

УДК 543.421/.422:535.137

ВЛИЯНИЕ ОСТРОВКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА АГРЕГАЦИЮ И УСИЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПСЕВДОИЗОЦИАНИНА

Н.А. Торопов, Т.А. Варгянян

Приведены результаты экспериментального исследования влияния серебряных островковых пленок на агрегацию и оптические свойства молекулярных слоев псевдоизоцианинового красителя. Образцы создавались напылением металла на диэлектрические подложки в высоковакуумной камере и покрывались молекулярными слоями методом spin-coating. Морфология островковых пленок исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Спектры поглощения образцов снимались на спектрофотометре. Анализ компонентного состава молекулярных слоев с наночастицами Ag показал наличие полосы поглощения, которая не наблюдалась в спектрах поглощения тонкой пленки и спиртового раствора псевдоизоцианина. Идентификация обнаруженной полосы производилась по спектрам поглощения водного раствора псевдоизоцианина и тонкой пленки, приготовленной из водно-спиртового раствора с добавлением NaCl. Установлено, что полученная полоса поглощения соответствует *J*-агрегатам. Таким образом, в присутствии наночастиц серебра увеличивается степень агрегации молекул псевдоизоцианина. При этом максимум оптической плотности молекулярного слоя возрастает в 20 раз.

Ключевые слова: островковая металлическая пленка, локализованный поверхностный плазмонный резонанс, молекулярный слой, серебро, псевдоизоцианин, *J*-агрегат.

Введение

Молекулы псевдоизоцианинов обладают склонностью к агрегации путем самосборки. В зависимости от строения и окружения они образуют димеры или более сложные полимолекулярные образования, такие как *J*-агрегаты. Последние являются молекулярными ансамблями, обладающими узкой и интенсивной полосой поглощения, смещенной относительно мономеров в более низкочастотную область спектра. *J*-агрегаты псевдоизоцианинов привлекают внимание исследователей благодаря своей способности проявлять как свойства отдельных молекул, так и способность к упорядоченной агрегации, называемой «полимерной» [1].

Благодаря большой величине оптической кубической нелинейности в растворах и тонких пленках *J*-агрегаты используются при решении важных прикладных задач, таких как создание оптических переключателей и устройств записи информации [2]. В последнее время были найдены новые перспективные применения *J*-агрегатов, в частности, при создании светодиодных устройств и преобразовании частоты лазерного излучения [3].

Оптическая плотность и люминесценция тонких органических пленок, содержащих ассоциаты молекул, намного меньше, чем у растворов. С другой стороны, для приготовления *J*-агрегатов в растворах необходима более высокая концентрация молекул красителя, при этом фотофизические свойства раствора являются крайне нестабильными. Альтернативным методом получения ассоциатов молекул является использование дополнительных компонентов, таких как поверхностно-активные вещества, соли металлов, полиэлектролиты и другие.

С точки зрения использования в приложениях твердотельные планарные системы молекул и их агрегатов являются более перспективными, чем растворы. Таким образом, в настоящей работе ставится задача экспериментальной проверки возможности получения *J*-агрегатов молекул псевдоизоцианина, во-первых, в тонких пленках на поверхности диэлектрика, во-вторых, со значительно усиленными абсорбционными свойствами, близкими к свойствам растворов.

Для решения поставленной задачи предложено использовать наночастицы серебра, поскольку известно, что за счет возбуждения в частицах благородных металлов локализованных поверхностных плазмонных резонансов в видимой области спектра в окружающих их органических молекулах происходит усиление поглощения [4], флуоресценции [5] и комбинационного рассеяния [6].

Приготовление островковых металлических и органических тонких пленок

В работе исследовался псевдоизоцианиновый краситель 1,1'-диэтилхино-2,2'-мометинцианин йодид. Молекулы этого красителя состоят из двух гетероциклических концевых групп, содержащих атомы азота, и одной метиновой группы $-\text{C}=\text{N}-$, связывающей концевые. Были приготовлены 4 типа образцов: спиртовые и водные растворы псевдоизоцианиновых молекул, тонкие пленки молекул на поверхности кварца и тонкие пленки молекул на поверхности кварца с наночастицами серебра.

Органическая тонкая пленка была приготовлена нанесением спиртового раствора на кварцевую подложку. Для предотвращения выпадения осадка с последующим образованием на поверхности кристаллитов красителя использовался разбавленный спиртовой раствор. Концентрация молекул в нем оп-

ределялась с помощью абсорбционной спектроскопии и равнялась $5,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для образования равномерного слоя при нанесении красителя подложка вращалась со скоростью до 4000 об/мин (метод spin-coating). Толщина органической пленки определялась по концентрации раствора молекул, снятых с подложки, и составляла приблизительно 22 условных мономолекулярных слоя.

Для получения органических тонких пленок с большой относительной концентрацией *J*-агрегатов в используемый спиртовой раствор псевдоизоцианина добавлялся раствор хлорида натрия в дистиллированной воде. Полученная смесь наносилась на кварцевую подложку методом выпаривания.

Для исследования образцов гибридов, состоящих из органических тонких пленок и островковых металлических пленок, наночастицы серебра получали напылением металла в вакуумной камере PVD 75 (производства Kurt J. Lesker Company, США) на разогретую подложку ($T = 100^\circ\text{C}$) при давлении остаточных газов $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Эквивалентная толщина серебряной пленки определялась кварцевым датчиком и составляла 4 нм. Зарождение наноструктур серебра происходило случайным образом на дефектах поверхности. Согласно исследованиям, проводившимся на сканирующем электронном микроскопе, поверхность представляет собой неоднородный по формам ансамбль наноструктур серебра с характерным размером 10–30 нм.

При проведении всех экспериментов с островковыми пленками было учтено, что при контакте с растворителями часть островков отделяется от поверхности, при этом оптическая плотность образца может уменьшаться почти в 2 раза. Для получения воспроизводимых результатов перед приготовлением тонких пленок красителя подложка с наночастицами длительно выдерживалась в этиловом спирте для отделения непрочного закрепленных островков. После этого пленка становилась достаточно устойчивой и покрывалась молекулами псевдоизоцианина методом spin-coating. Согласно проводившимся исследованиям [4], количество адсорбированных молекул на поверхности с наночастицами несущественно (3–10%) больше, чем на поверхности чистого кварца.

Абсорбционные спектры растворов и тонких пленок молекул псевдоизоцианина

На рис. 1 представлены спектры оптической плотности спиртового раствора псевдоизоцианина и тонкой пленки на поверхности кварца. Для сравнения спектральных положений максимумов спектры приведены в относительных единицах. Абсолютная величина оптической плотности раствора молекул в кювете толщиной 1 см равна 1,101, тонкой пленки – 0,008. Одной из особенностей молекул псевдоизоцианина является малость сечения поглощения $\sigma = 1,25 \cdot 10^{-16}$ см² по сравнению с другими молекулами ее гомологического ряда. Вследствие этой особенности величина оптической плотности довольно мала, а спектр молекулярного слоя зашумлен. Полоса поглощения спиртового раствора красителя имеет три максимума на длинах волн 460, 493 и 527 нм. Такая структура полосы обусловлена избирательным возбуждением определенных типов вибрации скелета молекулы согласно принципу Франка–Кондона.

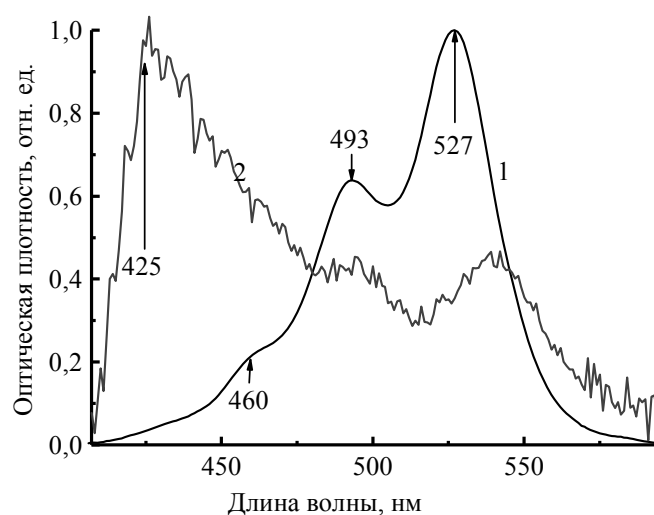


Рис. 1. Спектры оптической плотности: 1 – спиртового раствора псевдоизоцианина; 2 – тонкой пленки псевдоизоцианина на поверхности кварца. Стрелками указаны наиболее вероятные оптические переходы в мономерах

Спектр поглощения слоя молекул вследствие асимметрии взаимодействия с подложкой отличается от спектра поглощения раствора смещением максимумов по длинам волн. Максимум оптической плотности тонкой пленки на длине волны 425 нм обусловлен, вероятно, оптическим переходом, возбуждение которого в свободной молекуле запрещено правилами отбора для дипольных переходов [7].

На рис. 2 приведены нормированные спектры поглощения водного раствора молекул и тонкой пленки с полосой поглощения, характерной для *J*-агрегатов. Оптическая плотность раствора в кювете толщиной 63 мкм – 0,093.

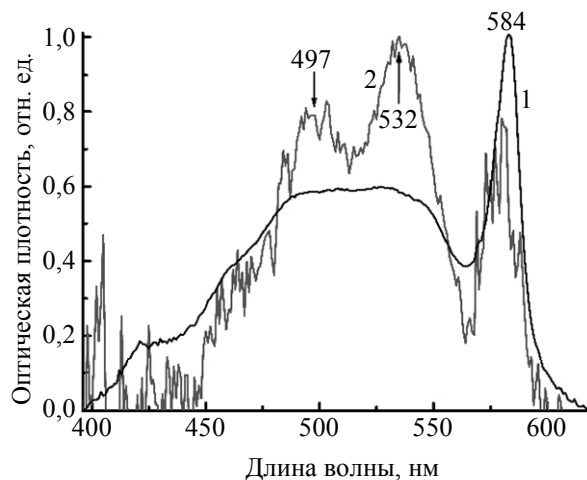


Рис. 2. Спектры оптической плотности: 1 – водного раствора молекул псевдоизоцианина; 2 – тонкой пленки, приготовленной из водно-солевого раствора на поверхности кварца. Стрелками указаны наиболее вероятные оптические переходы в мономерах, 584 – полоса поглощения *J*-агрегатов

Максимум оптической плотности водного раствора (кривая 1, рис. 2) на длине волны 584 нм обусловлен формированием *J*-агрегатов. Их самосборке способствует большое число водородных связей [1, 8]. Максимумы поглощения водного раствора, аналогичные максимумам поглощения спиртового раствора (493 и 527 нм), перекрываются. Полученный спектр поглощения водного раствора согласуется с экспериментальными данными для псевдоизоцианина, приведенными в работе [1].

Максимум оптической плотности тонкой пленки, полученной из водно-солевого раствора красителя, равен 0,004. При этом поглощение в коротковолновой области спектра тонкой пленки (зашумлено) уменьшилось, в отличие от спектра поглощения тонкой пленки, приготовленной из спиртового раствора (кривая 2, рис. 1). Длинноволновый край спектра поглощения тонкой пленки, приготовленной с использованием раствора NaCl, демонстрирует появление нового компонента с максимумом, характерным молекулярным *J*-агрегатам.

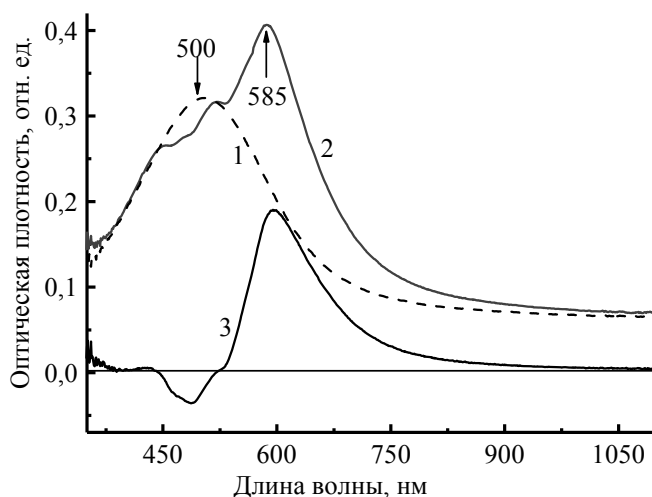


Рис. 3. Спектры оптической плотности: 1 – островковой пленки Ag на поверхности кварца; 2 – серебряной пленки, покрытой молекулярным слоем псевдоизоцианина; 3 – разность оптических плотностей. Стрелками обозначены максимумы оптической плотности островковой пленки, покрытой и не покрытой молекулярным слоем псевдоизоцианина

На рис. 3 приведены спектры оптической плотности серебряной островковой пленки на поверхности кварца. Поглощение металлическими частицами (кривая 1, рис. 3) обусловлено возбуждением локализованных поверхностных плазмонных резонансов. Исследования спектров островковых металлических пленок, проведенные авторами ранее методом выжигания постоянных спектральных провалов [4], показали, что неоднородность уширения спектра связана с различием частиц по формам. Более сплюснутые сферические частицы вносят вклад в длинноволновую часть спектра, округлые частицы имеют резо-

нансы ближе к ультрафиолетовой области. Неоднородность ансамбля наночастиц неблагоприятна для приложений, однако позволяет исследовать влияние локализованных плазмонных резонансов на органические молекулярные слои, поглощающие в довольно большом интервале длин волн.

Нанесение молекул псевдоизоцианина на островковую серебряную пленку приводит к увеличению оптической плотности молекулярного слоя почти в 20 раз как по пиковому значению, так и по интегральной величине поглощения (по сравнению со спектром на рис. 1). Следует отметить наличие области уменьшения оптической плотности гибридного материала, которая связана с аномальной дисперсией показателя преломления красителя [4]. Пик поглощения гибридного материала расположен на 585 нм и соответствует пику *J*-агрегатов (рис. 2).

Таким образом, авторами экспериментально получены *J*-агрегаты в твердотельной тонкой пленке. Оптическая плотность полученной полосы ассоциатов значительно больше оптической плотности аналогичной полосы, полученной с помощью раствора NaCl. Увеличение поглощения является следствием действия ближнего поля серебряных наночастиц, которое является усиленным по сравнению с полем падающей волны.

Заключение

В работе экспериментально продемонстрирована возможность получения *J*-агрегатов псевдоизоцианина в твердотельных молекулярных слоях на поверхности диэлектрика с наночастицами серебра. Полученная полоса поглощения *J*-агрегатов верифицирована путем сравнения с полосами поглощения концентрированного водного раствора псевдоизоцианина и полосами поглощения тонкой пленки, приготовленной из водно-спиртового раствора с добавлением электролита. Показано, что максимум оптической плотности молекулярного слоя псевдоизоцианина на кварцевой подложке с наночастицами серебра увеличился в 20 раз по сравнению с максимумом оптической плотности молекулярного слоя, приготовленного без наночастиц.

Полученные результаты станут основой для проведения экспериментов по исследованию модификации спектров флуоресценции органических молекул в ближнем поле металлических наночастиц.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 11-02-01020 и 12-02-00853) и НИУ ИТМО.

Литература

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Л.: Наука, Ленинград. отд-ние, 1967. – 616 с.
2. Старовойтов А.А., Калитеевская Е.Н., Разумова Т.К., Крутякова В.П. Фотостимулированная модификация структуры нанометровых слоев молекул полиметиновых красителей // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2013. – № 4 (86). – С. 78–81.
3. Чибисов А.К., Славнова Т.Д., Хёрнер Х. Самосборка молекул полиметиновых красителей в растворах. Кинетический аспект агрегации // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 1–2. – С. 26–41.
4. Торопов Н.А., Калитеевская Е.Н., Леонов Н.Б., Вартамян Т.А. Взаимная модификация плазмонных резонансов наночастиц серебра и абсорбционных свойств молекулярных слоев полиметиновых красителей на поверхности сапфира // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 113. – № 6. – С. 684–689.
5. Торопов Н.А., Леонов Н.Б., Вартамян Т.А. Использование локализованных плазмонов для модификации оптических свойств и конформационных перестроек органических молекул // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 12. – С. 1461–1464.
6. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. Raman spectra of pyridine absorbed at a silver electrode // Chem. Phys. Lett. – 1974. – V. 26. – № 2. – P. 163–166.
7. Борисевич Н.А. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. – Минск: Наука и техника, 1967. – 247 с.
8. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. – Киев: Наукова Думка, 1994. – 232 с.

Торопов Никита Александрович – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, инженер, nikita.a.toropov@gmail.com

Вартамян Тигран Арменакович – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, ст. научный сотрудник, зав. лабораторией, tigran@vartanyan.com