість загасання люмінесценції J-агрегатів, ω_p – плазмонна частота. Згідно з передбаченням запропонованої моделі можливе двадцятикратне підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС на відстані між центром наночастинок і J-агрегатів $r \sim 40$ нм (Рис. 3б). Останнє значення добре узгоджується з експериментальними даними (Рис. 3а). Крім того показано, що одним з чинників, що впливають на екситон-плазмонну взаємодію, є довжина делокалізації екситонів. Збільшення довжини делокалізації екситонів приводить до збільшення інтенсивності люмінесценції J-агрегатів при їх взаємодії з наночастинок і зміщення її максимуму в область більших значень r .

В експерименті спостерігалось тільки двократне, а не 20-кратне підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС наночастинок срібла (Рис. 3а). Це може бути пов'язано з: а) малою довжиною делокалізації екситонів в J-агрегатах ТС, б) недостатньою щільністю контакту між металевими наночастинок і J-агрегатами (Рис. 2в), в) неузгодженістю частоти максимумів плазмонного резонансу $\omega_p = 2,84$ еВ і екситонного переходу $\omega_J = 2,64$ еВ.

Для збільшення плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів, їх було сформовано у поліелектролітних плівках, оскільки останні забезпечують більш щільне впакування як металевих наночастинок, так і агрегатів, а значить і більш щільний контакт між ними (Рис. 4а). Оскільки у плівках цис-транс ізомерізація, що відповідає за низький квантовий вихід люмінесценції мономерів у розчинах, гальмується і можна очікувати на підвищений внесок люмінесценції мономерів у загальний спектр люмінесценції, то спочатку було досліджено вплив плазмонного резонансу наночастинок срібла на люмінесцентні характеристики мономерів ТС у полімерній плівці. Як і очікувалося, було виявлено 5-кратне підсилення люмінесценції мономерів на відстані 20 нм від наночастинок срібла. Дані, отримані для стаціонарних спектрів люмінесценції, добре узгоджуються з даними щодо скорочення часу загасання люмінесценції мономерів у присутності наночастинок, отриманих з аналізу кривих загасання люмінесценції.

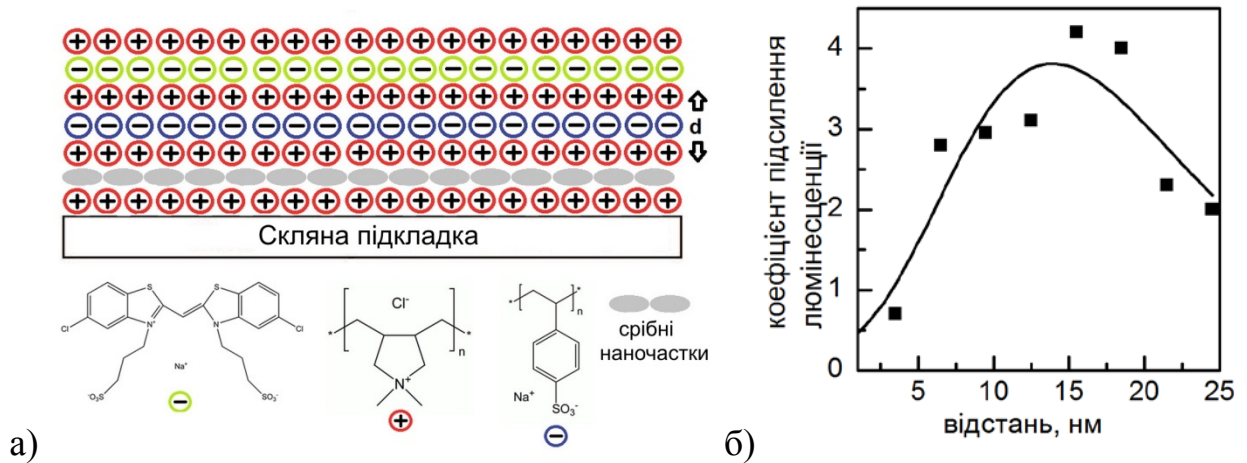


Рис. 4 а) схема формування шаруватих полімерних плівок, що містять шари наночастинок срібла і J-агрегатів ТС; б) залежність підсилення люмінесценції J-агрегатів від відстані до наночастинок.

Було встановлено вплив формування у поліелектролітних плівках на структуру і оптичні властивості J-агрегатів ТС. Виявлено, що структура J-агрегатів суттєво не змінюється, але смуги поглинання і люмінесценції стають набагато ширшими, що пов'язано зі збільшенням статичного безладу у J-агрегатах внаслідок більш жорсткого локального оточення. Це призводить до зменшення довжини делокалізації екситонів.

Було виявлено, що при взаємодії з наночастинок срібла інтенсивність люмінесценції J-агрегатів підсилюється майже у 4 рази на відстані приблизно 16 нм від наночастинок (Рис. 4б). Це у два рази ефективніше, ніж підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС, що спостерігалось у водному розчині. Як і у випадку водного розчину, екситон-плазмонна взаємодія приводить до трансформації спектрів поглинання J-агрегатів ТС: вони зсунуті в довгохвильову область спектра та звужені.

Четвертий розділ «Вплив плазмонного резонансу наночастинок золота на екситонну динаміку у J-агрегатах псевдоізоціаніну, сформованих в полімерних плівках» присвячено дослідженню екситонної динаміки в J-агрегатах ПІС при їх взаємодії з наночастинок золота.

Для подальшого підсилення люмінесценції J-агрегатів при їх взаємодії з металевими наночастинок з метою досягання теоретично визначеного максимуму підсилення було вирішено використати J-агрегати з великою величиною довжини делокалізації екситонів. У якості таких було використано добре відомі J-агрегати ПІС, які проявляють у водних розчинах дуже вузькі спектральні смуги, при цьому довжина делокалізації екситонів в них складає декілька десятків мономерів. Оскільки максимум J-смуги для J-агрегатів ПІС знаходиться на $\lambda_J = 574$ нм, то для підсилення їх люмінесценції було використано наночастинок золота с максимумом плазмонного резонансу $\lambda_{Au} = 530$ нм.

При формуванні J-агрегатів ПІС в поліелектролітних плівках спостерігається значна трансформація їх спектральних характеристик у порівнянні з водним розчином: J-смуга уширюється з $\Delta\nu^{розч} = 180$ см^{-1} до $\Delta\nu^{пл} = 330$ см^{-1} (Рис. 5а), час

загасання люмінесценції скорочується з $\tau^{\text{розч}} \sim 1,4$ нс до $\tau^{\text{пл}} \sim 40$ пс, а квантовий вихід люмінесценції зменшується з $\eta^{\text{розч}} \sim 0,38$ до $\eta^{\text{пл}} \sim 0,005$. Такі спектральні зміни супроводжуються зміною структури J-агрегатів РІС: якщо у водному розчині і деяких полімерних плівках вони мають ниткоподібну структуру з діаметром від одиниць до десятків нанометрів і довжиною до сотень мікрон, то у поліелектролітній плівці виявлено острівцевоподібні структури шириною ~ 50 нм, довжиною ~ 100 нм і висотою ~ 4 нм (Рис. 5б).

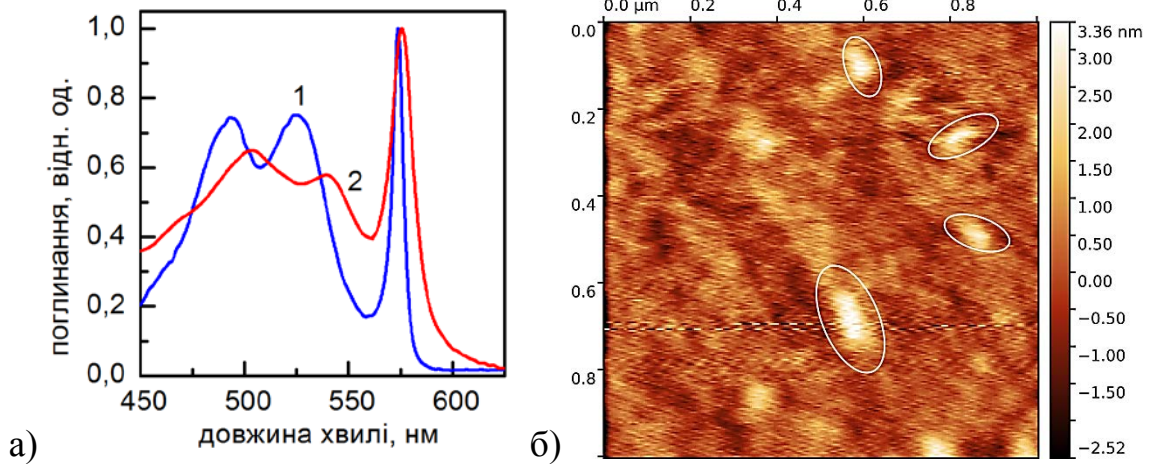


Рис. 5 а) трансформація спектрів поглинання J-агрегатів РІС при переході від водного розчину (крива 1) до поліелектролітної плівки (крива 2); б) атомно-силове зображення структури J-агрегатів РІС у поліелектролітній плівці.

Для підвищення квантового виходу люмінесценції J-агрегатів РІС було вивчено ефект плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів при взаємодії з наночастинками золота (Рис. 6а). Було виявлено максимальне восьмиразове підсилення люмінесценції на відстані 16 нм від наночастинок (Рис. 6а).

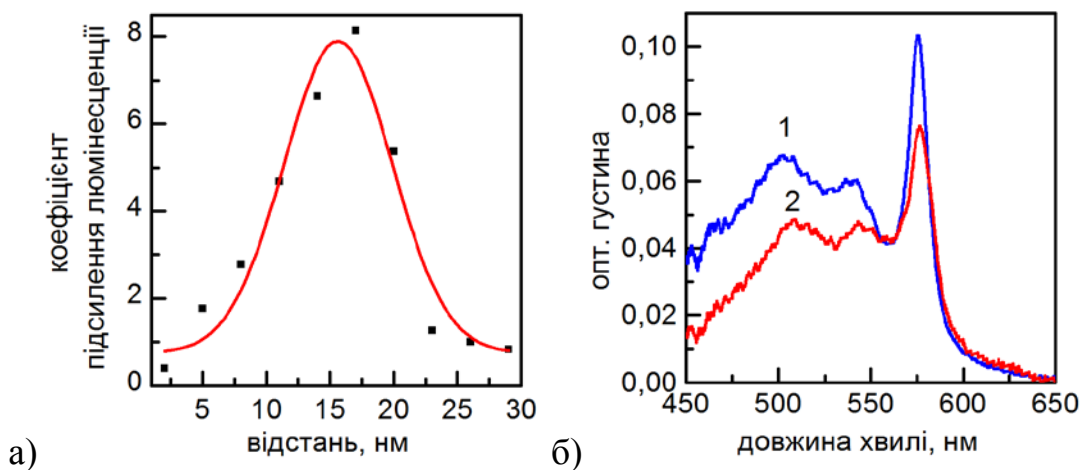


Рис. 6 а) залежність підсилення люмінесценції J-агрегатів РІС від відстані до наночастинок золота; б) спектри поглинання J-агрегатів РІС за відсутності наночастинок (крива 1) і за присутності наночастинок (крива 2) на відстані 16 нм.

Таким чином, за рахунок використання J-агрегатів з більшою довжиною делокалізації екситонів, вдалося досягти майже 50% значення коефіцієнту підсилення люмінесценції, передбаченого теорією. Слід відзначити, що на відміну від J-агрегатів ТС, при взаємодії з наночастинками золота J-смуга J-агрегатів PIS уширюється і стає меншою за інтенсивністю (Рис. 6б). Також було виявлено зростання часу загасання люмінесценції J-агрегатів у присутності наночастинок до $\tau^{\text{НЧ}} \sim 100$ пс, хоча для мономерів барвників зазвичай спостерігається скорочення часу загасання люмінесценції внаслідок взаємодії з металевими наночастинками.

Отримані дані вимагали подальшого вивчення, тому було проведено вимірювання спектральних властивостей J-агрегатів PIS у поліелектролітних плівках при температурі $T = 77$ К. Було виявлено, що при поступовому зниженні температури плівок у спектрі люмінесценції J-агрегатів з'являється широка безструктурна смуга, зсунута у довгохвильову область спектру ($\lambda_{\text{макс}} = 618$ нм) у порівнянні з резонансною смугою люмінесценції ($\lambda_{\text{макс}} = 574$ нм), яка притаманна J-агрегатам PIS (Рис. 7а). Аналіз кривих загасання люмінесценції показав, що нова смуга має більш тривалий час загасання люмінесценції $\tau_{\text{сер}}^{\text{нова}} \sim 260$ пс у порівнянні з часом загасання люмінесценції резонансної смуги $\tau_{\text{сер}}^{\text{рез}} \sim 70$ пс (Рис. 7б).

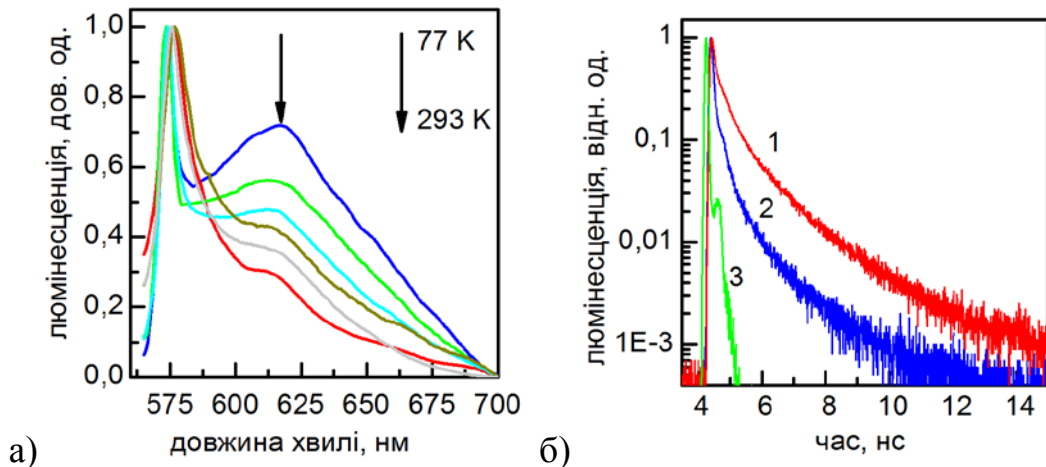


Рис. 7 а) залежність спектру люмінесценції J-агрегатів PIS ($\lambda_{36} = 530$ нм), сформованих у поліелектролітних плівках, від температури; б) залежність інтенсивності люмінесценції від часу при $T = 77$ К в залежності від довжини хвилі реєстрації: 1 – $\lambda_{\text{реєстр}} = 630$ нм, 2 – $\lambda_{\text{реєстр}} = 580$ нм; крива 3 – апаратна функція.

Для J-агрегатів амфіфільного аналога псевдоізоціаніну amphi-PIS відомо, що низький квантовий вихід їх люмінесценції пов'язаний з автолокалізацією екситонів внаслідок сильної екситон-фононної взаємодії g . Причому, при низькій температурі в спектрі люмінесценції J-агрегатів amphi-PIS також з'являється широка довгохвильова смуга, що має більший час загасання люмінесценції у порівнянні з вузькою резонансною смугою люмінесценції. Таким чином, можна припустити, що спектральні властивості J-агрегатів PIS, сформованих у поліелектролітних плівках, при низьких температурах зумовлені впливом процесу автолокалізації екситонів.

Оскільки відомо, що автолокалізація екситонів у дво- і тривимірних системах є пороговим явищем, що залежить від величини екситон-фононної взаємодії g , то її

було визначено з використанням відомого правила Урбаха за аналізом температурної залежності низькоенергетичних країв екситонної смуги (Рис. 8). Було встановлено, що в даному випадку $g \sim 1,95$, тобто набагато більша за критичне значення величини екситон-фононої взаємодії $g_{кр} = 1$, вище якого має відбуватися автолокалізація екситонів. Таким чином, можна зробити висновок про те, що при формуванні у поліелектролітних плівках J-агрегатів PIS у них відбувається автолокалізація екситонів за бар'єрним механізмом, при якому енергетичні стани вільних і автолокалізованих екситонів розділені бар'єром автолокалізації і проявляються у вигляді двох відокремлених смуг люмінесценції. Незважаючи на те, що при зростанні температури смуга люмінесценції автолокалізованих екситонів зникає, це не означає, що при кімнатних температурах автолокалізація екситонів припиняється, а лише вказує на безвипромінювальну релаксацію автолокалізованих станів.

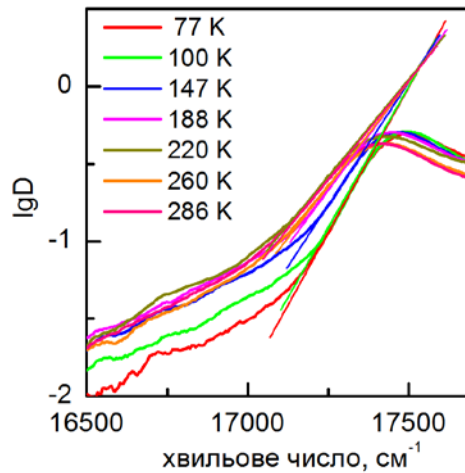


Рис. 8 Низькоенергетичні краї J-смуги J-агрегатів PIS, сформованих у поліелектролітних плівках, при різних температурах і їх апроксимація згідно з правилом Урбаха.

Було показано, що саме автолокалізація екситонів призводить до низького квантового виходу люмінесценції J-агрегатів PIS, сформованих у поліелектролітних плівках. Було розраховані енергетичні параметри автолокалізованих станів і запропонована модель автолокалізації екситонів у J-агрегатах PIS, згідно з якою внаслідок автолокалізації утворюються ексимери, що і обумовлює появу широкої довгохвильової смуги світіння.

Було вивчено вплив плазмонного резонансу наночастинок золота на світіння, як вільних, так і автолокалізованих екситонів (Рис. 9). З літературних даних відомо, що острівцеві плівки срібла підсилювали смугу люмінесценції не тільки мономерів, але і ексимерів пірену. Але у нашому експерименті при взаємодії з наночастинками золота спостерігається підсилення світіння тільки вільних екситонів у J-агрегатах PIS, в той час як світіння автолокалізованих екситонів навіть дещо погашене (Рис. 9). Останній ефект пов'язаний зі зменшенням величини екситон-фононої взаємодії, яке виявлено за присутності металевих наночастинок ($g^{HЧ} \sim 1,55$), але причини такого зменшення досі не з'ясовані. Можна завбачити, що селективне підсилення

тільки люмінесценції вільних екситонів пов'язано з неузгодженістю плазмонної частоти з частотою світіння автолокалізованих екситонів, але це потребує подальшого поглибленого аналізу і дослідження.

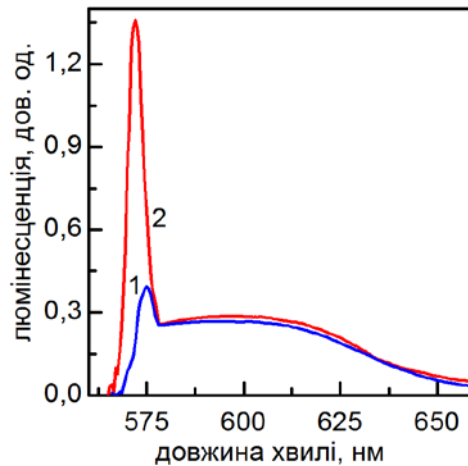


Рис. 9 Спектри люмінесценції J-агрегатів РІС ($\lambda_{36} = 530$ нм) при $T = 77$ К за відсутності наночастинок (крива 1) і за присутності наночастинок (крива 2) на відстані 16 нм.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі була вирішена поставлена наукова задача та встановлено вплив плазмонного резонансу наночастинок срібла та золота на люмінесцентні властивості J-агрегатів тіаціанінового та псевдоізоціанінового барвників, що сформовані у водних розчинах і полімерних плівках.

Основні наукові та практичні результати є такими:

1. Вперше експериментально виявлено підсилення люмінесценції J-агрегатів тіаціанінового та псевдоізоціанінового барвників при їх взаємодії з плазмонними резонансами наночастинок срібла та золота.
2. Розроблено нові композитні матеріали на основі J-агрегатів ТС і РІС і наночастинок срібла і золота, відповідно, з контрольованою товщиною прошарку між ними.
3. Запропоновано теоретичний опис плазмон-екситонної взаємодії в створених системах. Встановлено основні чинники, що впливають на ефективність плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів ціанінових барвників. Показано, що за оптимальних умов взаємодії J-агрегатів і металевих наночастинок можна очікувати на 20-кратне підсилення люмінесценції J-агрегатів.
4. Встановлено, що плазмонні резонанси наночастинок срібла та золота можуть впливати на довжину делокалізації екситонів у J-агрегатах ТС і РІС, причому вона може як збільшуватися, так і зменшуватися.
5. Досягнуто 8-кратне підсилення люмінесценції J-агрегатів псевдоізоціаніну, сформованих в полімерних плівках методом пошарової збірки, при взаємодії з наночастинок золота.

6. Вперше для J-агрегатів псевдоізоціаніну виявлено світіння автолокалізованих екситонів при температурі $T = 77$ К. Показано, що автолокалізація екситонів є головною причиною низького квантового виходу люмінесценції J-агрегатів в полімерних плівках.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.

1. Plasmon controlled exciton fluorescence of molecular aggregates / A.V. Sorokin, A.A. Zabolotskii, **N.V. Pereverzev**, S.L. Yefimova, Yu.V. Malyukin, and A. I. Plekhanov // J. Phys. Chem. C. – 2014. – v. 118. – P. 7599-7605.
2. Metal enhanced fluorescence of thiacyanine dye in layered polymer films / **N.V. Pereverzev**, I.A. Borovoy, O.O. Sedyh, S.L. Yefimova, A.V. Sorokin // Func. Mater. – 2014. – v. 21, № 4. – P. 409-413.
3. Metal-enhanced fluorescence of pseudoisocyanine J-aggregates formed in Layer-by-layer assembled films / A.V. Sorokin, A.A. Zabolotskii, **N.V. Pereverzev**, I.I. Besspalova, S.L. Yefimova, Yu.V. Malyukin, A.I. Plekhanov // J. Phys. Chem. C. – 2015. – v. 119. – P. 2743-2751.
4. Plasmon enhancement of thiacyanine J-aggregates luminescence in polymer films / A.V. Sorokin, **N.V. Pereverzev**, V.M. Liakh, I.A. Borovoy, S.L. Yefimova // Func. Mater. – 2015. – v. 22, № 3. – P. 316-321.
5. Evidence of exciton self-trapping in pseudoisocyanine J-aggregates formed in layered polymer films / A.V. Sorokin, **N.V. Pereverzev**, I.I. Grankina, S.L. Yefimova, Yu.V. Malyukin // J. Phys. Chem. C. – 2015. – v. 119, № 49. – P. 27865–27873.
6. Control of luminescent characteristics of molecular aggregates by exciton-plasmon interaction / **N.V. Pereverzev**, Yu.V. Malyukin, A.V. Sorokin // Book of abstracts of IV International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2013». – Kharkiv (Ukraine). – 2013. – P. 65.
7. J-aggregates luminescence control via interaction with silver nanoparticles / **N.V. Pereverzev**, A.V. Sorokin, Yu.V. Malyukin // Book of Abstracts of XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals». – Beregove (Crimea, Ukraine). – 2013. – P. 211.
8. Exciton-plasmon interaction in J-aggregate-based nanocomposites / **N.V. Pereverzev**, A.V. Sorokin, A.A. Zabolotskii, A.I. Plekhanov, Yu.V. Malyukin // Book of Abstracts of 3rd International Scientific-Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter (LUMCOS-2013)». – Kharkiv (Ukraine). – 2013. – P. 40-41.
9. Возрастание интенсивности люминесценции J-агрегатов в присутствии наночастиц серебра / **Н.В. Переверзев**, А.В. Сорокин, Ю.В. Малюкин // Тезисы докладов IV международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013)». – Киев (Украина). – 2013. – С. 469.
10. Автолокализация экситонов в J-агрегатах псевдоизоцианина, сформированных в тонких полимерных пленках / А.В. Сорокин, **Н.В. Переверзев**, С.Л. Ефимова, Ю.В. Малюкин // Матеріали XI Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах». – Харків (Україна). – 2013. – С. 69.
11. Luminescence enhancement of J-aggregates in the presence of gold nanoparticles /

- N.V. Pereverzev**, O.O. Rudas, A.V. Sorokin, Yu.V. Malyukin // V International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2014». – Kharkiv (Ukraine). – 2014. – P. 97.
12. Exciton-plasmon interaction in polymer films of the hybrid complex / V.M. Liakh, N.V. Pereverzev, A.V. Sorokin, Yu.V. Malyukin // Book of abstracts of VI International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2015». – Kharkiv (Ukraine). – 2015. – P. 62.
13. Exciton self-trapping in molecular aggregates formed in layered polymer films / **N.V. Pereverzev**, A.V. Sorokin, S.L. Yefimova, Yu.V. Malyukin // Book of Abstracts of XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals». – Chynadiyovo (Zakarpattia, Ukraine). – 2015. – P. 33.
14. Origin of low-temperature red emission band in pseudoisocyanine J-aggregates formed in layered polymer film / **N.V. Pereverzev**, A.V. Sorokin, Yu.V. Malyukin // Book of Abstracts of IV International Scientific-Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter (LUMCOS – 2015)». – Kharkiv (Ukraine). – 2015. – P. 17-18.
15. Plasmon-enhanced fluorescence of molecular aggregates / A. Sorokin, **N. Pereverzev**, S. Yefimova, Yu. Malyukin // Book of abstracts of Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. – Kyiv (Ukraine). – 2015. – P. 177.

АНОТАЦІЯ

Переверзев М.В. Плазмонне підсилення люмінесценції J-агрегатів тіаціанінового та псевдоізоціанінового барвників наночастинками срібла та золота. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2016.

У дисертаційній роботі досліджено вплив плазмонного резонансу металевих наночастинок на люмінесцентні властивості J-агрегатів ціанінових барвників. Досягнуто двократне підсилення люмінесценції J-агрегатів тіаціаніну (ТС) у водному розчині на відстані 16 нм від наночастинок срібла, що покриті полімерними оболонками з контрольованою товщиною. Запропоновано теоретичний опис екситон-плазмонної взаємодії у створеній системі, який передбачає 20-кратне підсилення люмінесценції при оптимальних умовах. Встановлено, що на ефективність плазмонного підсилення люмінесценції впливають щільність контакту між агрегатами і наночастинками, узгодженість частот плазмонної і екситонної смуг і довжина делокалізації екситонів. Показано, що при формуванні J-агрегатів ТС і наночастинок срібла у поліелектролітних шаруватих плівках можна досягти 4-кратного підсилення люмінесценції J-агрегатів. При взаємодії J-агрегатів псевдоізоціаніну (ПІС) з наночастинками золота у плівках досягнуто 8-кратного підсилення люмінесценції завдяки більшій довжині делокалізації екситонів у даних агрегатах. Встановлено, що низький квантовий вихід люмінесценції J-агрегатів ПІС при їх формуванні у поліелектролітних плівках пов'язаний з процесом автолокалізації екситонів внаслідок сильної екситон-фононної взаємодії.

Ключові слова: люмінесценція, екситон, плазмон, J-агрегат, металева наночастинка, ціанін, полімерна плівка.

АННОТАЦІЯ

Переверзев Н.В. Плазмонное усиление люминесценции J-агрегатов тиацианинового и псевдоизоцианинового красителей наночастицами серебра и золота. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика, лазерная физика. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2016.

В данной диссертационной работе впервые было изучено влияние плазмонного резонанса наночастиц серебра и золота на люминесцентные свойства J-агрегатов тиацианинового и псевдоизоцианинового красителей, соответственно. Было обнаружено, что при взаимодействии наночастиц серебра, окруженных полиэлектролитными оболочками с контролируемой толщиной, с J-агрегатами тиацианина (ТС) интенсивность люминесценции последних изменяется в зависимости от толщины полимерных оболочек. При минимальной толщине оболочке люминесценция J-агрегатов практически полностью тушится. Увеличение толщины полимерной оболочки приводит сначала к росту интенсивности люминесценции до некоторого максимума, а потом – к постепенному ее тушению. Максимум интенсивности люминесценции J-агрегатов ТС наблюдается на расстоянии примерно 16 нм между наночастицами и агрегатами и соответствует 2-кратному усилению люминесценции.

В сотрудничестве с теоретиками было предложено теоретическое описание усиления люминесценции J-агрегатов ТС при взаимодействии с наночастицами серебра. В основе данного описания лежит модель двухуровневой системы в локальном поле плазмона. Данная модель показала, что максимальное усиление люминесценции J-агрегатов ТС можно ожидать на расстоянии примерно 40 нм от центра наночастиц серебра, что соответствует экспериментальным результатам. Было показано, что на коэффициент усиления люминесценции влияют плотность контакта между агрегатами и наночастицами, длина делокализации экситонов и согласование частот плазмонного резонанса и экситонного перехода.

С целью повышения плотности контакта J-агрегаты ТС были сформированы в слоистой полиэлектролитной пленке PDDA-PSS, при этом слой наночастиц и слой J-агрегатов были разделены полимерной прослойкой с контролируемой толщиной. В полимерных пленках было установлено 4-кратное усиление люминесценции J-агрегатов ТС.

С целью дальнейшего повышения коэффициента усиления люминесценции были выбраны J-агрегаты псевдоизоцианина (PIC), длина делокализации экситонов которых в водном растворе составляет несколько десятков мономеров. Для взаимодействия с J-агрегатами PIC были использованы наночастицы золота. При формировании J-агрегатов PIC в полиэлектролитной пленки было выявлено изменение структуры J-агрегатов с одномерной нитеобразной на двумерную островковоподобную. Изменение структуры приводит к изменению спектральных характеристик J-агрегатов: J-полоса значительно уширяется, время затухания люминесценции сокращается, а квантовый выход люминесценции падает.

Взаимодействие с наночастицами золота, расположенными на расстоянии примерно 16 нм, позволяет в 8 раз увеличить интенсивность люминесценции J-агрегатов PIC. Усиление люминесценции сопровождается увеличением времени затухания люминесценции и уширением J-полосы, что противоречит предыдущим наблюдениям для J-агрегатов TC.

Было показано, что на экситонную динамику в J-агрегатах PIC в пленках оказывает значительное влияние сильное экситон-фононное взаимодействие. Оно приводит к автолокализации экситонов в J-агрегатах PIC, которая при температурах порядка $T = 77$ К проявляется в виде дополнительной широкой полосы свечения автолокализованных экситонов, смещенной в длинноволновую область относительно типичной для J-агрегатов резонансной полосы свечения свободных экситонов.

Было обнаружено, что взаимодействие с наночастицами золота приводит к увеличению интенсивности люминесценции только свободных экситонов, в то время как интенсивность полосы люминесценции автолокализованных экситонов даже несколько уменьшается. Было предположено, что такое селективное усиление люминесценции связано с несогласованностью частот плазмонного резонанса и свечения автолокализованных экситонов.

Ключевые слова: люминесценция, экситон, плазмон, J-агрегат, металлическая наночастица, цианин, полимерная пленка.

ABSTRACT

Pereverzev N.V. Plasmon enhancement of luminescence of J-aggregates of thiocyanine and pseudoisocyanine dyes by silver and gold nanoparticles. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of Sciences in Physics and Mathematics by specialty 01.04.05 – Optics and Laser Physics. V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2016.

The thesis is devoted to studying the influence of a metal nanoparticle plasmon resonance on the luminescence properties of cyanine dye J-aggregates. It has been achieved 2-fold enhancement of thiocyanine (TC) J-aggregates luminescence in a water solution on 16 nm distance from silver nanoparticles. It has been proposed a theoretical description of exciton-plasmon interaction in the created system. It predicts 20-fold luminescence enhancement at optimal conditions. It has been found that efficiency of the plasmon enhancement of luminescence is affected by the density of contact between aggregates and nanoparticles, the frequency match of the plasmon and exciton bands and the exciton delocalization length. It has been shown that by the formation of TC J-aggregates and silver nanoparticles in polyelectrolyte layered films, 4-fold enhancement of the J-aggregates luminescence could be obtained. The 8-fold luminescence enhancement has been achieved for pseudoisocyanine (PIC) J-aggregates interacting with gold nanoparticles due to the larger exciton delocalization length in these aggregates. It has been found that the low luminescence quantum yield of PIC J-aggregates formed on polyelectrolyte films is caused by the exciton self-trapping processes due to strong exciton-phonon interaction.

Keywords: luminescence, exciton, plasmon, J-aggregate, metal nanoparticle, cyanine, polymer film.