

УДК 535.015

## ОПТИЧЕСКАЯ БИСТАБИЛЬНОСТЬ В СИСТЕМЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ J-АГРЕГАТОВ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА\*

А. А. Заболотский

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1  
E-mail: zabolotskii@iae.nsk.su*

Рассмотрена тонкая плоская наносистема, состоящая из молекулярных цепочек J-агрегатов красителя, образующих вытянутые в одном направлении пучки, и расположенных вблизи них сферических наночастиц золота. Найдены выражения для поляризации экситонного перехода во внешнем поле с учётом взаимного влияния полей диполей мономеров, составляющих J-агрегат красителя, и для индуцированного диполя наночастицы. Показано, что в системе возможна реализация беззеркальной оптической бистабильности спектральной плотности флуоресценции J-агрегатов красителя в зависимости от интенсивности поля накачки. Параметры этой зависимости критическим образом обусловлены расстоянием между молекулярными пучками и наночастицами, а также углом между направлением поляризации поля и осью пучка J-агрегатов. Обсуждается применение свойств рассматриваемой наносистемы в качестве сенсора.

*Ключевые слова:* наноматериалы, J-агрегаты красителей, наночастицы, флуоресценция, оптическая бистабильность.

DOI: 10.15372/AUT20160112

**Введение.** Изучение свойств плазмон-экситонных возбуждений в молекулярных средах важно для выявления условий наиболее эффективного применения композитных сред в оптике, медицине и других областях. Плазмон-поляритонное взаимодействие (ППВ) задаёт локальное усиление электромагнитного поля вблизи металлических наночастиц (НЧ), что в комбинации с контролируемой экстинкцией в видимом и ИК-диапазонах открывает новые возможности по управлению оптическими свойствами материалов. Такое взаимодействие приводит к усилению флуоресценции, комбинационного рассеяния и другим оптическим эффектам [1–9]. Флуоресцентные молекулярные J-агрегаты красителей обладают уникальными спектральными свойствами, такими как узкие спектральные полосы, значительные коэффициенты экстинкции, предельно короткие времена высвечивания, малые времена релаксации и аномально высокая кубическая восприимчивость [10–16].

Формирование J-агрегатов вблизи металлических наночастиц приводит к появлению новых гибридных электронных состояний в результате экситон-плазмонного взаимодействия [6–9]. Как следствие, ППВ в композитах на основе экситонных материалов, содержащих молекулярные агрегаты, может существенно изменять параметры, в том числе в оптической бистабильности (ОБ) [17–22]. Существуют две причины усиления нелинейности в таких композитных материалах: частицы имеют размеры нанометрового диапазона, поэтому квантование носителей приводит к росту связей и сил осцилляторов переходов; локальное электрическое поле внутри частиц усиливается за счёт взаимного влияния металлических НЧ и поляризуемой диэлектрической среды. В металлических частицах из-за поверхностного плазмонного резонанса происходит рост локального поля. В результате

\*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-03833).

появляется беззеркальная ОБ в гибридной среде, состоящей из металлических НЧ и резонансной среды [17]. В работах [17–19] приведены расчёты, предсказывающие это явление в композитном материале из серебряных частиц, внедрённых в матрицу диоксида кремния вблизи поверхностно-плазмонного резонанса. В этих материалах внутренняя ОБ реализуется без резонатора и обусловлена тем, что резонанс в среде динамически сдвигается при изменении интенсивности света.

Композитные среды, включающие НЧ и протяжённые супрамолекулярные структуры, обладают особыми нелинейными характеристиками, которые можно применить при конструировании новых оптических материалов и устройств. В связи с этим представляет интерес изучение особенностей плазмон-экситонного взаимодействия в таких композитных средах и влияние на параметры оптических характеристик. В системе молекулярные J-агрегаты красителей — металлические НЧ критическую роль играет расстояние между молекулярными пучками и центрами наночастиц  $L$  [23]. Теория, построенная в приближении слабого экситонного возбуждения, даёт количественное объяснение этого эффекта в линейном по интенсивности поля приближении [23]. Для практических приложений нелинейно-оптических эффектов, таких как ОБ и другие, необходимо развитие теории с учётом физических особенностей наносистемы и геометрии взаимодействия.

В предлагаемой работе изучаются оптические свойства композитной среды, состоящей из наночастиц и длинных прямых пучков J-агрегатов псевдоцианиновых красителей. Исследуются линейный (для слабого внешнего поля) и нелинейный (для сильного внешнего поля) режимы. Основными возбуждениями в НЧ являются поверхностные плазмоны с непрерывным спектром с максимумом в области, близкой частоте экситонного возбуждения J-агрегата. В композитной гибридной структуре без внешнего электрического поля нет прямого взаимодействия между экситонами и плазмонами. Во внешнем поле кулоновское взаимодействие между зарядами приводит к образованию связанных состояний экситонов и плазмонов. Эта связь становится особенно сильной вблизи резонанса, когда энергия экситона находится в области плазмонного пика. Связь между возбуждением континуума и дискретным возбуждением J-агрегата способствует образованию нелинейной связи, которая может проявляться в возникновении беззеркальной ОБ. Оптическая бистабильность обнаруживается при достаточно сильном плазмон-экситонном возбуждении, которое возможно вследствие переноса энергии между плазмоном и экситоном. Как правило, для реализации ОБ в оптической среде требуется достаточно большая интенсивность внешнего поля, при которой частота Раби намного превышает ширину экситонной линии. Нелинейная стадия экситон-плазмонного взаимодействия в гибридной среде может характеризоваться качественно новыми эффектами в результате переноса энергии между непрерывным и дискретным спектрами.

Целью данной работы является исследование условий образования и характеристик беззеркальной ОБ в композитной среде, состоящей из наночастиц и длинных прямых пучков J-агрегатов псевдоцианиновых красителей.

**Вывод основных уравнений.** Для построения модели наносистемы в качестве физического примера используем композитную среду, синтезированную и экспериментально исследованную в [23], где получены супрамолекулярные структуры J-агрегатов цианинового красителя. Молекулы красителя образовывали длинные пучки, состоящие из цепочек J-агрегатов красителя. Толщина пучка в десятки раз меньше его длины. Пучки многократно покрывались полимером толщиной  $\approx 1,5$  нм. Затем в раствор вносились НЧ серебра. Подобранный концентрация НЧ отвечала эффективному ППВ. Вследствие этого подхода получались тонкие плоские образцы, содержащие пучки J-агрегатов и НЧ на расстоянии 0–20 нм от их поверхности. Считаем, что для моделирования такой среды наиболее эффективна концентрация НЧ, когда одна сферическая НЧ находится вблизи одного пучка J-агрегатов. Композитная среда состоит из приблизительно одинаковых цепочек молекул,

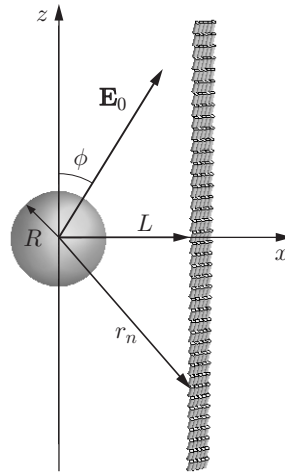


Рис. 1. Схема композитной среды: сферическая наночастица радиусом  $R$  (нм); однородный пучок J-агрегатов красителей, находящийся на расстоянии  $h$  (нм) от границы НЧ до пучка; поляризация внешнего поля направлена под углом  $\phi$  к оси пучка, параллельной оси  $z$

собранных в виде пучков, вытянутых вдоль одной оси. Полагаем также, что вкладом концов пучков и влиянием локальных полей НЧ на другие НЧ можно пренебречь. Такая модель композитной среды в целом отвечает экспериментальной ситуации, воспроизведённой в [23].

В предлагаемой работе достаточно ограничиться применением дипольного приближения и приближения среднего поля. Для малых расстояний между НЧ и молекулами J-агрегата дипольное приближение для поляризации НЧ невозможно. Это отклонение может быть скорректировано в рамках феноменологического подхода, представленного далее. Экситонный переход в молекуле, составляющей J-агрегат красителя, описываем в приближении двухуровневой среды (ДУС) [13, 20]. Предполагаем, что несущая частота внешнего переменного поля  $\omega_c$  находится вблизи частоты экситонного перехода и в области плазмонного резонанса металлической наносферы. Для практических реализаций удобно использовать тонкие полимерные плёнки J-агрегатов [10–16]. Считаем, что тонкая однородная композитная среда состоит из большого числа прямых пучков J-агрегатов, параллельных оси  $z$  и лежащих в плоскости  $y = 0$ , а также расположенных вблизи них сферических металлических НЧ. Простейший элемент такой среды, т. е. пучок J-агрегатов и одна НЧ, показан на рис. 1.

Электрическое поле в центре НЧ создаётся внешним полем и диполями возбуждённых экситонных переходов молекул красителя, образующих пучок J-агрегата. Поляризация молекулы в приближении ДУС  $\mathbf{P}_n = \boldsymbol{\mu}_n(\rho_n + \rho_n^*)$ , где  $\boldsymbol{\mu}_n$  — вектор недиагональной части матрицы дипольного момента молекулы, находящейся в точке  $z = nl$ ;  $\rho_n$  — недиагональная часть матрицы плотности экситонного перехода ДУС. Полагаем, что внутренние поля в J-агрегате не оказывают влияния на быстро осциллирующую часть поляризации ДУС и вектор  $\boldsymbol{\mu}_n$  направлен вдоль поляризации внешнего поля.

Поле  $\mathbf{E}_{NP} = (E_x^{NP}, E_z^{NP})$ , состоящее из внешнего поля и суммы полей диполей мономеров, образующих J-агрегат, в центре НЧ имеет вид

$$E_x^{NP} = E_0 \sin \phi + \sum_{n,m} P_n \frac{3(L \cos \phi + nl \sin \phi)L - r_n^2 \sin \phi}{\epsilon_1 r_n^5}, \quad (1)$$

$$E_z^{NP} = E_0 \cos \phi + \sum_{n,m} P_n \frac{3(L \cos \phi + nl \sin \phi)nl - r_n^2 \cos \phi}{\epsilon_1 r_n^5}. \quad (2)$$

Здесь  $r_n = \sqrt{L^2 + (nl)^2}$ ;  $L = R + h$ ,  $R$  — радиус НЧ,  $h$  — кратчайшее расстояние от поверхности НЧ до цепочки J-агрегата;  $\phi$  — угол между осью молекулярного пучка и направлением поляризации внешнего поля (см. рис. 1);  $\epsilon_1 = (2\epsilon_h + \epsilon_J)/(3\epsilon_h)$  — эффективная нерезонансная диэлектрическая проницаемость молекулярной среды,  $\epsilon_h$  и  $\epsilon_J$  — нерезонансные диэлектрические проницаемости окружающей среды и J-агрегата соответственно. Чаще всего J-агрегаты в тонкой плёнке находятся в полимерной среде с диэлектрической проницаемостью для оптических частот, близкой к проницаемости воды. Точные значения  $\epsilon_J$  нам неизвестны. Для простоты будем считать  $\epsilon_J = \epsilon_h$ .

Рассматриваем случай малых размеров НЧ и расстояний, т. е.  $k_0 r_n \ll 1$ , где  $k_0 = \omega \sqrt{\epsilon_h}/c$  — волновой вектор в окружающей среде и  $\epsilon_h$  — диэлектрическая проницаемость окружающей среды. Изменением дипольных моментов с номером  $n$ , связанных с кривизной, поворотом пучка вокруг оси и другими геометрическими эффектами, пренебрегаем, т. е.  $\boldsymbol{\mu}_n \equiv \boldsymbol{\mu}_0$ . В формулах (1) и (2) суммирование происходит по молекулам, составляющим одну цепочку агрегата. Считаем, что поперечный размер молекулярного пучка, как и в экспериментальной ситуации [23], много меньше  $L$ . Отметим, что поперечный размер мономеров псевдоцианина в цепочке J-агрегата в 3–4 раза меньше его длины. Поэтому вклад остальных  $n_t - 1$  цепочек, образующих пучок J-агрегата, можно с достаточной точностью учесть введением множителя  $n_t$ .

Электромагнитное поле в точке  $z = nl$  цепочки J-агрегата включает в себя внешнее поле  $\mathbf{E}_0$  и поле индуцированной поляризации НЧ. Для  $k_0 r_n \ll 1$  в дипольном приближении это поле имеет вид

$$\mathbf{E}_J(n) = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mu_{NP} \mathbf{n}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n}) - \mu_{NP}}{\epsilon_2 r_n^3} (B + B^\dagger), \quad (3)$$

где  $\mathbf{n} = \mathbf{r}_n/r_n$ ,  $\mu_{NP}$  — индуцированный дипольный момент НЧ;  $\mathbf{m} = \boldsymbol{\mu}_{NP}/\mu_{NP}$ , направление этого вектора совпадает с направлением поляризации внешнего поля и  $\mu_{NP} = |\boldsymbol{\mu}_{NP}|$ ;  $B$  — оператор рождения плазмона;  $\epsilon_2 = (2\epsilon_h + \epsilon_J)/3$ .

Компоненты электрического поля в точке  $z = nl$  цепочки агрегата имеют вид (см. рис. 1)

$$E_x^J = E_0 \sin \phi + P_{NP} \frac{3(L \cos \phi + nl \sin \phi)L - r_n^2 \sin \phi}{\epsilon_2 r_n^5}, \quad (4)$$

$$E_z^J = E_0 \cos \phi + P_{NP} \frac{3(L \cos \phi + nl \sin \phi)nl - r_n^2 \cos \phi}{\epsilon_2 r_n^5}, \quad (5)$$

где  $P_{NP} = \mu_{NP}(B + B^\dagger)$ .

Перейдём к приближению квазимонохроматической волны. Для электрического поля и других быстроосциллирующих функций получаем следующие представления:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_0 &= \mathbf{F}_0 \exp(-i\omega t) + \text{c.c.}; & \mathbf{E}_J &= \mathbf{F}_J \exp(-i\omega t) + \text{c.c.}; \\ \mathbf{E}_{NP} &= \mathbf{F}_{NP} \exp(-i\omega t) + \text{c.c.}; \end{aligned} \quad (6)$$

$$B = b \exp(-i\omega t) + \text{c.c.}; \quad \rho_n = \zeta_n \exp(-i\omega t) + \text{c.c.},$$

где  $\mathbf{F}_0$ ,  $\mathbf{F}_J$ ,  $\mathbf{F}_{NP}$ ,  $b$ ,  $\zeta_n$  — соответствующие амплитуды. Считаем, что временной масштаб изменения этих амплитуд много больше характерных времён взаимодействия поля с наносистемой.

Дипольный момент сферической наночастицы  $\mu_{NP}$ , вычисленный в работе [24], имеет вид

$$\mu_{NP} \approx \left( \frac{4R^3 \pi^3 \epsilon_0 \hbar \omega_{NP}}{9\sqrt{3}} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где  $\omega_{NP}$  — собственная частота бозона,  $R$  — радиус частицы. Динамика бозона описывается уравнением

$$\partial_t b + (i\omega_{NP} - i\omega + \gamma_{NP})b = i \frac{\mu_{NP}}{\hbar} (\mathbf{F}_{NP} \cdot \mathbf{F}_{NP}). \quad (8)$$

Здесь  $\omega_{NP}$  и  $\gamma_{NP}$  — частота поверхностного плазмонного резонанса и константа затухания НЧ соответственно. Отметим, что  $p_{NP} = \mu_{NP}(b + b^*)$  — индуцированная локальным полем  $E_{NP}$  поляризация НЧ.

Параметры, входящие в уравнение (8), определяем из спектральной зависимости сечения поглощения отдельной НЧ, которая пропорциональна выражению

$$\sigma_{abs}(\omega) \propto \text{Im} \frac{\omega}{\omega_{NP} - \omega + i\gamma_{NP}}. \quad (9)$$

Рассматриваем в качестве примера случай золотых наночастиц с радиусом  $R \sim 10$  нм. Форма линии поглощения светового поля золотой сферической наночастицей, наблюдаемая в эксперименте, изображена на рис. 2 сплошной кривой. Спектр, определяемый выражением (9), показан пунктирной кривой. Увеличение поглощения в синей части спектра может быть объяснено частично в рамках подхода Ми [2] и вкладом межзонных переходов в металле. Сравнивая (9) с известными экспериментальными данными для серебряных НЧ [23], видим, что в области резонанса  $\omega \approx \omega_{NP}$  модель плазмона во внешнем поле, сводящаяся к уравнению (8), даёт хорошее согласие с экспериментом. Сравнение выражения для интенсивности флуоресценции с экспериментальными значениями показало, что вклад коротковолновой области существенно проявляется для малых расстояний  $h \sim 1-5$  нм. Этот вклад может быть учтён в рамках феноменологического подхода введением дополнительных членов, описывающих поглощение в синей части спектра.

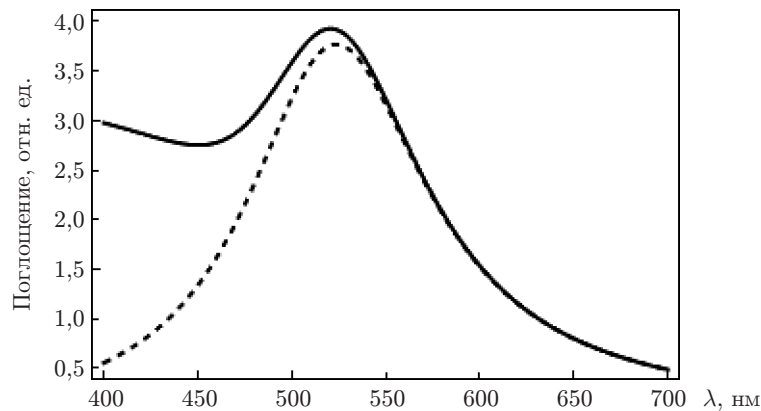


Рис. 2. Зависимости сечения поглощения  $\sigma_{abs}$  от длины волны  $\lambda$

Уравнения Блоха ДУС в приближении вращающейся волны для  $n$ -й молекулы в цепочке J-агрегата имеют вид

$$\partial_t \zeta_n + (i\omega_J - i\omega + \gamma_J)\zeta_n = i \frac{(\boldsymbol{\mu}_0 \cdot \mathbf{F}_J)\eta_n}{\hbar}, \quad (10)$$

$$\partial_t \eta_n + \gamma_0(\eta_n - \rho_0) = \frac{i}{\hbar} [(\boldsymbol{\mu}_0 \cdot \mathbf{F}_J)^* \zeta_n - (\boldsymbol{\mu}_0 \cdot \mathbf{F}_J)\zeta_n^*], \quad (11)$$

где  $\gamma_J^{-1}$  и  $\gamma_0^{-1}$  — времена релаксации;  $\eta_n$  — разность заселённостей уровней ДУС;  $\rho_0$  — разность заселённостей при отсутствии взаимодействия.

**Решение для слабого возбуждения среды.** Считаем, что амплитуда внешнего поля  $F_0$  постоянна и однородна. Стационарное монохроматическое решение уравнения (8) имеет вид

$$b(\omega, L) = \frac{\mu_{NP} \left( F_0 + \mu_0 \sum_{-\infty}^{\infty} f_n \zeta_n \right)}{\hbar \tilde{\omega}_{NP}}, \quad (12)$$

где  $\tilde{\omega}_{NP} = \omega_{NP} - \omega - i\gamma_{NP}$ ;

$$f_n(L) = \frac{(3L^2 - nl^2) \sin^2 \phi - 2nlL \sin(2\phi) - L^2}{\epsilon_2(L^2 + n^2l^2)^{5/2}}. \quad (13)$$

Из (8) и (10) получаем систему нелинейных уравнений

$$\zeta_n - \eta_n \frac{\mu_0^2 \mu_{NP}^2 f_n}{\epsilon_1 \hbar^2 \tilde{\omega}_{NP} \tilde{\omega}_J} \sum_{m=-\infty}^{\infty} f_m \zeta_m = \eta_n \frac{\mu_0 F_0}{\hbar \tilde{\omega}_J} \left( 1 + \frac{\mu_{NP}^2 f_n}{\hbar \tilde{\omega}_{NP}} \right), \quad (14)$$

где  $\tilde{\omega}_J = \omega_J - \omega - i\gamma_J$ .

Из (14) находим

$$\eta_n = \frac{\zeta_n \hbar^2 \tilde{\omega}_J \tilde{\omega}_{NP}}{\mu_0 \left[ F_0 (\hbar \tilde{\omega}_{NP} + \mu_{NP}^2 f_n) + \mu_{NP}^2 \mu_0^2 f_n \sum \zeta_m f_m \right]}. \quad (15)$$

Рассмотрим предел слабого однородного возбуждения экситонного перехода  $\eta_n \equiv \rho_0 \approx -1$ . Считая, что  $L \gg l$ , перейдём к континуальному пределу по  $nl \rightarrow z$ ,  $\zeta_n \rightarrow \zeta(z)$ ,  $f_n \rightarrow f(z)$  и  $\sum_n \rightarrow l^{-1} \int dz$ . Введём обозначение

$$(f_1, f_2) = \frac{1}{l} \int_{-\infty}^{\infty} f_1(z) f_2(z) dz. \quad (16)$$

В правых частях выражений (1) и (2) суммирование выполняется вдоль одной цепочки мономеров. Величину  $n_l = 2L/l$  в (10) можно считать эффективным числом молекул красителя, взаимодействующих с НЧ. Поскольку пучок агрегатов состоит из нескольких цепочек, необходимо добавить суммирование по всем таким цепочкам. Считая, что толщина пучка много меньше  $L$ , вклад всех  $n_t$  цепочек J-агрегатов, составляющих пучок, моделируем введением дополнительного фактора  $n_t$  в правой части уравнений (10) и (11). С учётом толщины пучка эффективное число молекул, взаимодействующих с НЧ,  $N_0 = n_l n_t$ .

Интегрируя (14) с весом  $f(z)$  и исключая  $(\zeta, f)$ , находим решение этого уравнения:

$$\zeta(z) = \frac{\rho_0 F_0 A_J \{1 + f(z) A_{NP} + \rho_0 A_J A_{NP} [f(z)(1, f) - (f, f)]\}}{\hbar \mu_0 [1 - \rho_0 A_J A_{NP} (f, f)]}, \quad (17)$$

где  $A_J = \mu_J^2 / (\epsilon_h \hbar \tilde{\omega}_J)$ ;  $A_{NP} = \mu_{NP}^2 / (\hbar \tilde{\omega}_{NP})$ ;

$$(1, f) = n_t \frac{N_0 \sin(\phi)^2}{\epsilon_2 L^3}; \quad (18)$$

$$(f, f) = n_t \frac{3N_0 \pi [22 - 16 \cos(2\phi) + 3 \cos(4\phi)]}{256 \epsilon_2^2 L^6}. \quad (19)$$

Если пучки J-агрегатов ориентированы в плоскости хаотически, то следует усреднить произведения проекции дипольных моментов молекул красителя и НЧ на направления поляризации локальных полей по углу  $\phi$ . После усреднения выражения (13)

$$f^a(z) = \frac{(L^2 - z^2)}{2\epsilon_2 (L^2 + z^2)^{5/2}}. \quad (20)$$

Усредняя по углу  $\phi$  выражения (18) и (19) и учитывая суммирование по поперечному сечению пучка, находим

$$(1, f^a) = \frac{N_0}{\epsilon_2 L^3}; \quad (f^a, f^a) = \frac{33\pi N_0}{128 \epsilon_2^2 L^6} \approx \frac{N_0 \pi}{4 \epsilon_2^2 L^6}. \quad (21)$$

В итоге выражение (14) принимает вид

$$\zeta(z) \approx \frac{\rho_0 F_0 A_J \left[ 1 + \frac{A_{NP} (L^2 - z^2)}{2\epsilon_2 (L^2 + z^2)^{5/2}} + \frac{N_0 \rho_0 A_J A_{NP}}{\epsilon_2^2 L^3} \left( \frac{L^2 - z^2}{(L^2 + z^2)^{5/2}} - \frac{\pi}{4L^3} \right) \right]}{\hbar \mu_0 \left( 1 - \frac{N_0 \pi \rho_0 A_J A_{NP}}{4\epsilon_2^2 L^6} \right)}, \quad (22)$$

где  $L = R + h$ ,  $h_m \approx h$  — среднее значение.

В (17) в основном вносят вклад экситонные возбуждения молекул, локализованные в интервале  $-L/2 \lesssim z \lesssim L/2$ . Выражение, аналогичное (17), может быть получено в предположении, что все экситонные возбуждения локализованы в точке  $z = 0$ . Считаем, что  $\rho_n \approx \rho_0$  не зависит от  $n$ , т. е.  $\mathbf{P}_n \equiv \mathbf{P}_0 = \boldsymbol{\mu}_0 (\rho_0 + \rho_0^*)$ ,  $\boldsymbol{\mu}_0 = (\mu_0 \sin \phi, \mu_0 \cos \phi)$ . В пределе  $nl \rightarrow z$  заменяем распределение (13) выражением

$$g(z) = (1, f) \delta(z) = \frac{N_0 \sin(\phi)^2}{\epsilon_2 L^3}, \quad (23)$$

где  $N_0$  — эффективное число взаимодействующих с НЧ молекул в пучке J-агрегата. Правую часть выражения (22) можно интерпретировать как  $N_0$  молекул, локализованных в точке  $z = 0$  на расстоянии  $L$  от НЧ и имеющих эффективный дипольный момент  $\sim (\mu_0 \sin(\phi))$ . Оценим максимальное значение возникающей при этом ошибки, используя выражение (17). Проведём численный анализ разности зависимостей  $|\zeta|$  от  $\lambda$  и  $h$  для функции  $f_n \rightarrow f(z)$  и  $f(z) \rightarrow g(z)$ . Обнаружено, что относительная разность зависит от угла  $\phi$ . Максимальное значение относительного отклонения результатов  $\approx 16\%$  достигается в окрестности  $\phi = 0$  и обращается в нуль в области  $\phi = \pi/2$ . Таким образом, аппроксимация

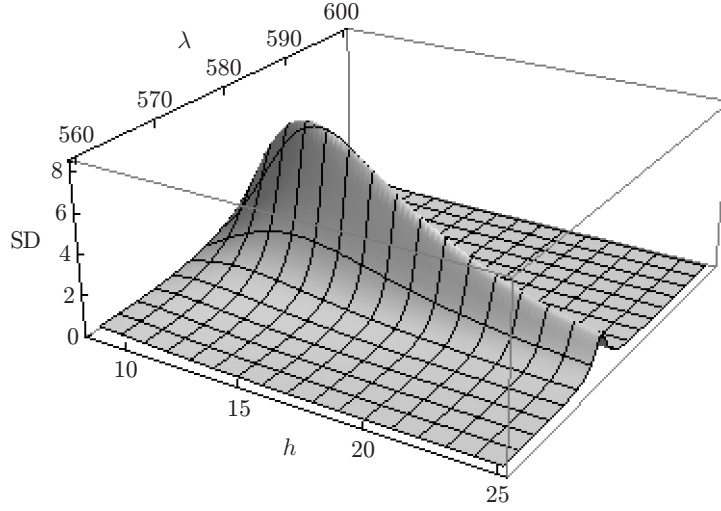


Рис. 3. Зависимость SD от  $\lambda$  (нм) и кратчайшего расстояния пучка J-агрегата от поверхности НЧ  $h$  (нм) для параметров [23] (SD — спектральная плотность, пропорциональная  $|\zeta(0)|^2$  и нормированная на величину  $\max|\zeta(0)|^2$  при слабом возбуждении экситонных переходов)

распределения (13) переходом (23) даёт удовлетворительное описание зависимости  $|\zeta|$  от  $h$  и  $\lambda$  в области  $\phi \sim \pi/2$ . Как отмечено выше, гибридную среду можно аппроксимировать сферической НЧ и  $N_0$  молекулами красителя, сосредоточенными в точке  $(x = L, z = 0)$ . В этом приближении для описания спектральной плотности достаточно знать  $\zeta(0)$  (22). Поскольку  $\zeta(0)$  — функция от  $L$  и длины волны  $\lambda$ , то спектральная плотность поля флуоресценции, пропорциональная  $|\zeta_0|^2$ , зависит не только от длины волны, но и от расстояния  $h$  между ДУС и НЧ. Эта зависимость для значений констант [23] показана на рис. 3.

**Оптическая бистабильность.** Описание нелинейной стадии требует решения системы уравнений (14), что для большого числа молекул в J-агрегате возможно только численно и невозможно в явной аналитической форме. Для упрощения дальнейшего анализа рассмотрим стационарные нелинейные эффекты в изучаемой наносистеме в рамках приближения (23). Из (11) находим, что  $\eta_n$  удовлетворяет уравнению

$$(\eta_n - \rho_0) = -\frac{\Omega^2 \eta_n}{W_0} [1 + (P_n + \nu_p)^2] \left( 2 + 3 \frac{\eta_n Q P_n}{1 + \nu_p^2} \right), \quad (24)$$

где  $\Omega = \mu_0 |F_0| (\hbar \sqrt{\gamma_0 \gamma_J})^{-1}$  — безразмерный параметр;

$$W_0(n) = (1 + \nu_J^2)(1 + \nu_p^2) + 2QP_n(1 - \nu_J \nu_p) \eta_n + Q^2 P_n^2 \eta_n^2; \quad (25)$$

$$Q(L) = \frac{\mu_0^2 f_{\text{eff}}(L)}{\hbar \gamma_J}; \quad P_n(L) = \frac{\mu_{NP}^2 g_n(L)}{\hbar \gamma_{NP}}; \quad \nu_J = \frac{\omega - \omega_J}{\gamma_J}; \quad \nu_p = \frac{\omega - \omega_{NP}}{\gamma_{NP}}. \quad (26)$$

Сделаем дальнейшее упрощение:  $g_n \rightarrow g_0$ . В этом приближении выражение (24) принимает вид

$$\eta_0 = \frac{\zeta_0 \hbar^2 \tilde{\omega}_J \tilde{\omega}_{NP}}{\mu_0 [F_0 (\hbar \tilde{\omega}_{NP} + \mu_{NP}^2 g_0) + \mu_{NP}^2 \mu_0^2 g_0 \zeta_0 f_{\text{eff}}]}. \quad (27)$$

Уравнения (24) и (27) задают неоднозначную в общем случае зависимость  $\zeta_0$  от  $|F_0|^2$ .



Определив фазу  $\theta_0$  стационарного решения  $\zeta(0) = \zeta^{(0)} \exp(i\theta_0)$  из условия  $\text{Im}\eta_0 = 0$ , найдём зависимость  $\zeta^{(0)}$  от  $\eta_0$ . В общем виде данное выражение слишком громоздко для анализа, поэтому для иллюстрации положим  $\omega = \omega_J = \omega_p$ . В таком случае для  $\text{Im}F_0 = 0$  из (27) и условия  $\text{Im}\eta_0 = 0$  получаем

$$\theta_0 = \arccos \left[ \frac{P_0}{\sqrt{1 + P_0^2}} \right], \quad (28)$$

$$\eta_0 = \frac{\zeta^{(0)} \hbar^2 \gamma_J \gamma_{NP} [-g_0 \mu_{NP} (f_{\text{eff}} \zeta^{(0)} + E_0 \cos \theta_0) + F_0 \gamma_{NP} \hbar \sin \theta_0]}{\mu_0 [2\zeta^{(0)} F_0 f_{\text{eff}} g_0 \mu_{NP} S + \mu_{NP}^2 g_0^2 (F_0^2 + f_{\text{eff}}^2 \zeta^{(0)2}) + F_0^2 \gamma_{NP}^2 \hbar^2]}, \quad (29)$$

где  $S = g_0 \mu \cos \theta_0 - \gamma_{NP} \hbar \sin \theta_0$ .

**Оценки и обсуждение результатов.** Значения физических констант наносистемы определим, сравнивая литературные и экспериментальные данные. Сопоставив экспериментальные результаты [1–9], с помощью выражения (9) находим  $\omega_{NP} = 568,87$  ТГц,  $\gamma_{NP} = 59,6$  ТГц. Для радиуса НЧ  $R = 8,5$  нм получаем из выражения (7)  $\mu_{NP} = 2,424 \times 10^{-15}$  СГС. Для J-агрегатов цианиновых красителей выберем известные значения констант при комнатной температуре [4, 15]:  $\hbar\omega_J = 2,150$  эВ ( $\lambda_J = 576,6$  нм),  $\hbar\gamma_J = 0,007$  эВ,  $\hbar\gamma_0 = 5 \cdot 10^{-6}$  эВ,  $\mu_0 = 8,91 \cdot 10^{-18}$  СГС. Здесь  $\gamma_J$  учитывает как неоднородное, так и однородное уширение [23].

Продольный и поперечный размеры мономера оксицианина [4] составляют  $l = 1,55$  нм и  $l_t = 0,4$  нм соответственно. В [23] экспериментально исследовано взаимодействие J-агрегатов цианинового красителя с наночастицами серебра. Из рис. 5 в [23] можно оценить толщину среднего пучка в 5–10 нм, т. е. в пучке находится  $n_t \sim 10$ –25 цепочек агрегатов. С учётом толщины пучка для  $L = 10$ –30 нм определяем общее эффективное число молекул, взаимодействующих с НЧ:  $N_0 = n_l n_t \sim 20$ –1000. В эксперименте работы [23] значение  $N_0 \approx 40$ . В любом случае  $N_0 \gg 1$ , величина  $N_0$  входит в знаменатель выражения и оказывает влияние на положение спектрального максимума  $|\zeta(\lambda)|^2$  и изменение его с расстоянием  $h$ . В экспериментах, проведённых в [23], существенного смещения максимума с изменением  $h$  не наблюдалось. Отчасти это может быть связано с хаотической ориентацией в плоскости молекулярных пучков.

Уравнения (24) и (29) определяют в общем случае многозначную зависимость  $\zeta_n^{(0)}$  от  $|F_0|^2$ . Численный анализ системы уравнений, выполненный для вышеприведённых значений физических констант, показал, что в среде возможна беззеркальная ОБ в зависимости  $|\zeta(0)|^2$  от амплитуды внешнего поля. Поскольку  $f_{\text{eff}}(L)$  и  $g_0$  — функции от  $h$  и  $\phi$ , то параметры ОБ зависят от изменения расстояния до НЧ и угла  $\phi$ . Это свойство наносистемы позволяет управлять её оптическими характеристиками, причём параметры ОБ высокочувствительны к изменению расстояния  $h$  и угла  $\phi$ . На рис. 4 и 5 показано изменение бистабильной зависимости интенсивности флуоресценции от амплитуд внешнего поля, расстояния  $h$  и угла  $\phi$  соответственно.

Для реализации ОБ в оптической среде требуется достаточно большая интенсивность внешнего поля, при которой частота Раби намного превышает ширину экситонной линии. В предлагаемой работе обнаружено, что для нелинейной стадии экситон-плазмонного взаимодействия в гибридной среде существенны эффекты переноса энергии между непрерывным и дискретным спектрами. Оптическая бистабильность в системе НЧ — J-агрегат наблюдается при частоте Раби, почти на порядок меньшей ширины линии красителя. Это связано с влиянием поля индуцированного диполя близко расположенной НЧ и когерентностью экситонного возбуждения в пучке J-агрегатов псевдоизоцианина.

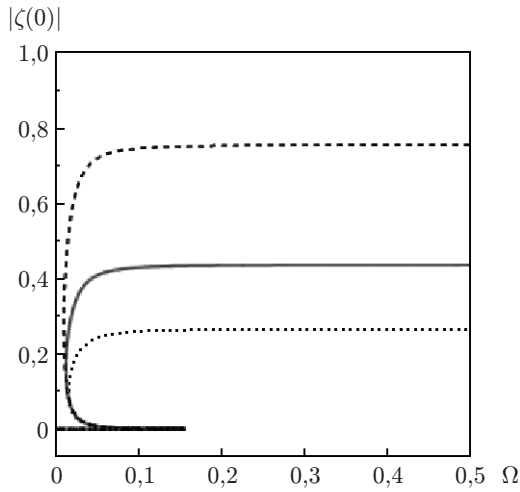


Рис. 4. Зависимости  $|\zeta(0)|$  от  $\Omega$  для  $\phi = -\pi/2$  и разных расстояний  $h$  между НЧ и молекулярным пучком:  $h = 15$  нм (сплошная кривая),  $13$  нм (пунктирная),  $17$  нм (точечная)

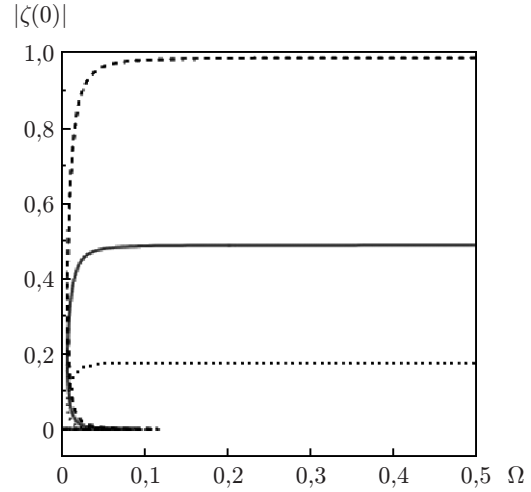


Рис. 5. Зависимости  $|\zeta(0)|$  от  $\Omega$  для  $h = 10$  нм и разных углов  $\phi$  между направлениями поляризации внешнего поля и осью J-агрегата:  $\phi = -\pi/3$  (сплошная кривая),  $-\pi/2,6$  (пунктирная),  $-\pi/3,6$  (точечная)

**Заключение.** В данной работе изучались характеристики наносистемы, состоящей из длинных пучков молекулярных J-агрегатов красителей и золотых сферических наночастиц. Такая среда обладает новыми физическими характеристиками, высокой чувствительностью к изменениям расстояния между НЧ и молекулярным пучком, поляризации поля, числа возбуждённых молекул, участвующих в экситон-плазмонном взаимодействии. Анализ формулы (22) показал, что пропорциональная  $|\zeta(0)|^2$  спектральная плотность флуоресценции критическим образом зависит от эффективного числа мономеров в J-агрегате  $N_0$ , находящихся вблизи НЧ. В экспериментальной работе [25] исследовалось влияние НЧ на флуоресценцию молекулы красителя, имплантированной в молекулу ДНК и окружённой четырьмя сферическими наночастицами золота. Обнаружено усиление люминисценции в 160 раз и уменьшение времени высвечивания в 300 раз. Применение формулы (22) к анализу этой экспериментальной ситуации даёт близкие значения для усиления флуоресценции. Для  $N_0 = 0,25$  (на одну молекулу красителя приходится четыре НЧ),  $R = 5$  нм и  $h = 1-3$  нм получаем усиление флуоресценции в 100–200 раз. Схема, аналогичная показанной на рис. 1, может быть использована для детектирования больших молекул, таких как молекулы белка или ДНК с имплантированными молекулами красителя или небольшим отрезком J-агрегата красителя. Для длины когерентности  $N_c > 1$  эффективность плазмон-поляритонного взаимодействия выше, что приводит к изменению оптических характеристик среды, в частности к относительному росту интенсивности флуоресценции. Обнаруженная зависимость положения максимума флуоресценции от  $N_c$  может быть применена для оценки этой величины при разных температурах и влиянии окружающей среды, а наносистема — для измерения физических характеристик молекулярных цепочек, включающих молекулы с резонансным оптическим переходом.

Автор выражает благодарность А. Э. Симанчуку, А. И. Плеханову (Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия) и А. В. Сорокину (НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков) за плодотворное обсуждение различных аспектов работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ming T., Chen H., Jiang R. et al.** Plasmon-controlled fluorescence: Beyond the intensity enhancement // *Journ. Phys. Chem. Lett.* 2012. **3**, N 191. P. 191–202.
2. **Lakowicz J. R., Ray K., Chowdhury M. et al.** Plasmon-controlled fluorescence: A new paradigm in fluorescence spectroscopy // *Analyst.* 2008. **133**, N 10. P. 1308–1346.
3. **Anger P., Bharadwaj P., Novotny L.** Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence // *Phys. Rev. Lett.* 2006. **96**, N 11. 113002.
4. **Kühn S., Hükanson U., Rogobete L., Sandoghdar V.** Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna // *Phys. Rev. Lett.* 2006. **97**, N 1. 017402.
5. **Mahmoud M. A., Poncheri A. J., Phillips R. L., El-Sayed M. A.** Field enhancement of the exciton-exciton annihilation process in a poly(p-phenyleneethynylene) fluorescent polymer by Ag nanocubes // *Journ. Amer. Chem. Soc.* 2010. **132**, N 8. P. 2633–2641.
6. **Wiederrecht G. P., Wurtz G. A., Hranisavljevic J.** Coherent coupling of molecular excitons to electronic polarizations of noble metal nanoparticles // *Nano Lett.* 2004. **4**, N 11. P. 2121–2125.
7. **Uwada T., Toyota R., Masuhara H., Asahi T.** Single particle spectroscopic investigation on the interaction between exciton transition of cyanine dye J-aggregates and localized surface plasmon polarization of gold nanoparticles // *Journ. Phys. Chem. C.* 2007. **111**, N 4. P. 1549–1552.
8. **Dintinger J., Klein S., Bustos F. et al.** Strong coupling between surface plasmon-polaritons and organic molecules in subwavelength hole arrays // *Phys. Rev. B.* 2005. **71**, N 3. 035424.
9. **Bellessa J., Bonnard C., Plenet J. C., Mugnier J.** Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor // *Phys. Rev. Lett.* 2004. **93**, N 3. 036404.
10. **De Boer S., Wiersma D. A.** Dephasing-induced damping of superradiant emission in J-aggregates // *Chem. Phys. Lett.* 1990. **165**, N 1. P. 45–53.
11. **Knoester J.** Nonlinear optical susceptibilities of disordered aggregates: A comparison of schemes to account for intermolecular interactions // *Phys. Rev. A.* 1993. **47**, N 3. P. 2083–2098.
12. **Spano F. C.** Pump-probe spectrum of interacting one-dimensional excitons: biexcitons and J-aggregates // *Chem. Phys. Lett.* 1995. **234**, N 1–3. P. 29–34.
13. **J-aggregates** /Ed. T. Kobayashi. Singapore: World Scientific Publishing, 1996. 502 p.
14. **Малюкин Ю. В., Семиноженко В. П., Товмаченко О. Г.** Проявление автолокализации экситонных возбуждений в J-агрегатах // *ЖЭТФ.* 1995. **107**, вып. 3. С. 812–823.
15. **Kühn O., Sundström V.** Pump-probe spectroscopy of dissipative energy transfer dynamics in photosynthetic antenna complexes: a density matrix approach // *Journ. Chem. Phys.* 1997. **107**, N 11. P. 4154–4164.
16. **Markov R. V., Plekhanov A. I., Shelkovnikov V. V., Knoester J.** Giant nonlinear optical response of interacting one-dimensional Frenkel excitons in molecular aggregates // *Phys. Status Solidi (b).* 2000. **221**, N 1. P. 529–533.
17. **Haus J. W., Inguva R., Bowden C. M.** Effective-medium theory of nonlinear ellipsoidal composites // *Phys. Rev. A.* 1989. **40**, N 10. P. 5729–5734.
18. **Haus J. W., Kalyaniwalla N., Inguva R., Bowden C. M.** Optical bistability in small metallic particle composites // *Journ. Appl. Phys.* 1989. **65**, N 4. P. 1420–1423.
19. **Kalyaniwalla N., Haus J. W., Inguva R., Birnboim M. H.** Intrinsic optical bistability for coated spheroidal particles // *Phys. Rev. A.* 1990. **42**, N 9. P. 5613–5621.
20. **Заболотский А. А.** Локализованные состояния в тонкой пленке // *Оптика и спектроскопия.* 2000. **89**, № 2. С. 294–298.

- 
21. **Заболотский А. А.** Оптическая бистабильность в тонких молекулярных пленках // Оптика и спектроскопия. 2006. **101**, № 4. С. 644–653.
  22. **Заболотский А. А.** Самолокализация экситонов и нелинейно-оптические свойства J-агрегатов в тонкой периодической среде // ЖЭТФ. 2008. **133**, вып. 2. С. 466–476.
  23. **Sorokin A. V., Zabolotskii A. A., Pereverzev N. V. et al.** Plasmon controlled exciton fluorescence of molecular aggregates // Journ. Phys. Chem. C. 2014. **118**, N 14. P. 7599–7605.
  24. **Sorokin A. V., Zabolotskii A. A., Pereverzev N. V. et al.** Metal-enhanced fluorescence of pseudoisocyanine J-aggregates formed in layer-by-layer assembled films // Journ. Phys. Chem. C. 2015. **119**, N 5. P. 2743–2751.
  25. **Ritchie R. H., Wilems R. E.** Photon-plasmon interaction in a nonuniform electron gas. I // Phys. Rev. 1969. **178**, N 1. P. 372–381.

*Поступила в редакцию 24 июля 2014 г.*

---