

Original article





In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-02>

UDC 535.37, 535.373.2; 667.287–022.532

PACS numbers: 33.50.j; 68.55.am; 71.35.Aa; 73.20.Mf; 78.20.-e; 78.47.Cd; 78.67.-n

ОСОБЛИВОСТІ ПЛАЗМОННОГО ПІДСИЛЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОЛЕКУЛЯРНИХ АГРЕГАТИВ ЦІАΝІНОВИХ БАРВНИКІВ

О.В. Сорокін , І.І. Гранкіна , І.І. Беспалова , С.Л. Єфімова 

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр. Науки, 60, 61072 Харків, Україна

E-mail: sorokin@isma.kharkov.ua

Надійшла до редакції 10 жовтня 2023 р. Переглянуто 21 листопада 2023 р.

Прийнято до друку 25 листопада 2023 р.

У статті розглянуто вплив плазмонного резонансу золотих наночастинок на люмінесцентні властивості молекулярних агрегатів (J-агрегатів) двох ціанінових барвників, а саме PIC і TDVC. Навіть у шаруватих полімерних плівках J-агрегати обох ціанінових барвників демонструють відносно вузькі екситонні смуги (J-смуги). Помітна відмінність між J-агрегатами PIC і TDVC полягає в наявності додаткової екситонної смуги з синім зміщенням (H-смуга) у спектрах J-агрегатів PIC. Наші результати демонструють, що підсилення люмінесценції J-агрегатів в результаті взаємодії екситон-плазмон відбувається схожим чином для обох типів агрегатів. Зокрема, найбільш значне посилення спостерігається, коли відстань між J-агрегатами та наночастинами становить 15–20 нм. Крім того, незважаючи на більш широкі J-смуги, взаємодія з плазмонами на оптимальних відстанях приводить до збільшення довжин когерентності екситонів для обох J-агрегатів. Крім того, взаємодія з плазмонами на оптимальних відстанях приводить до збільшення часу життя екситонів, явище, що суперечить типовим проявам ефекту підсилення плазмонами люмінесценції для локалізованих електронних збуджень. Ми пояснюємо таку протилежну поведінку пригніченням процесу автолокалізації екситонів через зростання їх довжини когерентності. Незважаючи на подібність екситонних властивостей J-агрегатів, ефекти екситон-плазмонної взаємодії більш виражені для J-агрегатів PIC, ніж для J-агрегатів TDVC. Ми припускаємо, що основний фактор, який сприяє спостережуваним розбіжностям, полягає в різній структурі екситонних смуг для J-агрегатів і, таким чином, різному ступені перекриття їхніх смуг поглинання зі смугою плазмонного резонансу наночастинок золота. Слід зазначити, що вплив екситонної структури на реалізацію екситон-плазмонної взаємодії для J-агрегатів, наскільки нам відомо, з'ясовано вперше.

Ключові слова: люмінесценція, екситон, плазмон, ціанінові барвники, молекулярні агрегати, металеві наночастинок, полімерні плівки.

Як цитувати: О.В. Сорокін, І.І. Гранкіна, І.І. Беспалова, С.Л. Єфімова. Особливості плазмонного підсилення люмінесценції молекулярних агрегатів ціанінових барвників. Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». Вип. 39, 2023, 26–39. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-02>

In cites: O.V. Sorokin, I.I. Grankina, I.I. Bepalova, S.L. Yefimova. Features of plasmonic enhancement of luminescence of molecular aggregates of cyanine dyes. Journal of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Physics. Iss. 39, 2023, 26–39. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-02> (in Ukrainian).

ВСТУП

J-агрегати ціанінових барвників є супрамолекулярними високо-впорядкованими комплексами, які виявляють низку унікальних спектральних властивостей: вузькі смуги поглинання, майже резонансна люмінесценція, висока сила осцилятора, гігантська сприйнятливність третього порядку, ефективна резонансна міграція енергії тощо [1–5]. Специфіка оптичних властивостей J-агрегатів визначається делокалізованими вздовж молекулярних ланцюгів електронними збудженнями та утворенням молекулярних (френкелівських) екситонів завдяки трансляційній симетрії та сильній диполь-дипольній взаємодії між молекулами [1–5]. Однією з характерних особливостей J-агрегатів є вузька екситонна смуга, зсунута до червоної області спектру відносно смуги мономерів, яка називається J-смугою. Ширина J-смуги визначається довжиною когерентності (або делокалізації) екситонів, яка є основним із параметрів, що зумовлюють екситонні властивості J-агрегатів [1–8].

J-агрегати є низковимірними молекулярними кристалами, утворених ціанінами, порфіринами, мероціанінами, периленами та іншими барвниками [1–5]. Проте екситонні властивості J-агрегатів часто відрізняються від властивостей типових молекулярних кристалів [6]. Перш за все, це пов'язано з одновимірною та двовимірною геометрією J-агрегатів, тоді як молекулярні кристали зазвичай демонструють тривимірне впорядкування [6]. Іншою особливістю є сильний вплив середовища, у якому утворені J-агрегати, на ступінь впорядкування молекул у них, що призводить до локалізації екситонів, яка відіграє дуже важливу роль в оптичній динаміці агрегатів [6]. Така сильна залежність фотофізичних властивостей J-агрегатів від неупорядкованості та структури нещодавно надихнула на розробку нового класу метаматеріалів, які є мікрохвильовими аналогами молекулярних агрегатів [9].

Унікальні спектральні властивості роблять J-агрегати чудовими кандидатами для створення нових фотонних матеріалів, особливо у формі тонких плівок, зокрема полімерних плівок [10–17]. Справді, у той час як у розчинах J-агрегати часто мають низьку фотостабільність, у полімерних плівках їх стабільність стає набагато вищою [8]. Однак, утворення J-агрегатів у полімерних плівках також виявляє деякі недоліки, такі як низький квантовий вихід люмінесценції утворених J-агрегатів [8]. Однією з можливих причин є автолокалізація екситонів у більш жорсткому середовищі [8, 18–20]. Автолокалізація екситонів виникає, коли екситони локалізуються в самоіндукованій потенціальній ямі, викликаній великим викривленням ґратки за умови сильного

екситон-фононного зв'язку [21].

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 [22–29]. Дійсно, зв'язок світлових хвиль із коливаннями вільних електронів у металах призводить до появи поверхневих плазмонних поляритонів (ППП) у металевих наноструктурах [22–29]. Як наслідок, густина електромагнітного поля поблизу таких наноструктур є значно більшою (до трьох порядків) порівняно з полем падаючої електромагнітної хвилі. Але, через експоненційне загасання, поле ППП 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 [22–29]. Залежно від взаємодії ППП і випромінювача, можна виділити два основних режими зв'язку: сильний і слабкий [22–29]. У режим сильного зв'язку, періодична передача енергії (так звані осциляції Рабі) відбувається між ППП і квантовим випромінювачем, що приводить до утворення гібридних станів, які є поляритонами, що мають дві гілки (верхній і нижній поляритони) у кривій дисперсії, розділені енергією розщеплення Рабі [22–29]. У режимі слабого зв'язку когерентний обмін енергією між ППП і випромінювачем загасає через дефазування окремих осциляторів [28, 29]. У цьому режимі взаємодія екситон-плазмон може бути пов'язана з підсиленням спонтанного випромінювання за ефектом Перселла [28–30]. Ефект Перселла – це збільшення швидкості спонтанного випромінювання для дворівневої системи, з'єднаної з одномодовим резонатором у межах слабого зв'язку [31].

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 [32–40]. Часто відповідні гібридні екситон-плазмон-поляритонні моди, що утворюються при сильній взаємодії J-агрегату з металевими наноструктурами, називаються плекситонами [36–40]. 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 [41–46]. Зокрема, для J-агрегатів псевдоізоціаніну (PIC) у шаруватих полімерних плівках було досягнуто підсилення люмінесценції у 8 разів на відстані 16 нм між золотими наночастинками (ЗНЧ) і J-агрегатами [43]. Також, було показано залежність ефективності підсилювання люмінесценції

J-агрегатів від спектральної відстані між J-смугою та смугою плазмонного резонансу, а також довжини когерентності екситонів [43]. Крім того, було встановлено вплив екситон-плазмонної взаємодії на ступінь статичного безладу у J-агрегатах PIC та ефективність автолокалізації екситонів [44]. На відміну від J-агрегатів PIC, для J-агрегатів іншого ціанінового барвнику TDVC попередні експерименти показали значно меншу ефективність підсилення люмінесценції золотими наночастинками, незважаючи на те, що екситонні властивості даних агрегатів дуже схожі [45]. Тому метою даної роботи було вивчити підсилення люмінесценції J-агрегатів PIC і TDVC золотими наночастинками в однакових умовах і встановити причини різної ефективності такого підсилення.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Барвник 1,1'-діетил-2,2'-ціаніну йодид (PIC, псевдоізоціанін, Рис. 1а), катіонний поліелектроліт полі(діалілдиметиламонію хлорид) (PDDA, середня молярна маса $M_w < 100000$ г/моль, Рис. 1в), аніонний поліелектроліт полі(4-стиренсульфонат натрію) (PSS, середня молярна маса $M_w \sim 70000$ г/моль, Рис. 1г), тетрахлорзолотиста кислота (HAuCl_4 , розчин 30 мас.% у HCl) і тринатрій цитрат дигідрат ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) були придбані у Sigma Aldrich (США). Барвник 1,1'-дисульфобутіл-3,3'-діетил-5,5', 6,6'-тетра-хлоробензімідазолікарбоціанін натрію (TDVC, Рис. 1б) був придбаний у Few Chemicals GmbH (Німеччина).

J-агрегати PIC готували шляхом розчинення барвника ($C = 5 \times 10^{-4}$ моль/л) у водному розчині NaCl ($C = 0.2$ моль/л) при помірному нагріванні (< 80 °C). Потім розчин повільно охолоджували до кімнатної температури. J-агрегати TDVC готували шляхом розчинення барвника ($C = 10^{-3}$ моль/л) у воді. Наночастинки золота були синтезовані з використанням відомого методу Туркевича водного відновлення солі золота тринатрій цитратом [43]. 30 мл водного розчину HAuCl_4 ($C = 5 \times 10^{-4}$ моль/л) кип'ятили на гарячій плиті, потім додавали 3 мл водного розчину тринатрій цитрату ($C = 38.8 \times 10^{-3}$ моль/л) при одночасному перемішуванні до тих пір, поки розчин не стане яскраво-червоним. Потім його охолоджували до кімнатної температури.

Для виготовлення полімерних плівок, що містять J-агрегати PIC та золоті наночастинки, використовували метод пошарового нанесення (LbL) розпиленням [47]. Для цього використовували комерційно доступний аерограф 80-897 (MioI, Китай). Скляну пластину підкладки попередньо очищали гарячою (95 °C) розчином піранья ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2:1$), яка надає поверхні скла негативний заряд. Потім на

підкладку розпилювали водний розчин полікатиону PDDA (2 мас.%) для отримання позитивно зарядженого шару. Наступний шар утворювався розпиленням водного розчину золотих наночастинок, стабілізованих цитрат-аніонами, які мають негативний заряд [43]. Шар PDDA був нанесений на шар наночастинок з послідовним осадженням негативно зарядженого полімерного шару з водного розчину поліаніону PSS (2 мас.%). Оскільки барвник PIC є катіонним (Рис. 1а), шар J-агрегатів наносили на шар PSS або безпосередньо на шар, що містить наночастинки. Щоб контролювати відстань між наночастинками і J-агрегатами PIC, шари PDDA і PSS чергувалися. Шар J-агрегатів був покритий PSS для забезпечення ізоляції від навколишнього повітря. Осадження кожного шару супроводжувалося промиванням розпиленою дистильованою водою.

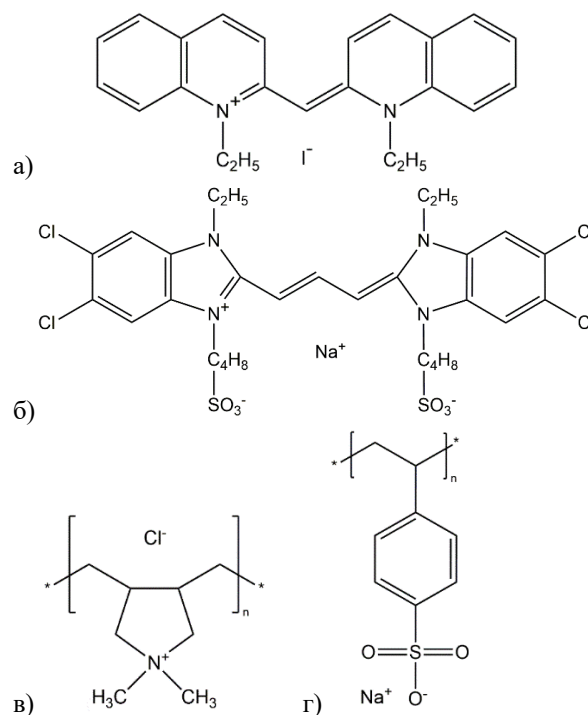


Рис. 1. Структурні формули ціанінових барвників та поліелектролітів: а) PIC, б) TDVC, в) PDDA, г) PSS.

Fig. 1. Structural formula of cyanine dyes and polyelectrolytes: a) PIC, b) TDVC, c) PDDA, d) PSS.

Для виготовлення полімерних плівок, що містять J-агрегати TDVC та золоті наночастинки, використовували метод пошарового нанесення (LbL) із зануренням у розчин, що перемішується [48]. Відмінністю від попереднього методу було занурення підкладок 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. Шари

наночастинок та J-агрегатів аніонного барвника TDBC (Рис. 16) наносилися на відповідні шари PDDA методом наливу невеликої кількості розчину і утримання протягом 30 хвилин для запобігання агломерації у висхідному розчині. На відміну від J-агрегатів PIC, J-агрегати TDBC не можна наносити безпосередньо на шар золотих наночастинок, а треба відокремити як мінімум шаром PDDA. Щоб контролювати відстань між наночастинами і J-агрегатами, шари PDDA і PSS чергувалися. Шар J-агрегатів TDBC був покритий PDDA для забезпечення ізоляції від навколишнього повітря.

Спектри люмінесценції полімерних плівок і водних розчинів отримували з використанням спекрофлуориметра Lumina (ThermoScientific, США). 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. 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 ($\lambda_{36} = 532$ нм, 5 мВт). Температуру контролювали в межах 1 К. Загасання люмінесценції вимірювали за допомогою пікосекундного спекрофлуориметра FluoTime 200 (PicoQuant, Німеччина), оснащеного пікосекундною імпульсною лазерною діодною головкою з $\lambda_{36} = 531$ нм. 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).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Перед визначенням впливу екситон-плазмонної взаємодії на люмінесцентні властивості J-агрегатів PIC та TDBC, розглянемо їх спектральні властивості при формуванні у тонких поліелектролітних плівках. Для J-агрегатів PIC визначається значне уширення J-смуги і зсув обох екситонних смуг (тобто, як J- так і H-смуги) ближче до смуги мономерів, що було пов'язано зі зменшенням диполь-дипольної взаємодії у цьому випадку [43]. Як наслідок, довжина когерентності екситонів зменшилася до 15 мономерів, тобто майже у три рази, порівняно з $N_{coh} \sim 44$ мономерів у водних розчинах [43]. Також, при формуванні у

поліелектролітній плівці спостерігається суттєве скорочення часу життя до ~ 40 пс і зменшується квантовий вихід люмінесценції до 0.5%, порівняно з 1,4 нс і 38% у водних розчинах, відповідно [43]. Схожі зміни спостерігаються і для J-агрегатів TDBC, але у меншому ступеню [18]. Дійсно, у LbL плівці J-смуга агрегатів TDBC також уширюється, призводячи до зменшення довжина когерентності екситонів з 23 мономерів у водному розчині до 18 мономерів у плівці [18]. 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 [18]. Таким чином, якщо зміни у квантових виходах люмінесценції схожі, то уширення J-смуги і скорочення часу життя менше проявляються для J-агрегатів TDBC, ніж PIC. У результаті, при відображенні спектрів поглинання J-агрегатів на одному рисунку, бачимо, що J-смуга для агрегатів TDBC вужча, а співвідношення інтенсивності J-смуги і смуги мономерів набагато більше, ніж для J-агрегатів PIC (Рис. 2). Це вказує на «кращі» екситонні властивості і набагато більший ступінь агрегації у випадку J-агрегатів TDBC [1–5].

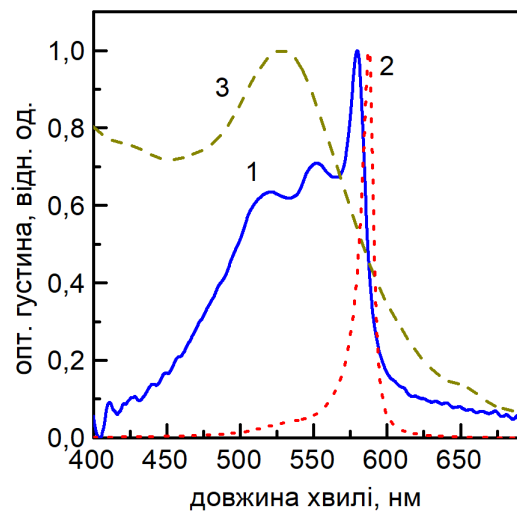


Рис. 2. Спектри поглинання J-агрегатів PIC (1) і TDBC (2), а також золотих наночастинок (3) у шаруватих полімерних плівках. Спектри нормовані для наочності.

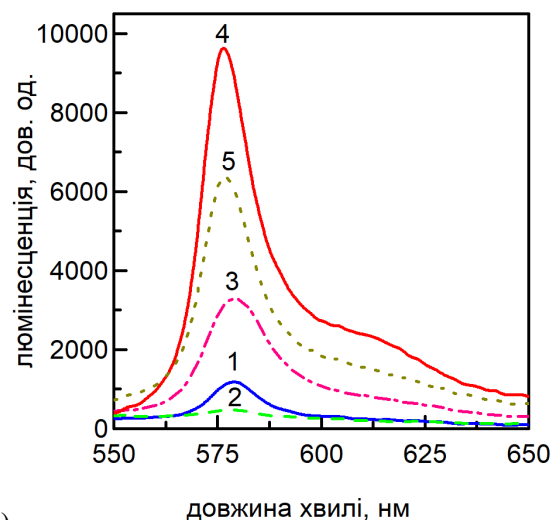
Fig. 2. Absorption spectra J-aggregates of PIC (1) and TDBC (2), and gold nanoparticles (3) in layered polymer films. Spectra are normalized for clarity.

Якщо ми тепер порівняємо спектри поглинання J-агрегатів зі спектром поглинання шару золотих наночастинок у LbL плівці, то виявимо, що максимум плазмонного резонансу ($\lambda_{\max}^{\text{ЗНЧ}} = 530$ нм) не збігається з максимумами J-смуг ($\lambda_{\max}^{\text{PIC}} = 580$ нм і $\lambda_{\max}^{\text{TDBC}} =$

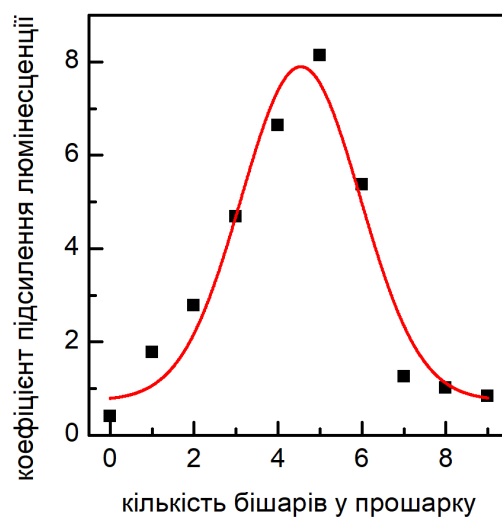
587 нм) обох агрегатів (Рис. 2). Як було раніше показано, спектральна відстань між плазмонною і екситонною смугами є важливим параметром з точки зору ефективності плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів – чим вона менша, тим сильніше підсилення люмінесценції можна очікувати [41, 43]. Іншим важливим параметром для ефективного плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів, є довжина когерентності екситонів, яка має бути якомога більшою [41, 43]. 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 TDVC (1830 см^{-1}) (Рис. 2). З іншого боку, довжина когерентності екситонів для J-агрегатів TDVC (18 мономерів) більша, ніж для J-агрегатів PIC (15 мономерів). Тому, можна очікувати, що ефекти підсилення люмінесценції J-агрегатів плазмонними резонансами ЗНЧ будуть дуже подібними для обох агрегатів, що розглядаються.

Тепер визначимо, як взаємодія з плазмонними резонансами ЗНЧ впливає на оптичні, зокрема люмінесцентні, характеристика J-агрегатів. По-перше, порівняємо, як впливає відстань між шаром ЗНЧ і шаром J-агрегатів на люмінесценцію останніх (Рис. 3 і Рис. 4). В обох випадках, на мінімальній відстані між ЗНЧ і J-агрегатами спостерігається гасіння люмінесценції внаслідок безвипромінювального перенесення енергії між ними [41–46], зі зростанням відстані інтенсивність люмінесценції зростає і перевищує інтенсивність люмінесценції J-агрегатів за відсутності ЗНЧ до певного максимуму (Рис. 3 і 4). Відстань між ЗНЧ 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 ЗНЧ (Рис. 3 і Рис. 4) [41–46].

Для J-агрегатів PIC (Рис. 3) спостерігається достатньо ефективне підсилення люмінесценції і при оптимальній відстані, яка відповідає 5 бішарам PDDA-PSS між ЗНЧ і J-агрегатами, люмінесценція підсилюється майже у 8 разів у порівнянні з випадком без ЗНЧ [43]. Вважаючи, що товщина 1 бішару дорівнює 3 нм, а також враховуючи товщину цитратної оболонки навколо наночастинок 2 нм, можна оцінити оптимальну відстань для J-агрегатів PIC та ЗНЧ у 16–17 нм [43]. Хоча для J-агрегатів TDVC (Рис. 4) спостерігається подібний характер впливу плазмонного резонансу ЗНЧ на люмінесценцію, максимальний коефіцієнт підсилення люмінесценції для них набагато менший за випадок J-агрегатів PIC, а саме $\sim 2,3$ рази [45].



а)



б)

Рис. 3. а) Спектри люмінесценції J-агрегатів PIC ($\lambda_{\text{зб}} = 530 \text{ нм}$) у шаруватій плівці в залежності від кількості бішарів PDDA-PSS між ними та золотими наночастинками: 1 – без НЧ, 2 – немає прошарку, 3 – 2 бішари, 4 – 5 бішарів, 5 – 6 бішарів; б) коефіцієнт підсилення J-агрегатів PIC золотими наночастинками в залежності від кількості бішарів PDDA-PSS між ними. Дані апроксимовані кривою Гауса для наочності. Рисунок адаптований з [43].

Fig. 3. а) Luminescence spectra of PIC J-aggregates ($\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$) in layered film depending on PDDA-PSS bilayers amount between them and gold nanoparticles: 1 – without NPs, 2 – without spacer, 3 – 2 bilayers, 4 – 5 bilayers, 5 – 6 bilayers; б) coefficient of luminescence enhancement of PIC J-aggregates by gold NPs depending on PDDA-PSS bilayers amount between them. Data fitted by Gaussian for clarity. Figures adopted from [43].

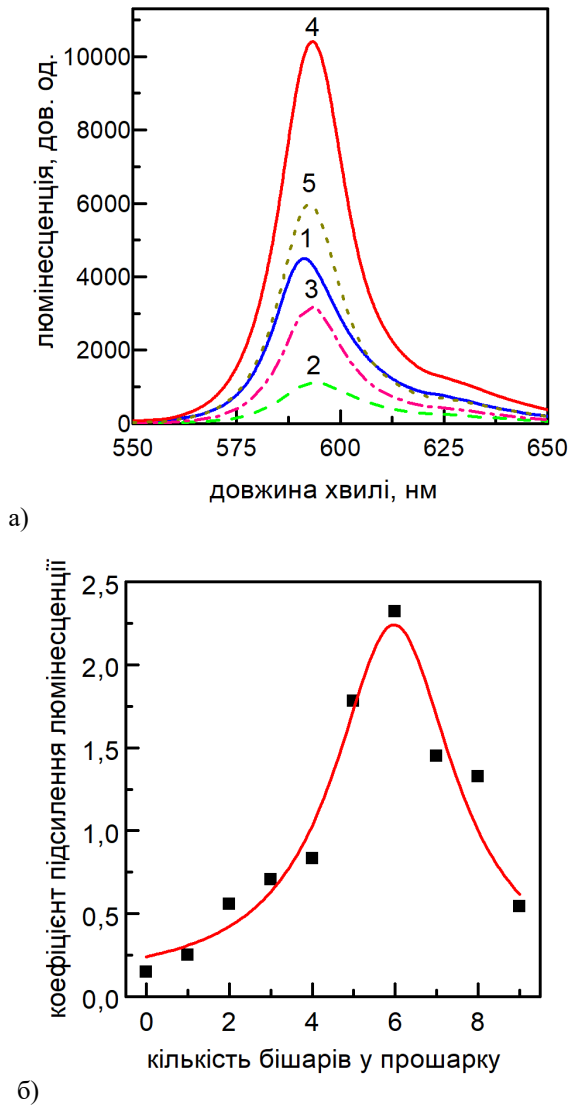


Рис. 4. а) Спектри люмінесценції J-агрегатів TDDBC ($\lambda_{\text{зб}} = 530$ нм) у шаруватій плівці в залежності від кількості бішарів PDDA-PSS між ними та ЗНЧ: 1 – без НЧ, 2 – 1 бішар, 3 – 3 бішари, 4 – 6 бішарів, 5 – 8 бішарів; б) коефіцієнт підсилення J-агрегатів TDDBC золотими наночастинками в залежності від кількості бішарів PDDA-PSS між ними. Дані апроксимовані кривою Гауса для наочності. Рисунки адаптовані з [45].

Fig. 4. a) Luminescence spectra of TDDBC J-aggregates ($\lambda_{\text{exc}} = 530$ nm) in layered film depending on PDDA-PSS bilayers amount between them and gold nanoparticles: 1 – without NPs, 2 – 1 bilayer, 3 – 3 bilayers, 4 – 6 bilayers, 5 – 8 bilayers; b) coefficient of luminescence enhancement of TDDBC J-aggregates by gold NPs depending on PDDA-PSS bilayers amount between them. Data fitted by Gaussian for clarity. Figures adopted from [45].

При цьому, оптимальна відстань для J-агрегатів TDDBC від ЗНЧ дещо більша, а саме 6 бішарів PDDA-PSS, що відповідає 19–20 нм.

З огляду на збільшену оптимальну відстань для J-агрегатів TDDBC у порівнянні з J-агрегатами PIC, можна казати про ефективну екситон-плазмонну взаємодію для першого випадку. Але значно менший коефіцієнт підсилення люмінесценції для J-агрегатів TDDBC у порівнянні з J-агрегатами PIC вказує на те, що у випадку останніх є певні відмінності у прояві екситон-плазмонної взаємодії. Для виявлення цих відмінностей, порівняємо вплив взаємодії з плазмонними резонансами ЗНЧ на спектральні характеристики J-агрегатів TDDBC та PIC більш детально.

Один із важливих параметрів, на який впливає екситон-плазмонна взаємодія, це довжина когерентності екситонів в J-агрегатах [41, 43, 44, 49–51]. У загальному випадку, гамільтоніан ланцюжка, що складається з N молекул в вузловому уявленні записується у виді [6, 19]:

$$H = \sum_n (\bar{\omega} + \delta_n) \cdot |n\rangle\langle n| + \sum_{n,m} (\bar{\beta} + \beta_{n,m}) \cdot |n\rangle\langle m| + g \cdot \sum_{n,r} q_r \cdot |n\rangle\langle n|, \quad (1)$$

де $\bar{\omega}$ – середня енергія молекули-мономера в молекулярному ланцюжку; δ_n – флуктуація енергії молекули у вузлі n (енергетичний безлад); $\bar{\beta}$ – усереднений інтеграл перенесення; $\beta_{n,m}$ – флуктуація інтеграла перенесення (топологічний безлад); g – константа екситон-фононої взаємодії; q_r – коливальна координата r -ої фононої моди; $|n\rangle$ – вузлові стани. При розгляді впливу безладу на спектри і екситонну динаміку J-агрегатів зазвичай використовується модель повністю некорельованого енергетичного (діагонального) безладу δ_n , обумовленого гаусовим розподілом частот оптичних переходів окремих молекул, що формують J-агрегат [6]. Топологічний (недіагональний) же безлад $\beta_{n,m}$ обумовлений випадковим розподілом відстаней (орієнтацій) між найближчими молекулами в J-агрегаті і проявляється багато в чому аналогічно енергетичному безладу, але його внесок зазвичай набагато менший [6]. Саме наявність безладу і призводить до локалізації екситонних збуджень на невеликих відносно розміру агрегату сегментах молекулярних ланцюжків, які і являють собою довжину когерентності екситонів [6].

У роботі [49] було показано, що у випадку сильної взаємодії J-агрегатів із мікрорезонатором енергетичний безлад у J-агрегатах зменшується, що приводить до зростання довжини когерентності екситонів. Більш того, зростання просторової когерентності спостерігалось навіть у випадку сильної

взаємодії окремих молекул органічних барвників, у яких електронне збудження сильно локалізоване, з плазмонним резонансом матриці срібних наночастинок [50]. А у недавній роботі [51] зростання довжини когерентності екситонів спостерігалось для J-агрегатів, нанесених на золоту плівку, причому передбачалася слабка екситон-плазмонна взаємодія. Даний ефект був пояснений подоланням енергетичного бар'єру, обумовленого безладом, за рахунок екситон-плазмонної взаємодії [51], тобто, фактично, зменшенням енергетичного безладу, аналогічно до висновків роботи [49].

У роботах [41, 43] нами було показано, що величина екситон-плазмонної взаємодії, а значить і ефективність підсилення люмінесценції J-агрегатів, залежать від довжини когерентності екситонів. Таким чином, її зростання внаслідок екситон-плазмонної взаємодії приводить до додаткового збільшення коефіцієнту плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів. Дійсно, для низки випадків довжина когерентності екситонів зростала навіть при оптимальній відстані між J-агрегатами та металевими наночастинами, тобто при слабкій екситон-плазмонної взаємодії [41, 42, 44].

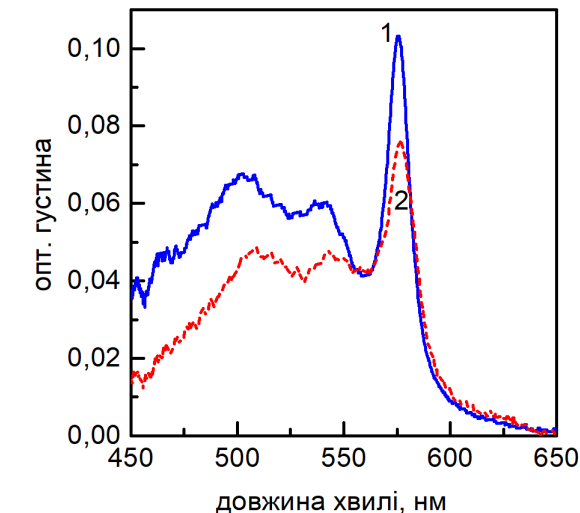
Хоча для коректного обчислення довжини когерентності екситонів потрібно розраховувати величину енергетичного безладу з урахуванням однорідного та неоднорідного уширення спектральних ліній, було показано, що достатньо вірну оцінку цього параметру можна отримати безпосередньо зі спектрів поглинання J-агрегатів [6]:

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

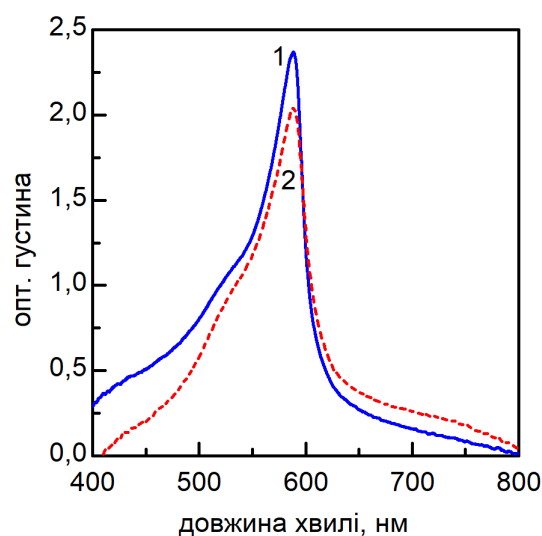
де Δv_{FWHM}^{mon} і Δv_{FWHM}^J – повна ширина на напіввисоті смуги поглинання випромінювання мономерів і J-смуги, відповідно.

Порівняємо, як змінилася довжини когерентності екситонів в J-агрегатах PIC і TDVC при взаємодії з ЗНЧ (Рис. 5). Для J-агрегатів PIC (Рис. 5а), на відміну від інших випадків [41, 42, 44], J-смуга значно зменшується за інтенсивністю і уширюється ($\Delta v_{ЗНЧ}^J = 450 \text{ см}^{-1}$) у порівнянні з плівкою без ЗНЧ ($\Delta v^J = 330 \text{ см}^{-1}$), що з урахуванням $\Delta v^{mon} = 1050 \text{ см}^{-1}$ у LbL плівці дає зменшення довжини когерентності екситонів з $N_{coh} \sim 15$ до $N_{coh}^{ЗНЧ} \sim 8$ [43]. Так само і для J-агрегатів TDVC (Рис. 5б) при взаємодії з ЗНЧ інтенсивність J-смуги зменшується, а її ширина стає дещо більшою ($\Delta v_{ЗНЧ}^J = 380 \text{ см}^{-1}$ після виокремлення смуги поглинання мономерів з $\lambda_{max} = 525 \text{ нм}$) у порівнянні з плівкою без ЗНЧ ($\Delta v^J = 410 \text{ см}^{-1}$ з урахуванням мономерної смуги), хоча ці зміни

набагато менші ніж для J-агрегатів. Згідно з формулою 2 з урахуванням $\Delta v^{mon} = 1085 \text{ см}^{-1}$ у полімерній плівці [18], для J-агрегатів TDVC отримуємо зменшення довжини когерентності екситонів з $N_{coh} \sim 11$ до $N_{coh}^{ЗНЧ} \sim 9$.



а)



б)

Рис. 5. Спектри поглинання поліелектролітних плівок, що містять J-агрегати PIC (а, адаптовано з [43]) і TDVC (б) за відсутності ЗНЧ (1) і за присутності ЗНЧ на оптимальній відстані від J-агрегатів (2).

Fig. 5. Absorption spectra of polyelectrolyte films, containing J-aggregates of PIC (a, adopted from [43]) and TDVC (b) without GNPs (1) and with GNPs on the optimal distance from the J-aggregates (2).

Довжина когерентності екситонів у J-агрегатах впливає не тільки на ширину J-смуги, але і на їх час

загасання люмінесценції, тобто час життя екситонних станів відповідно до формули [6]:

$$N_{coh} \approx \frac{\pi^2 \cdot \tau_{rad}^{mon}}{8 \cdot \tau_{rad}^J}, \quad (3)$$

де τ_{rad}^{mon} і τ_{rad}^J – випромінювальний час життя мономерів і J-агрегатів, відповідно. Таким чином, зміна довжини когерентності екситонів під впливом екситон-плазмонної взаємодії має впливати і на криві загасання люмінесценції J-агрегатів.

Дійсно, при взаємодії з наночастинками можна спостерігати зміни кривих загасання люмінесценції J-агрегатів (Рис. 6), яке найбільше проявляється для J-агрегатів PIC.

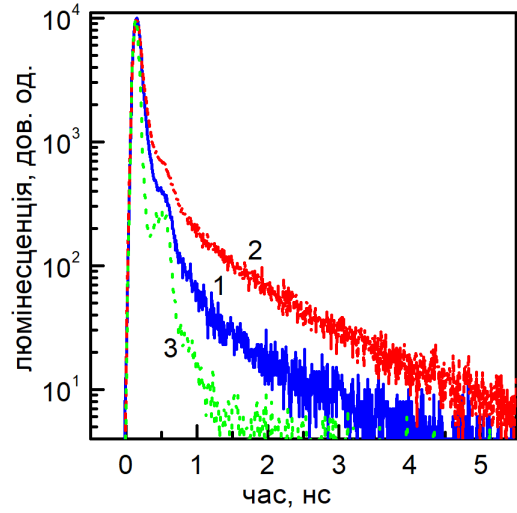
Відомо, що при плазмонному підсиленні люмінесценції час життя люмінофорів скорочується [22–29]. Але відповідно до формули 3 при зменшенні довжини когерентності екситонів у J-агрегатах, яке спостерігалось у даній роботі, час життя, навпаки, має зростати. Дійсно, для J-агрегатів PIC (Рис. 6а) спостерігається значне зростання часу життя з $\tau_{сер} \sim 40$ пс у плівці без ЗНЧ до $\tau_{сер}^{ЗНЧ} \sim 100$ пс на оптимальній відстані до ЗНЧ [43]. Оскільки ми знаємо квантовий вихід люмінесценції J-агрегатів PIC за відсутності та присутності ЗНЧ (0.005 і 0.03, відповідно [43]), можемо вирахувати випромінювальний час життя J-агрегатів як [52]

$$\tau_{rad} = \frac{\tau}{\eta}, \quad (4)$$

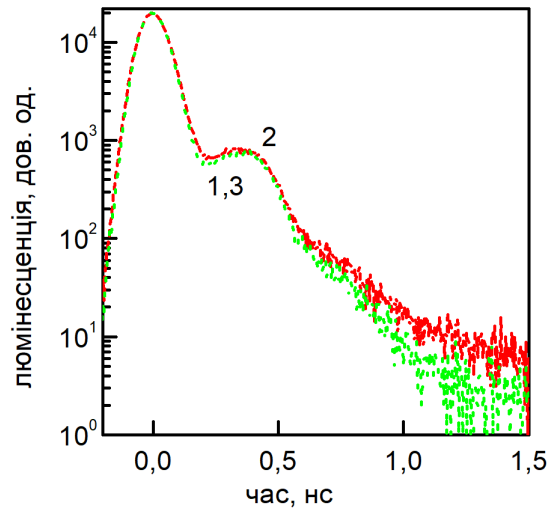
де τ – час життя і η – квантовий вихід люмінесценції. Таким чином, за відсутності ЗНЧ середній випромінювальний час життя J-агрегатів PIC у LbL плівці $\tau_{rad} \sim 8$ нс, а за присутності ЗНЧ на оптимальній відстані $\tau_{rad}^{ЗНЧ} \sim 3.3$ нс. Нажаль, визначити квантовий вихід для мономерів виявилось дуже складною задачею, тому ми не можемо визначити довжину когерентності екситонів за формулою 3. Тим не менш, можна визначити, що в умовах екситон-плазмонної взаємодії випромінювальний час життя J-агрегатів скорочується більше ніж у 2 рази, що вказує на значне зростання довжини когерентності екситонів, як це і передбачено у роботах [49, 51]. Можна припустити, що зростання ширини J-смуги при взаємодії з ЗНЧ може відбуватися не тільки за рахунок зростання довжини когерентності екситонів, але й через вплив інших факторів, які потребують визначення.

Нажаль, час життя екситонів у J-агрегатах TDVC, сформованих у LbL плівках (рис. 6б), занадто малий для вимірювання устаткуванням, яке використовувалося у даних експериментах і оцінюються як $\tau_{сер} < 20$ пс [18]. Як наслідок, крива

загасання люмінесценції J-агрегатах TDVC у цьому випадку не відрізняється від апаратної функції приладу (Рис. 6б, криві 1 і 3).



а)



б)

Рис. 6. Криві загасання люмінесценції ($\lambda_{зб} = 531$ нм) J-агрегатів PIC (а, $\lambda_{рег} = 580$ нм, адаптовано з [43]) та TDVC (б, $\lambda_{рег} = 590$ нм) за відсутності (1) та за присутності (2) золотих наночастинок, розташованих на оптимальній відстані від J-агрегатів. 3 – апаратна функція приладу.

Fig. 6. Luminescence decay curves ($\lambda_{exc} = 531$ nm) for J-aggregates of PIC (a, $\lambda_{reg} = 580$ nm, adopted from [43]) and TDVC (b, $\lambda_{reg} = 590$ nm) without GNPs (1) and with GNPs on the optimal distance from the J-aggregates (2). 3 – IRF.

При взаємодії з ЗНЧ дана ситуація суттєво не

змінюється (Рис. 6б), тому аналізувати зміну часу життя екситонів у J-агрегатах TDVC в умовах екситон-плазмонної взаємодії не є коректним. Тим не менш, можна відмітити тенденцію до відхилення кривої загасання люмінесценції J-агрегатів за присутності ЗНЧ від апаратної функції (Рис. 6б, крива 2), так що можна припускати деяке зростання часу життя. Аналогічно до випадку з J-агрегатами PIC, через більш ніж дворазове зростання інтенсивності люмінесценції J-агрегатів TDVC при оптимальній відстані до ЗНЧ (Рис. 4) випромінювальний час життя J-агрегатів TDVC скоріш за все також скорочується, вказуючи на зростання довжини когерентності екситонів.

Для виявлення причин уширення J-смуги для J-агрегатів PIC і TDVC, сформованих у LbL плівках, при взаємодії з плазмонним резонансом ЗНЧ, було проведено вимірювання їх спектральних характеристик при низькій температурі (~ 80 К). Раніше було встановлено, що при формуванні у LbL плівках обидва типи J-агрегатів, які досліджуються у даній статті, виявляють двовимірну структуру замість квазі-одновимірної, яка характерна для них у водних розчинах [18, 20]. В умовах значного статичного безладу, як енергетичного, так і топологічного, через вплив жорсткого оточення, для обох типів J-агрегатів PIC і TDVC встановлено високий ступінь екситон-фононної взаємодії [18, 20]. Внаслідок цього реалізується ефективна автолокалізація екситонів бар'єрного типу [18, 20]. Дійсно, у спектрах люмінесценції обох 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. 7б і 8б, криві 1). Широка смуга відповідає випромінюванню автолокалізованих екситонів, а вузька – вільних екситонів [19]. Відмітимо, що у дво- і тривимірних системах автолокалізовані екситонні стани співіснують разом зі станами вільних екситонів і розділені потенційним бар'єром автолокалізації [19].

Видно, що смуга автолокалізованих екситонів для J-агрегатів TDVC (Рис. 8б, крива 1) менш інтенсивна у порівнянні зі смугою вільних екситонів, ніж для випадку J-агрегатів PIC (Рис. 7б, крива 1). Це значить, що ефективність автолокалізації екситонів для J-агрегатів TDVC менша, ніж для J-агрегатів PIC [19], що може бути пов'язано із більшою константою екситон-фононної взаємодії для J-агрегатів PIC ($g^{PIC} \sim 2$ [20]) ніж для J-агрегатів TDVC ($g^{PIC} \sim 1.35$ [18]). Це підтверджує більший статичний безлад у J-агрегатах PIC.

Оскільки екситон-плазмонна взаємодія може впливати на статичний безлад у J-агрегатах [49, 51], то можна передбачити, що вона також може вплинути і на протікання автолокалізації екситонів, яка пов'язана із

статичним безладом через екситон-фононну взаємодію [19]. Відмітимо, що пригнічення автолокалізації електронів було показано для молекул в умовах сильного зв'язку з мікрорезонатором [53].

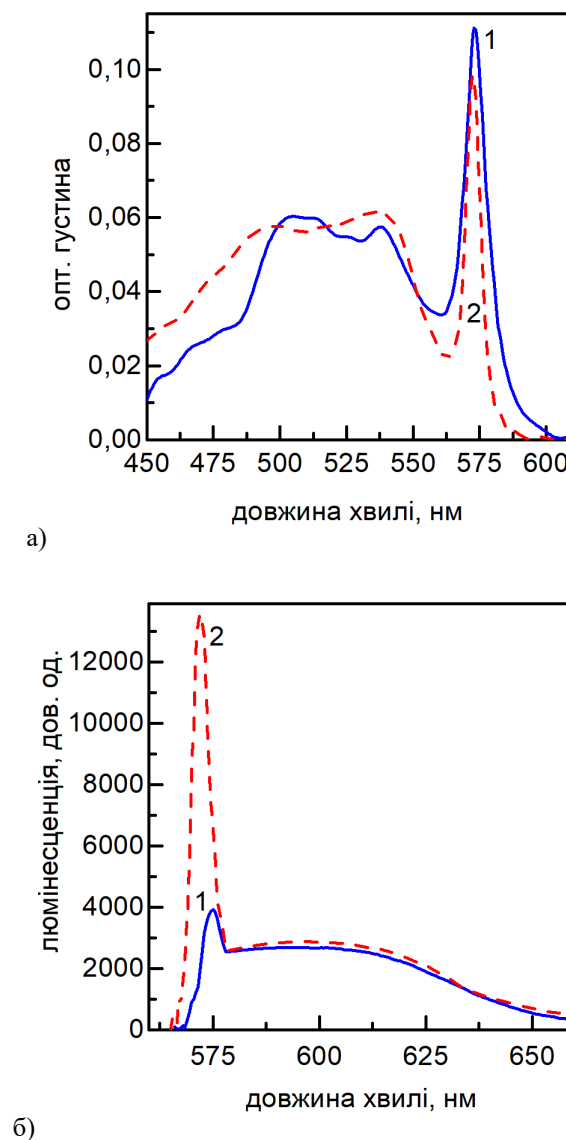
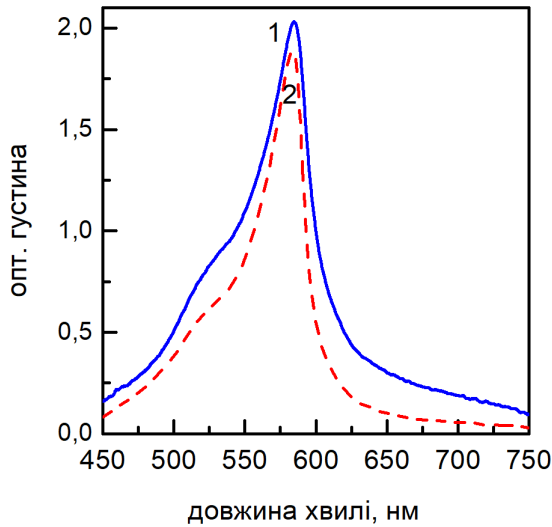


Рис. 7. Спектри поглинання (а) і люмінесценції (б, $\lambda_{\text{exc}} = 530$ нм) J-агрегатів PIC у LbL плівці при $T = 80$ К за відсутності ЗНЧ (1) і за присутності ЗНЧ на оптимальній відстані (2). Рисунок адаптовано з [44].

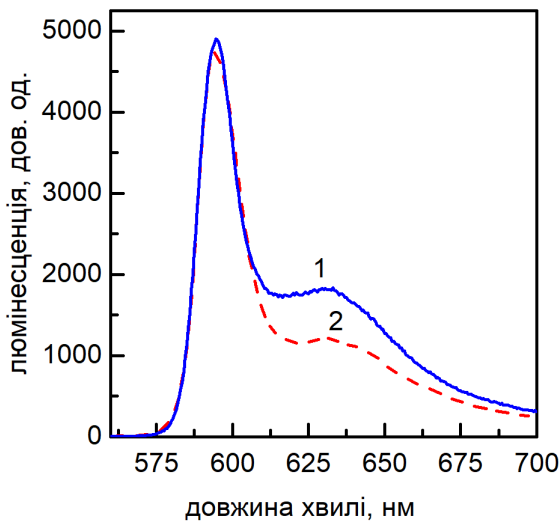
Fig. 7. Absorption (a) and luminescence (b, $\lambda_{\text{exc}} = 530$ nm) spectra of PIC J-aggregates in LbL film at $T = 80$ K without GNPs (1) and with GNPs on the optimal distance from the J-aggregates (2). The figure is adopted from [44].

При розташуванні J-агрегатів на оптимальній відстані від ЗНЧ спостерігаються значні зміни як у спектрах поглинання, так і у спектрах люмінесценції J-

агрегатів (Рис. 7 і 8, криві 2). Зокрема, для обох типів J-агрегатів знижується інтенсивність J-смуги, а також, що найважливіше, вона звужується, що вказує на зростання довжини когерентності екситонів у обох випадках (Рис. 7а і 8а, криві 2).



а)



б)

Рис. 8. Спектри поглинання (а) і люмінесценції (б, $\lambda_{\text{вб}} = 530$ нм) J-агрегатів TDBC у LbL плівці при $T = 80$ К за відсутності ЗНЧ (1) і за присутності ЗНЧ на оптимальній відстані (2).

Fig. 8. Absorption (a) and luminescence (b, $\lambda_{\text{exc}} = 530$ nm) spectra of TDBC J-aggregates in LbL film at $T = 80$ K without GNPs (1) and with GNPs on the optimal distance from the J-aggregates (2).

Якщо припустимо, що на відміну від випадку кімнатної температури на ширину J-смуги не впливають додаткові фактори, то для J-агрегатів PIC

(Рис. 7а) J-смуга звужується з $\Delta\nu^J = 315$ cm^{-1} до $\Delta\nu^J_{\text{ЗНЧ}} = 215$ cm^{-1} , що відповідає зростанню довжини когерентності екситонів з $N_{\text{coh}} \sim 13$ мономерів до $N_{\text{coh}}^{\text{ЗНЧ}} \sim 30$ мономерів відповідно до формули 2 [44]. Відмітимо, що при низьких температурах статичний безлад у J-агрегатах завжди менший ніж при кімнатних температурах через зменшення фонної заселеності, а значить ширина J-смуги завжди вужча [1–8]. Так само і для J-агрегатів TDBC (Рис. 8а) ширина J-смуги зменшується з $\Delta\nu^J = 370$ cm^{-1} до $\Delta\nu^J_{\text{ЗНЧ}} = 330$ 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 2. Таким чином, при низькій температурі для обох типів J-агрегатів спостерігається зростання довжини когерентності екситонів через екситон-плазмонну взаємодію, як це передбачено у роботах [49, 51]. При цьому, як і при кімнатній температурі, найбільші зміни спектральних характеристик через екситон-плазмонну взаємодію спостерігаються для J-агрегатів PIC ніж для TDBC. У роботі [44] нами було показано, що зростання довжини когерентності екситонів приводить до зменшення екситон-фонної взаємодії і, відповідно, до пригнічення автолокалізації екситонів у J-агрегатах PIC. Вочевидь, те саме справедливо і для J-агрегатів TDBC. У цілому, це також корелює з висновками роботи [53] для автолокалізації електронів в умовах сильного зв'язку з мікрорезонатором.

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, 18–20]. 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, 18–20]. Дійсно, для обох типів J-агрегатів, як досліджуються у даній роботі, час життя вільних екситонів зростає ($\tau_{\text{сер}}^{\text{PIC}} \sim 70$ пс і $\tau_{\text{сер}}^{\text{TDBC}} \sim 40$ пс) при зниженні температури [18, 20], що особливо важливо для J-агрегатів TDBC (Рис. 9, криві 1).

Як і при кімнатній температурі, в умовах екситон-плазмонної взаємодії на оптимальній відстані від ЗНЧ, час життя вільних екситонів зростає для обох типів J-агрегатів (Рис. 9, криві 2). Для J-агрегатів PIC час життя зростає у чотири рази до $\tau_{\text{сер}}^{\text{ЗНЧ}} \sim 290$ пс [44], а для J-агрегатів TDBC – 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,

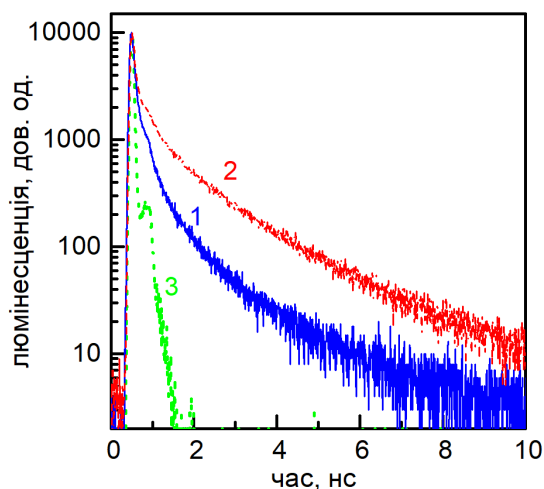
відповідно, довжини когерентності екситонів за формулою 3 неможливо.

при взаємодії з ЗНЧ зменшуються, вказуючи на зростання довжини когерентності екситонів, як і при кімнатній температурі.

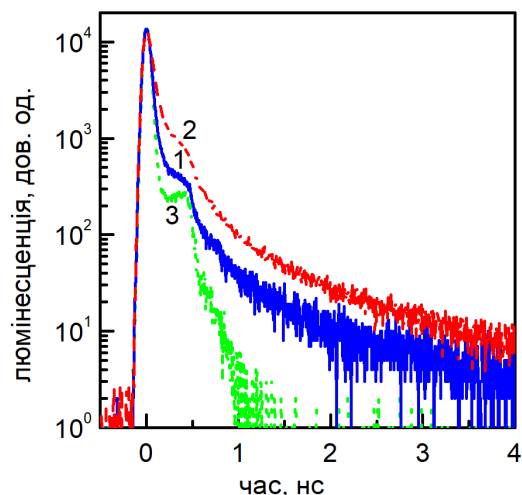
Таким чином, можна зробити висновок, що вимірювання як при кімнатній, так і при низькій температурі підтверджують зростання довжини когерентності екситонів в J-агрегатах двох різних ціанінових барвників, а саме PIC і TDVC, в умовах екситон-плазмонної взаємодії. Через це механізм плазмонного підсилення люмінесценції екситонів у J-агрегатах суттєво відрізняється від підсилення люмінесценції локалізованих електронних збуджень у окремих молекулах. Слід відмітити, що подібний вплив на екситонні властивості спостерігався в умовах сильного зв'язку з плазмонними структурами чи мікрорезонаторами [49, 51, 53], в той час як у наших експериментах реалізуються слабкий зв'язок з плазмонними резонансами металевих наночастинок.

Але залишається питання, чому при кімнатній температурі спостерігається уширення J-смуг через взаємодію з ЗНЧ. Хоча однозначної відповіді на це питання ми на даний момент не маємо, можемо припустити, що пригнічення автолокалізації екситонів в умовах додаткової теплової енергії може приводити до утворення стабільних продуктів розпаду поляронних станів, наприклад J-димерів. Подібне утворення продуктів розпаду поляронних станів передбачалося у роботі [53] для автолокалізації електронів в умовах сильного зв'язку з мікрорезонатором. Хоча, зазвичай, J-димери майже не з'являються при формуванні J-агрегатів, їх наявність спостерігалася для одного з типів J-агрегатів при формуванні у певних структурованих середовищах [8]. Слід відмітити, що при моделюванні екситонних властивостей агрегатів під впливом плазмонних резонансів чи резонаторів зазвичай використовують досить спрощену модель J-агрегатів як одномірних структур з однією екситонною смугою (J-смугою) [49, 51, 53]. Як наслідок, певні особливості, притаманні двовимірним структурам чи агрегатам з двома екситонними смугами залишаються невизначеними.

Відзначимо, що хоча поведінка екситонних характеристик J-агрегатів TDVC в умовах екситон-плазмонної взаємодії дуже схожа до поведінки J-агрегатів PIC, зміна спектральних властивостей останніх була набагато більшою. Це важко пояснити лише дещо меншою екситон-плазмонної взаємодією між ЗНЧ та J-агрегатами TDVC через більшу спектральну відстань між максимумами плазмонної смуги і J-смуги (Рис. 2). Вочевидь, треба враховувати різну екситонну структуру J-агрегатів. Якщо для J-агрегатів TDVC проявляється тільки J-смугою, у якій зосереджено силу осцилятора екситонних станів, то для J-агрегатів PIC проявляється також доволі



а)



б)

Рис. 9. Криві загасання люмінесценції ($\lambda_{\text{зб}} = 531$ нм) при $T = 80$ К J-агрегатів PIC (а, $\lambda_{\text{регстр}} = 580$ нм, адаптовано з [44]) та TDVC (б, $\lambda_{\text{регстр}} = 590$ нм) за відсутності (1) та за присутності (2) золотих наночастинок, розташованих на оптимальній відстані від J-агрегатів. 3 – апаратна функція приладу.

Fig. 9. Luminescence decay curves ($\lambda_{\text{exc}} = 531$ nm) at $T = 80$ K for J-aggregates of PIC (a, $\lambda_{\text{рег}} = 580$ nm, adopted from [44]) and TDVC (b, $\lambda_{\text{рег}} = 590$ nm) without GNPs (1) and with GNPs on the optimal distance from the J-aggregates (2). 3 – IRF.

Можна припустити, що через більший коефіцієнт зростання квантового виходу люмінесценції ніж часу життя, випромінювальні часи життя для J-агрегатів

інтенсивна Н-смуга (Рис. 2). Значить сила осцилятора екситонних станів у J-агрегатах РІС розподілена між двома екситонними смугами. За рахунок цього перетинання екситонних смуг зі смугою плазмонного резонансу ЗНЧ є більшим, а значить можна очікувати більш сильної екситон-плазмонної взаємодії. Для перевірки цього припущення у подальшому необхідно дослідити особливості екситон-плазмонної взаємодії J-агрегатів з металевими наночастинками з різним спектральним положенням плазмонної смуги.

ВИСНОВКИ

Було досліджено вплив плазмонного резонансу золотих наночастинок на спектральні властивості J-агрегатів двох ціанінових барвників – РІС і ТДВС. Було показано, що незважаючи на слабкий режим екситон-плазмонної взаємодії, що використався у даних дослідженнях, в обох випадках спостерігалось зростання довжини когерентності екситонів при розташуванні агрегатів та ЗНЧ 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 – J-смуга – уширювалася, незважаючи на зростання довжини когерентності екситонів, встановлене з використанням випромінювальних часів життя. Причини такої поведінки J-смуги поки не встановлені, проте можна припустити, що в умовах екситон-плазмонної взаємодії проявляються J-димери, наприклад як продукти розпаду автолокалізованих станів. Визначено, що незважаючи на схожість поведінки екситонних властивостей J-агрегатів під впливом плазмонних резонансів РІС і ТДВС, для J-агрегатів РІС спектральні зміни набагато більші за величиною. Запропоновано, що основною причиною такої різниці є більш багата екситонна структура J-агрегатів РІС, які виявляють і Н- і J-смуги, а через це мають більше спектральне перетинання зі смугою плазмонного резонансу золотих наночастинок.

ПОДЯКА

Автори безмежно вдячні Силам оборони України за можливість проводити дослідження в Україні, зокрема у Харкові.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

REFERENCES

1. D. Möbius. *Adv. Mater.*, 7, 437 (1995). <https://doi.org/10.1002/adma.19950070503>
2. T. Kobayashi, editor. *J-Aggregates*, World Scientific, Singapore (1996), 233 p. <https://doi.org/10.1142/3168>
3. T. Kobayashi, editor. *J-Aggregates, Volume 2*, World Scientific, Singapore (2012). 520 p. <https://doi.org/10.1142/8226>
4. F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 50, 3376 (2011). <https://doi.org/10.1002/anie.201002307>
5. J. L. Bricks, Y. L. Slominskii, I. D. Panas, et al. *Methods Appl. Fluoresc.*, 6, 012001 (2017). <https://doi.org/10.1088/2050-6120/aa8d0d>
6. J. Knoester, V. M. Agranovich. In *Thin Film and Nanostructures: Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures*, v. 31, edited by V. M. Agranovich and G. F. Bassani, Elsevier Academic Press, London (2003), p. 1. [https://doi.org/10.1016/S1079-4050\(03\)31001-4](https://doi.org/10.1016/S1079-4050(03)31001-4)
7. O. Kühn, S. Lochbrunner. In *Quantum Efficiency in Complex Systems, Part II, From Molecular Aggregates to Organic Solar Cells*, v. 85, edited by U. Würfel, M. Thorwart, and E. Weber, Elsevier Academic Press, Heidelberg (2011), p. 47. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391060-8.00002-2>
8. A. V. Sorokin, S. L. Yefimova, Y. V. Malyukin. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (2018), p. 1. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst664>
9. M. Baraclough, S. S. Seetharaman, I. R. Hooper, et al. *ACS Photonics*, 6, 3003 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.9b01208>
10. M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, et al. *Appl. Phys. Lett.* 77, 472 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.127014>
11. M. Naruse, H. Mitsu, M. Furuki, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 83, 4869 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1631743>
12. J. R. Tischler, M. S. Bradley, V. Bulović, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 036401 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.036401>
13. J. R. Tischler, M. Scott Bradley, Q. Zhang, et al. *Org. Electron.*, 8, 94 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2007.01.008>
14. B. J. Walker, V. Bulović, M. G. Bawendi. *Nano Lett.*, 10, 3995 (2010). <https://doi.org/10.1021/nl1018639>
15. G. M. Akselrod, B. J. Walker, W. A. Tisdale, et al. *ACS Nano*, 6, 467 (2012). <https://doi.org/10.1021/nn203789t>
16. M. J. Gentile, S. Núñez-Sánchez, W. L. Barnes. *Nano Lett.*, 14, 2339 (2014). <https://doi.org/10.1021/nl404712t>
17. A. Cacciola, C. Triolo, O. Di Stefano, et al. *ACS Photonics*, 2, 971 (2015). <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00197>
18. A. V. Sorokin, I. Y. Ropakova, S. Wolter, et al. *J. Phys. Chem.*, C 123, 9428 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09338>
19. Y. V. Malyukin, A. V. Sorokin, V. P. Semynozhenko. *Low Temp. Phys.*, 42, 429 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4955493>
20. A. V. Sorokin, N. V. Pereverzev, I. I. Grankina, et al. *J. Phys. Chem. C*, 119, 27865 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09940>
21. K. S. Song, R. T. Williams. *Self-Trapped Excitons*, Springer Berlin, Heidelberg (1993), 425 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-85236-7>
22. J. R. Lakowicz, K. Ray, M. Chowdhury, et al. *Analyst* 133,

- 1308 (2008). <https://doi.org/10.1039/b802918k>
23. C. D. Geddes, editor. Metal-Enhanced Fluorescence, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (2010), 653 p. <https://doi.org/10.1002/9780470642795>
24. M. Bauch, K. Toma, M. Toma, et al. Plasmonics, 9, 781 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11468-013-9660-5>
25. M. Li, S. K. Cushing, N. Wu. Analyst, 140, 386 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4AN01079E>
26. J. Dong, Z. Zhang, H. Zheng, et al. Nanophotonics, 4, (2015). <https://doi.org/10.1515/nanoph-2015-0028>
27. R. Badugu, J. R. Lakowicz. In Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition), edited by J. C. Lindon, G. E. Tranter, and D. W. Koppenaal, 3rd ed., Elsevier (2017), p. 676. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12087-6>
28. M. S. Tame, K. R. McEnery, S.K. Özdemir, et al. Nat. Phys., 9, 329 (2013). <https://doi.org/10.1038/nphys2615>
29. P. Vasa, C. Lienau. ACS Photonics, 5, 2 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00650>
30. T. Itoh, Y. S. Yamamoto, Y. Ozaki. Chem. Soc. Rev., 46, 3904 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7CS00155J>
31. M. Fox. Quantum Optics: An Introduction, Oxford University Press, New York (2006), 397 p.
32. J. Bellessa, C. Bonnand, J. C. Plenet, et al. Phys. Rev. Lett., 93, 036404 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.036404>
33. G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, J. Hranisavljevic. Nano Lett., 4, 2121 (2004). <https://doi.org/10.1021/nl0488228>
34. T. Uwada, R. Toyota, H. Masuhara, et al. J. Phys. Chem. C, 111, 1549 (2007). <https://doi.org/10.1021/jp067565n>
35. P. Vasa, W. Wang, R. Pomraenke, et al. Nat. Photon., 7, 128 (2013). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.340>
36. N. T. Fofang, T. H. Park, O. Neumann, et al. Nano Lett., 8, 3481 (2008). <https://doi.org/10.1021/nl8024278>
37. P. Törmä, W. L. Barnes. Reports Prog. Phys., 78, 013901 (2015). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/1/013901>
38. A. M. Fales, S. J. Norton, B. M. Crawford, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 24931 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5CP03277F>
39. F. M. Balci, S. Sarisozen, N. Polat, et al. J. Phys. Chem. C, 123, 26571 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08834>
40. R. Thomas, A. Thomas, S. Pullanchery, et al. ACS Nano, 12, 402 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06589>
41. A. V. Sorokin, A. A. Zabolotskii, N. V. Pereverzev, et al. J. Phys. Chem. C, 118, 7599 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp412798u>
42. A. V. Sorokin, N. V. Pereverzev, V. M. Liakh, et al. Funct. Mater., 22, 316 (2015). <https://doi.org/10.15407/fm22.03.316>
43. A. V. Sorokin, A. A. Zabolotskii, N. V. Pereverzev, et al. J. Phys. Chem. C, 119, 2743 (2015). <https://doi.org/10.1021/jp5102626>
44. A. V. Sorokin, I. I. Grankina, I. I. Bespalova, et al. J. Phys. Chem. C, 124, 10167 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00583>
45. A. Sorokin, R. Grynyov, I. Grankina, et al. In Proc. 2020 IEEE 10th Int. Conf. "Nanomaterials Appl. Prop. N. 2020 (2020). <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309537>
46. I. I. Grankina, I. I. Bespalova, S. L. Yefimova, et al. Funct. Mater., 29, 338 (2022). <https://doi.org/10.15407/fm29.03.338>
47. A. Izquierdo, S. S. Ono, J.-C. Voegel, et al. Langmuir, 21, 7558 (2005). <https://doi.org/10.1021/la047407s>
48. Y. Fu, S.-J. Li, J. Xu, et al. Langmuir, 27, 672 (2011). <https://doi.org/10.1021/la104524k>
49. F. C. Spano. J. Chem. Phys., 142, 184707 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4919348>
50. L. Shi, T. K. Hakala, H. T. Rekola, et al. Phys. Rev. Lett., 112, 153002 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.153002>
51. T. Quenzel, D. Timmer, M. Gittinger, et al. ACS Nano 16, 4693 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c11398>
52. J. R. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed., Springer US, Boston (2006), 960 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
53. F. Herrera, F. C. Spano. Phys. Rev. Lett., 116, 238301 (2016). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.238301>

FEATURES OF PLASMONIC ENHANCEMENT OF LUMINESCENCE OF MOLECULAR AGGREGATES OF CYANINE DYES

O.V. Sorokin, I.I. Grankina, I.I. Bespalova, S.L. Yefimova

Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine, 60 Nauky Ave., Kharkiv 61072, Ukraine

E-mail: sorokin@isma.kharkov.ua

Received on October 10, 2023. Reviewed on November 21, 2023.

Accepted for publication on November 25, 2023.

The article investigates the impact of plasmon resonance exhibited by gold nanoparticles on the luminescent characteristics of molecular aggregates (J-aggregates) comprising two cyanine dyes, PIC and TDBC. Even within layered polymer films, both cyanine dyes' J-aggregates display relatively narrow excitonic bands (J-bands). A notable disparity between PIC and TDBC J-aggregates lies in the presence of an additional blue-shifted excitonic band (H-band) in PIC J-aggregates' spectra. Our findings demonstrate that the luminescence enhancement of J-aggregates resulting from exciton-plasmon interaction occurs similarly for both types of aggregates. Notably, the most significant enhancement is observed when the distance between J-aggregates and nanoparticles ranges between 15–20 nm. Furthermore, despite wider J-bands,

interaction with plasmons at optimal distances leads to an increase in exciton coherence lengths for both J-aggregates. Additionally, interaction with plasmons at optimal distances leads to an increase in exciton lifetime, a phenomenon contrary to typical evidence of the luminescence plasmon enhancement effect for localized electronic excitations. We attribute this contrary behavior to the suppression of the process of exciton self-trapping due to the growth of exciton coherence length. Despite the similarity in the excitonic properties of J-aggregates, the effects of exciton-plasmon interaction are more pronounced for PIC J-aggregates than for TDBC J-aggregates. We posit that the primary factor contributing to the observed disparities lies in the distinct structure of the exciton bands for J-aggregates, and thus, the varying degrees of overlap of their absorption bands with the plasmon resonance band of gold nanoparticles. Notably, the influence of the excitonic structure on the realization of exciton-plasmon interaction for J-aggregates is elucidated for the first time in our study, to the best of our knowledge.

Keywords: *luminescence, exciton, plasmon, cyanine dyes, molecular aggregates, metal nanoparticles, polymer films.*