

УДК 544.77.03:538.958

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМОН-ЭКСИТОН НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЯДРО-ОБОЛОЧКА

Д. Н. Васильев^{1,2}, Е. С. Кольцова³, Д. А. Чубич^{1,2}

Исследовано плазмон-экситонное взаимодействие в композитных наночастицах, состоящих из металлического (Au) ядра, покрытого двумя слоями органических веществ: мономолекулярной прослойкой диэлектрика и слоем J-агрегата цианинового красителя. В отличие от ранее исследованных систем в рассматриваемых нанобъектах металл отдален от J-агрегата на расстояние 1.2 нм, что позволяет сохранить взаимодействие плазмонов металла и экситонов J-агрегата и в то же время ослабить тушение люминесценции. Морфология частиц исследована методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии. В спектре поглощения таких частиц обнаружены полосы, обусловленные формированием J-агрегатов красителя на поверхности. Методом ритр-probe обнаружена быстрая динамика (единицы пикосекунд) изменения оптической плотности. В спектре фотолюминесценции присутствует характерная для J-агрегатов узкая полоса, возбуждение которой происходит за счет локально усиленного поля плазмонов металлического ядра.

Ключевые слова: металлоорганические наночастицы, локализованные плазмоны, J-агрегаты, френкелевские экситоны, плазмон-экситонное взаимодействие, фотоиндуцированное поглощение, фотолюминесценция.

¹ Московский физико-технический институт (государственный университет), Московская область, г. Долгопрудный, 141700, Россия.

² Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Москва, 119991, Россия; e-mail: chubich@sci.lebedev.ru.

³ Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, Москва, 119571, Москва, Россия.

Молекулярные ансамбли с определенной упаковкой молекул цианиновых красителей, называемые J -агрегатами, легко могут быть созданы в водных растворах при повышении концентрации, добавлении некоторых неорганических и органических катионов, ионов редкоземельных элементов. Оптические свойства J -агрегатов активно изучают на протяжении многих лет как для применений в качестве фотосенсибилизаторов в фотографии, так и в качестве элементов новых оптоэлектронных устройств. Делокализацией френкелевского экситона обуславливаются такие интересные спектроскопические свойства J -агрегатов как: узкая полоса поглощения, смещенная в красную область относительно полосы поглощения мономеров, резонансная флуоресценция с малым стоксовым сдвигом, высокий квантовый выход люминесценции, очень короткое время жизни люминесценции, а также большая величина оптической нелинейности. Для J -агрегатов красителя, находящихся на поверхности металлической наночастицы, появляются дополнительные интересные особенности, связанные с плазмонными эффектами в металлическом ядре, а также с взаимодействием плазмона ядра с экситоном органической оболочки. Адсорбционные свойства двухкомпонентных металлоорганических наночастиц ядро-оболочка на основе благородных металлов и J -агрегатов цианиновых красителей активно исследуются в последние годы [1–3], однако в таких системах фотолюминесценция J -агрегатов полностью потушена электронами металлического ядра.

Особую актуальность приобретает исследование наночастиц ядро/оболочка в свете недавнего успеха по созданию нанолазера [4] на основе именно гибридных двухкомпонентных наночастиц, состоящих из золотого наноядра, которое покрыто силикатной оболочкой, содержащей краситель. Особо существенно, что данная система, в которой излучение красителя используется для усиления поверхностных плазмонов наноядра, является первой экспериментальной реализацией “spaser’a” (Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation), теоретически предсказанного в 2003 году [5].

Нами были впервые синтезированы трехкомпонентные композитные наночастицы, состоящие из металлического ядра (Au) диаметром 6 нм, покрытого двумя концентрическими оболочками органического вещества: монослоем ТМА (N,N,N-триметил(11-меркаптоундецил)аммониума хлорид), поверх которого располагалась оболочка 3,3'-ди(γ -сульфопропил)-4',5'-[1''-метилиндоло(3'',2'')]-тиазиолоцианина в J -агрегатном состоянии. Таким образом, была реализована идея металлоорганической наночастицы, в которой J -агрегат красителя отстоит от ядра на расстояние 1.2 нм,

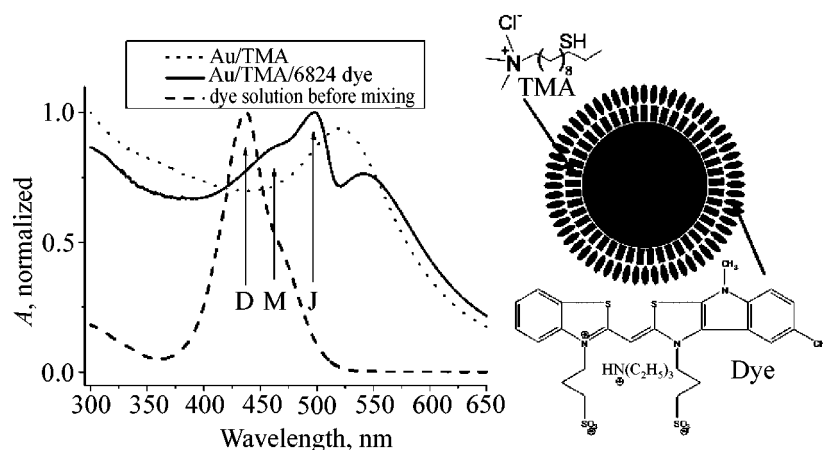


Рис. 1: (а) Нормированный спектр поглощения коллоидных наночастиц *Au/TMA*, *Au/TMA/J*-агрегат красителя и раствора красителя (10^{-4} M) в воде. Стрелками отмечены *D* – поглощение димеров (437 нм), – мономеров (468 нм) красителя в воде, и *J*-агрегатов на поверхности наночастицы; (б) Структура трехкомпонентной наночастицы ядро/оболочка.

приблизительно равное длине молекулы TMA. При такой конструкции наночастицы становится возможным существенно ослабить тушение люминесценции *J*-агрегата, в то же время сохранив взаимодействие плазмонов ядра и экситонов оболочки. Структура, форма и размеры наночастиц экспериментально определялись 2 методами: просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии.

На рис. 1 представлен спектр поглощения трехкомпонентных наночастиц *Au/TMA/J*-агрегат 3,3'-ди(γ -сульфопропил)-4',5'-[1''-метилиндоло(3'',2'')] - тиатиазолоцианина. В спектре поглощения наночастиц *Au/TMA* (без красителя) наблюдается только полоса поглощения с максимумом 520 нм, соответствующая поверхностным плазмонам в сферических наночастицах. В трехкомпонентных наночастицах взаимодействие экситона оболочки и плазмона ядра обуславливает наличие в спектре поглощения максимумов 498 и 540 нм, а также провала на длине волны 520 нм. Таким образом, в спектре поглощения трехкомпонентных наночастиц нельзя выделить часть, относящуюся только к плазмонам, либо только к экситонам, то есть поглощение металлоорганической наночастицы описывается гибридными состояниями. При этом существенно, что был подобран краситель, энергия экситона в *J*-агрегатах которого приблизительно равна энергии плазмона наноядра. Обнаружена быстрая

динамика (единицы пикосекунд) изменения оптической плотности трехкомпонентных наночастиц методом pump-probe при длине волны накачки 395 нм и длинах волн зондирования 521 нм и 540 нм.

В спектре фотолюминесценции композитных наночастиц присутствует узкая полоса с небольшим стоксовым сдвигом относительно “экситонной” полосы поглощения, что характерно для J -агрегатов. При этом существенно, что возбуждение экситонов в J -агрегате происходит за счет усиленного локального поля плазмона металлического наноядра.

Работа поддержана частично грантом РФФИ-НАН Украины N 08-02-90464-Укр-а, а также грантом РФФИ N 09-02-00546-а и НШ-4365.2008.2.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] N. Komatani et al., *Langmuir* **17**, 578 (2001).
- [2] V. S. Lebedev et al., *Col. and Surf. A*, **326**, 204 (2008).
- [3] G. P. Wiederrecht et al., *Chem. Phys. Lett.* **461**, 171 (2008).
- [4] M. A. Noginov et al., *Nature* **460**, 1110 (2009).
- [5] D. J. Bergman and M. I. Stockman, *Phys. Rev. Lett.* **90**(2), 0274021 (2003).

По материалам 3 Всероссийской молодежной школы-семинара “Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики”, Москва, ФИАН, октябрь 2009 г.

Поступила в редакцию 28 декабря 2009 г.