

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФРЕНКЕЛЕВСКИХ ЭКСИТОНОВ ПЛЕНКИ J-АГРЕГАТОВ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ПЛАЗМОНАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКИ

Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Курмангалеев К.С.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Одним из интенсивно развивающихся в последние годы направлений нанофотоники и наноплазмоники является разработка органических и полупроводниковых светоизлучающих устройств [1,2]. Актуальность прикладных и фундаментальных исследований в этой области определяется потребностью в эффективных, сравнительно дешевых и обладающих большим сроком эксплуатации источниках света. Наиболее перспективными материалами для создания таких источников являются гетероструктуры на основе слоев или наночастиц благородных металлов, покрытых слоем органического люминофора в J – агрегатном состоянии.

В работах [1,3] рассмотрены оптические свойства двухслойных наночастиц с золотым или серебряным ядром и оболочкой из J – агрегатов. Наблюдаемые особенности в спектрах поглощения растворов указанных нанобъектов авторы объясняют в рамках модели, основанной на расчетах поляризуемости двухслойной наночастицы, в которых учитывается размерный эффект для диэлектрической функции металлического ядра. Однако, как указывается в [4], отсутствие диэлектрической прослойки между металлическим ядром и J-агрегатной оболочкой делает невозможной люминесценцию таких нанобъектов, из-за сильного тушения френкелевских экситонов J – оболочки металлическим ядром. Авторами [4] разработан экситон-плазмонный наноизлучатель на основе трехслойной наночастицы. Данный излучатель обладает высоким квантовым выходом люминесценции и регулируемым спектром излучения в видимом диапазоне. Принцип работы излучателя основан на взаимодействии плазмонов металлического ядра с оболочкой J – агрегатов, которое приводит к рождению экситонов Френкеля с последующим излучением фотона.

В данной работе теоретически исследована плоско-слоистая наноструктура, состоящая из металлической подложки, диэлектрической прослойки и пленки J – агрегатов цианиновых красителей, которая предполагалась составленной из линейных периодических цепочек [5]. Геометрия рассматриваемой системы представлена на рисунке 1. В рамках квантовомеханической теории возмущений проведены расчеты

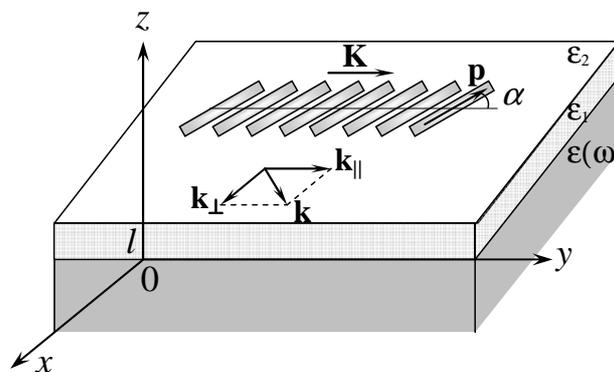


Рис. 1. Геометрия плоско-слоистой структуры

скорости передачи энергии от поверхностных плазмонов, возбуждаемых в подложке, например, электронами, к J – агрегатам. Показано, что при определенных параметрах системы время жизни френкелевского экситона по отношению к излучению фотона становится меньше времени тушения экситонного состояния металлом. Это обстоятельство делает перспективным использование таких слоистых структур в светоизлучающих устройствах нового поколения.

В результате взаимодействия поля поверхностных плазмонов с электронами J – агрегата в последнем возникают экситонные состояния, характеризующиеся волновым вектором \mathbf{K} . Согласно золотому правилу Ферми скорость передачи энергии от подложки к J – агрегату равна

$$U(\mathbf{K}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left| \langle \Psi(\mathbf{K}) | n_{\mathbf{k}} | \mathcal{V}_{ex-pl} | n_{\mathbf{k}} + 1 | \Psi_0 \rangle \right|^2 \delta(\Omega(K) - \omega_s(k)). \quad (1)$$

Здесь $\mathcal{V}_{ex-pl} = -e \sum_i V(\mathbf{r}_i)$ – оператор экситон-плазмонного

взаимодействия; $V(\mathbf{r}_i)$ – потенциал плазмонного поля, в точке, где находится i – ый электрон цепочки молекул; Ψ_0 и $\Psi(\mathbf{K})$ – волновые функции основного и возбужденного состояний J – агрегата; $|n_{\mathbf{k}}\rangle$ и $|n_{\mathbf{k}} + 1\rangle$ – волновые функции состояний с n и $n + 1$ плазмонами с волновым вектором \mathbf{k} ; $\Omega(K)$ – частота экситонного перехода; $\omega_s(k)$ – частота одномерного поверхностного плазмона, K и k – волновые числа экситона и плазмона.

Основное состояние линейной цепочки из N молекул представимо в виде произведения волновых функций отдельных молекул [6,7]

$$\Psi_0 = \varphi_{0\mathbf{R}_1}(\xi_1) \varphi_{0\mathbf{R}_2}(\xi_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{0\mathbf{R}_N}(\xi_N), \quad (2)$$

где $\varphi_{0\mathbf{R}_i}(\xi_i)$ – волновая функция основного состояния молекулы, расположенной в точке с радиус-вектором \mathbf{R}_i , направленным вдоль оси цепочки, ξ_i – совокупность координат, соответствующих внутренним степеням свободы молекулы.

Если одна из молекул цепочки переходит в возбужденное состояние, то волновая функция записывается в виде [6,7]

$$\Psi(\mathbf{K}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}_j} \varphi_{0\mathbf{R}_1}(\xi_1) \varphi_{0\mathbf{R}_2}(\xi_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{1\mathbf{R}_j}(\xi_j) \cdot \dots \cdot \varphi_{0\mathbf{R}_N}(\xi_N), \quad (3)$$

где $\varphi_{1\mathbf{R}_j}(\xi_j)$ – волновая функция первого возбужденного синглетного состояния молекулы, расположенной в точке \mathbf{R}_j . Строго говоря, необходимо брать антисимметризованные по всем электронам произведения волновых

функций отдельных молекул. Эта антисимметризация приводит к появлению энергетических членов, содержащих интегралы перекрытия волновых функций соседних молекул. Однако, в молекулярных кристаллах эти члены малы, и потому не учитываются [7].

В квазистатическом приближении потенциал поля поверхностных плазмонов плоско-слоистой структуры удовлетворяет уравнению Лапласа во всем пространстве, кроме поверхностей раздела [8]. В рамках формализма вторичного квантования можно показать, что в области расположения J – агрегатов (область $z > l$ на рисунке 1) потенциал плазмонного поля имеет вид

$$V(\mathbf{r}, z) = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \sqrt{\frac{8\pi\hbar}{\omega_{pl}^2 S}} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\omega_s^3(k)}{k}} \left(1 + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} e^{-2kl} \right)^{-1} (a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^+) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{-kz}, \quad (4)$$

где ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость прослойки, ϵ_2 – диэлектрическая проницаемость области, в которой расположены J – агрегаты, ω_{pl} – плазменная частота металла, S – площадь поверхности соприкасающихся слоев, \mathbf{r} – радиус-вектор, параллельный поверхности раздела слоев, z – расстояние до поверхности металла, l – толщина диэлектрической прослойки, k – волновое число поверхностного плазмона, $a_{-\mathbf{k}}^+$ и $a_{\mathbf{k}}$ – операторы рождения и уничтожения плазмона.

Частоту поверхностного плазмона $\omega_s(k)$ можно получить из условий непрерывности потенциала и нормальных составляющих вектора электрической индукции на поверхностях раздела слоев. Использование для диэлектрической проницаемости металла выражения $\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \omega_{pl}^2 / \omega^2$, даваемого обобщенной теорией Друде-Лоренца [9], приводит к следующему закону дисперсии поверхностных плазмонов в слоистой структуре

$$\omega_s^2(k) = \omega_{pl}^2 \left(\epsilon_\infty - \frac{\epsilon_1^2 (e^{-2kl} - 1) - \epsilon_1 \epsilon_2 (e^{-2kl} + 1)}{\epsilon_1 (e^{-2kl} + 1) - \epsilon_2 (e^{-2kl} - 1)} \right)^{-1}, \quad (5)$$

где ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость металлической подложки. В предельных случаях $l \rightarrow 0$ и $l \rightarrow \infty$ частота (5) стремится к частоте поверхностного плазмона на границе «металл – диэлектрик» $\omega_s = \omega_{pl} / \sqrt{\epsilon_\infty + \epsilon_{1(2)}}$ [9].

Поскольку поле плазмонов слабо изменяется на протяжении элементарной ячейки J – агрегата, в операторе экситон-плазмонного взаимодействия можно использовать разложение потенциала в ряд в окрестности узла \mathbf{R}_l , в котором достаточно ограничиться дипольным слагаемым. В этом случае, используя выражения (2) и (3) для волновых функций основного и возбужденного состояний J – агрегата, для матричного

элемента, входящего в формулу (1) можно получить

$$V_{fi} = \langle \Psi(\mathbf{K}) | n_{\mathbf{k}} | V_{ex-pl} | n_{\mathbf{k}} + 1 | \Psi_0 \rangle = -\frac{e}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i\mathbf{K}\mathbf{R}_j} \times \\ \times \int \varphi_{0\mathbf{R}_1}^*(\xi_1) \varphi_{0\mathbf{R}_2}^*(\xi_2) \dots \varphi_{1\mathbf{R}_j}^*(\xi_j) \dots \varphi_{0\mathbf{R}_N}^*(\xi_N) \sum_{l,i} \nabla W(\mathbf{R}_l) \cdot \mathbf{x}_{li} \times \quad (6) \\ \times \varphi_{0\mathbf{R}_1}(\xi_1) \varphi_{0\mathbf{R}_2}(\xi_2) \dots \varphi_{0\mathbf{R}_N}(\xi_N) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_N,$$

где \mathbf{x}_{li} – радиус-вектор i -ого электрона молекулы, проведенный из центра узла \mathbf{R}_l , $W(\mathbf{R}_l) = \langle n_{\mathbf{k}} | V | n_{\mathbf{k}} + 1 \rangle$ – матричный элемент оператора потенциала плазмонного поля в этом узле.

Выполнив интегрирование в (6), положив $n_{\mathbf{k}} \approx 0$, введя дипольный момент перехода молекулы $\mathbf{p}_{10} = -e \int \varphi_{1\mathbf{R}}^*(\xi) \sum_i \mathbf{x}_i \varphi_{0\mathbf{R}}(\xi) d\xi$ и подставив градиент потенциала плазмонного поля, для матричного элемента получим

$$V_{fi} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \sqrt{\frac{8\pi\hbar\omega_s^3(k)}{\omega_{pl}^2 S k}} \left(1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} e^{-2kl} \right)^{-1} \sum_j e^{-i(\mathbf{K}-\mathbf{k})\mathbf{R}_j} \mathbf{p}_{10} \cdot (i\mathbf{k} - \mathbf{e}_z k) e^{-kz} \quad (7)$$

Разложим волновой вектор \mathbf{k} плазмона на две составляющие, как показано на рисунке 1. Тогда суммирование по узлам цепочки дает [6]

$$\sum_j e^{-i(\mathbf{K}-\mathbf{k})\mathbf{R}_j} = \sum_j e^{-i(\mathbf{K}-\mathbf{k}_{\parallel}-\mathbf{k}_{\perp})\mathbf{R}_j} = N\delta_{\mathbf{k}_{\parallel},\mathbf{K}},$$

т.е. параллельная оси цепочки составляющая волнового вектора плазмона должна быть равна волновому вектору экситона. Если дипольный момент перехода молекулы расположен в плоскости, параллельной поверхности раздела фаз (рис. 1), то скалярное произведение в (7) равно

$$\mathbf{p}_{10} \cdot (i\mathbf{k} - \mathbf{e}_z k) = i|\mathbf{p}_{10}|(K \cos \alpha + k_{\perp} \sin \alpha).$$

Окончательно для матричного элемента находим

$$V_{fi} = \frac{i\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \sqrt{\frac{8\pi\hbar N \omega_s^3(k)}{\omega_{pl}^2 S \sqrt{k}}} \left(1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} e^{-2kl} \right)^{-1} |\mathbf{p}_{10}| (K \cos \alpha + k_{\perp} \sin \alpha) e^{-kz} \delta_{\mathbf{k}_{\parallel},\mathbf{K}} \quad (8)$$

$$\text{где } k = \sqrt{K^2 + k_{\perp}^2}.$$

Наличие символа Кронекера в (8), выражающего закон сохранения импульса, приводит к тому, что в (1) остается только суммирование по k_{\perp} .

Заменяя его интегрированием, приходим к следующему выражению для скорости передачи энергии

$$U(K) = \frac{8\pi|\mathbf{p}_{10}|^2}{\hbar\omega_{pl}^2 d} \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-2z\sqrt{K^2+k_{\perp}^2}}}{\sqrt{K^2+k_{\perp}^2}} \left(1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} e^{-2l\sqrt{K^2+k_{\perp}^2}} \right)^{-2} \times \\ \times (K \cos \alpha + k_{\perp} \sin \alpha)^2 \omega_s^3 \left(\sqrt{K^2+k_{\perp}^2} \right) \delta \left(\Omega(K) - \omega_s \left(\sqrt{K^2+k_{\perp}^2} \right) \right) dk_{\perp}, \quad (9)$$

где d – период линейной цепочки J - агрегата.

Чтобы выполнить интегрирование в (9) преобразуем дельта-функцию к виду

$$\delta \left(\Omega(K) - \omega_s \left(\sqrt{K^2+k_{\perp}^2} \right) \right) = \left| \frac{\partial \omega_s \left(\sqrt{K^2+k_{\perp}^2} \right)}{\partial k_{\perp}} \right|_{k_{\perp}=k_{\perp 0}}^{-1} \delta(k_{\perp} - k_{\perp 0}),$$

где $k_{\perp 0}$ - корень уравнения $\Omega(K) = \omega_s \left(\sqrt{K^2+k_{\perp}^2} \right)$.

Таким образом, для скорости передачи энергии получаем

$$U(K) = \frac{16\pi|\mathbf{p}_{10}|^2}{\hbar\omega_{pl}^2 d} \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^2 \frac{e^{-2z\sqrt{K^2+k_{\perp 0}^2}}}{\sqrt{K^2+k_{\perp 0}^2}} \left| \frac{\partial \omega_s \left(\sqrt{K^2+k_{\perp}^2} \right)}{\partial k_{\perp}} \right|_{k_{\perp}=k_{\perp 0}}^{-1} \times \\ \times \left(1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} e^{-2l\sqrt{K^2+k_{\perp 0}^2}} \right)^{-2} \left(K^2 \cos^2 \alpha + k_{\perp 0}^2 \sin^2 \alpha \right) \omega_s^3 \left(\sqrt{K^2+k_{\perp 0}^2} \right). \quad (10)$$

Нами были проведены расчеты скорости передачи энергии от поверхностных плазмонов к J – агрегатам тиацианина (ТС). В качестве материала подложки мы предполагали золото, для которого энергия объемного плазмона $\hbar\omega_{pl} = 9$ эВ, высокочастотная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{\infty} = 9.8$ [9]. Диэлектрическая проницаемость среды над прослойкой принималась равной $\varepsilon_2 = 1$. Параметры, характеризующие J – агрегаты, были взяты из работы [10]: период линейной цепочки $d = 0.4$ нм, угол между дипольным моментом перехода в молекуле и осью цепочки $\alpha = 24^\circ$, энергия перехода мономера в первое возбужденное синглетное состояние $\hbar\Omega_0 = 2.9$ эВ, энергия экситона в J - агрегате $\hbar\Omega_J = 2.613$ эВ. Дипольный момент перехода между основным и первым возбужденным синглетным состоянием молекулы ТС составляет $|\mathbf{p}_{10}| = 5.2$ Д.

Как известно [11], в оптической области спектра с излучением взаимодействуют только экситоны с $\mathbf{K} = 0$, т.к. длина волны излучения

значительно превосходит расстояние между молекулами J – агрегата. В результате экситон-плазмонного взаимодействия в рассматриваемой нами системе возбуждаться могут экситоны с любым волновым вектором, однако излучаться фотоны могут только из состояния с $\mathbf{K} = 0$. Поэтому расчеты скорости передачи энергии были проведены только для этого случая, как наиболее важного в плане практического приложения.

На рисунке 2 изображены законы дисперсии поверхностных плазмонов (5) в зависимости от толщины диэлектрической прослойки, проницаемость которой принималась равной $\epsilon_1 = 6$. Из рисунка видно, что чем больше толщина прослойки, тем резче падает энергия плазмона с ростом волнового числа, стремясь к постоянному значению $\hbar\omega_{pl}/\sqrt{\epsilon_\infty + \epsilon_1}$. Также на этом рисунке горизонтальной прямой показано значение энергии экситона. Точки пересечения этой прямой с дисперсионными кривыми определяют значения $k_{\perp 0}$ волновых чисел поверхностных плазмонов, обеспечивающие выполнение закона сохранения энергии.

Результаты расчетов скорости передачи энергии от поверхностных плазмонов к J – агрегату при различных значениях диэлектрической проницаемости прослойки представлены на рисунке 3. Из рисунка видно, что с увеличением толщины прослойки скорость передачи энергии падает. Величина обратная скорости передачи энергии представляет собой время жизни экситона по отношению к рождению поверхностного плазмона. Для сравнения на рисунке изображено время жизни экситона по отношению к излучению фотона (горизонтальная линия), которое, как известно, на три порядка меньше времени жизни одиночной молекулы [11] и составляет $\tau_{ex} \approx 11$ пс для J - агрегатов ТС. Если $U^{-1} > \tau_{ex}$, то преимущественно будет происходить перенос энергии от металлической подложки к J – агрегатам с последующим высвечиванием

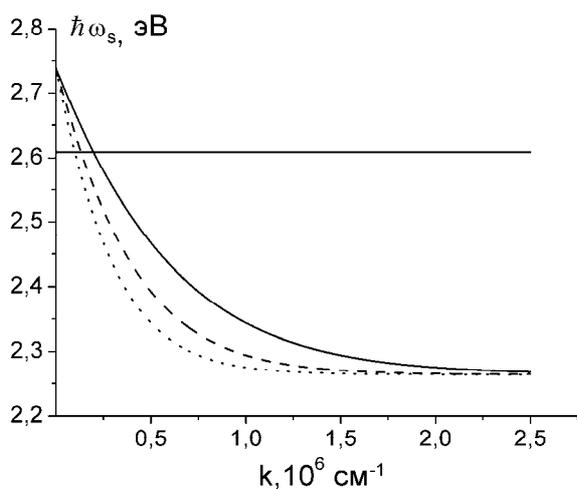


Рис. 2. Законы дисперсии поверхностных плазмонов при толщинах прослойки $l = 10$ нм (сплошная кривая), $l = 15$ нм (штриховая кривая), $l = 20$ нм (пунктир)

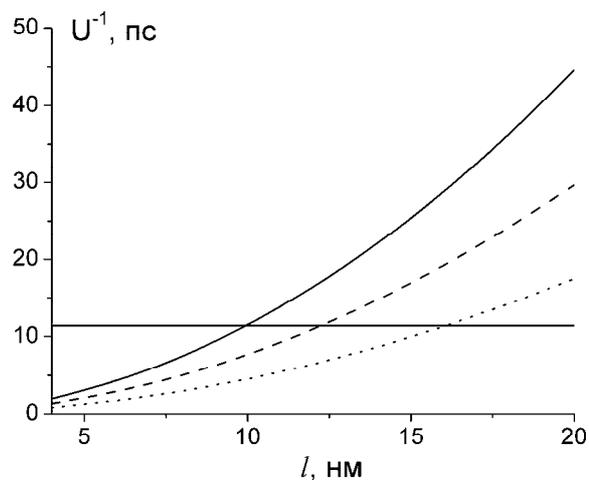


Рис. 3. Зависимости скорости передачи энергии (10) от толщины прослойки при различных диэлектрических проницаемостях: $\epsilon_1 = 6$ (сплошная кривая), $\epsilon_1 = 5$ (штриховая кривая), $\epsilon_1 = 4$ (пунктир)

фотона.

Таким образом, проведенные расчеты показали, что, варьируя материал и толщину диэлектрической прослойки между металлической подложкой и пленкой J – агрегатов, можно добиться одностороннего переноса энергии от плазмонов к френкелевским экситонам, что существенно при разработке новых органических излучателей света.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Оренбургской области (проект № 14-02-97000).

Список литературы

1. Лебедев, В.С. Оптические свойства композитных наночастиц благородных металлов, покрытых мономолекулярным слоем J-агрегата органического красителя / В.С. Лебедев, А.С. Медведев, Д.Н. Васильев, Д.А. Чубич, А.Г. Витухновский // *Квантовая электроника*. - 2010. – Т.40. -№ 3. –С. 246-253.

2. Витухновский, А.Г. Механизм передачи электронного возбуждения в органических светоизлучающих устройствах на основе полупроводниковых квантовых точек / А.Г. Витухновский, А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, Р.Б. Васильев, П.Н. Брунков, Д.Н. Бычковский // *Физика и техника полупроводников*. -2013. –Т. 47. – вып. 7. – С. 962-969.

3. Lebedev, V.S. Absorption and scattering of light by hybrid metal/J-aggregate nanoparticles: Plasmon-exciton coupling and size effects / V.S. Lebedev, A.S. Medvedev // *Journal of Russian Laser Research*. – 2013. – V. 34. – No. 4. – P. 303-322.

4. Витухновский, В.А. Экситон-плазмонный наноизлучатель / А.В. Витухновский, Д.А. Чубич // *Патент РФ №2417483*. – 2011. – 6с.

5. Prokhorov, V.V. Molecular arrangement in two-dimensional J-aggregate monolayers of cyanine dyes / V.V. Prokhorov, S.I. Pozin, D.A. Lypenko, O.M. PereLygina, E.I. Mal'tsev, A.V. Vannikov // *Macroheterocycles*. – 2012. – V. 5(4-5). – P. 371-376.

6. Нокс, Р. Теория экситонов : монография / Р. Нокс. – Москва: Мир, - 1966. – 220с.

7. Давыдов, А.С. Теория молекулярных экситонов : монография / А.С. Давыдов. – Москва: Наука, - 1968. – 296с.

8. Чмерева, Т.М. Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения вблизи проводящей пленки / Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко // *Известия ВУЗов. Физика*. - 2014. –Т.57. - №10. -С. 116-121.

9. Климов, В.В. Наноплазмоника : монография / В.В. Климов. -Москва: Физматлит, - 2009. - 480 с. – ISBN 978-5-9221-1030-3

10. Valleau, S. Exciton transport in thin-film cyanine dye J-aggregates / S. Valleau, S.K. Saikin, M.-H. Yung, A.A. Guzik // *The journal of chemical physics*. - 2012. – V. 137. – P. 034109.

11. Агранович, В.М. Теория экситонов : монография / В.М. Агранович. – Москва: Наука, - 1968. – 382с.