

# БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ МОНОСЛОЯМИ J-АГРЕГАТОВ ПОСРЕДСТВОМ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ

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

Перенос энергии между J-агрегатами (JA) активно исследуется в последнее время как экспериментально, так и теоретически представителями разных естественнонаучных отраслей. Замечательные свойства органических молекул, объединенных в J-агрегаты, а именно, узкие спектральные линии поглощения и флуоресценции, малое время жизни по отношению к излучению, делают перспективным использование JA при конструировании различных оптических устройств. Изучение модельных систем, содержащих смесь J-агрегатов двух сортов, важно для понимания процессов переноса энергии, наблюдающихся в биологических светособирающих комплексах, а также для создания систем искусственного фотосинтеза.

Основная сложность наблюдения переноса энергии между JA связана с узостью их спектров поглощения и флуоресценции и, как следствие, с малым их перекрытием. Тем не менее, в последние два десятилетия появились экспериментальные работы, в которых данный перенос удавалось обнаружить. Так, в работах [1,2] сообщается о переносе энергии между JA, образованными молекулами разных цианиновых красителей, в полимерной пленке. Авторы работы [3] наблюдали перенос энергии между двумя полимерными пленками с JA, разделенными кварцевой пластинкой.

В теоретическом описании переноса энергии от экситонов JA, являющегося донором, к JA – акцептору существует два основных подхода. В первом из них скорость переноса энергии находится в результате суммирования скоростей переноса между отдельными молекулами разных JA с учетом делокализации молекулярного возбуждения в JA [4,5], а во втором подходе считается, что перенос энергии осуществляется виртуальными фотонами [6].

Известно, что вблизи проводящих поверхностей скорость межмолекулярного безызлучательного переноса энергии изменяется, поскольку появляется дополнительный – плазмонный – канал передачи энергии [7]. В случае, когда молекулы донора и акцептора расположены с разных сторон протяженной проводящей пленки, этот канал становится доминирующим [8].

В данной работе, теоретически рассмотрен безызлучательный перенос энергии экситонного возбуждения между монослоями J-агрегатов А и В

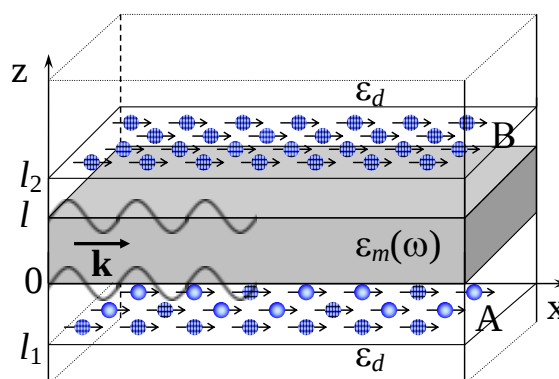


Рисунок 1 – Взаимное расположение металлической пленки и монослоев J-агрегатов

посредством поверхностных плазмонов металлической пленки. Геометрия задачи представлена на рисунке 1. Исследование проведено в рамках подхода, который использовался при расчете скорости межмолекулярного переноса энергии вблизи проводящей пленки [8].

Скорость безызлучательного переноса энергии экситона от одного монослоя к другому может быть найдена в рамках квантовомеханической теории возмущений

$$dU(\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\hbar} |M(\mathbf{q})|^2 \delta(E_1 - E_2), \quad (1)$$

где  $E_{1(2)} = E_{ex}^{A(B)}(\mathbf{q}) - E_0^{A(B)}$  – энергия перехода J-агрегата A(B) из экситонного в основное состояние;  $\mathbf{q}$  – волновой вектор экситона;  $M(\mathbf{q})$  – составной матричный элемент, определяемый выражением

$$M(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}, j} \left[ \frac{\langle 2 | V_{pl-exB}^{(j)} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | V_{pl-exA}^{(j)} | 1 \rangle}{E_1 - \hbar \omega_k^{(j)} + i \hbar / \tau} \right]. \quad (2)$$

Здесь введены следующие обозначения: начальное состояние системы  $|1\rangle = |1_{ex}^A, 0_{ex}^B, 0_{pl}\rangle$  – экситонное состояние монослоя A, конечное состояние системы  $|2\rangle = |0_{ex}^A, 1_{ex}^B, 0_{pl}\rangle$  – экситонное состояние монослоя B,  $|\mathbf{k}\rangle = |0_{ex}^A, 0_{ex}^B, 1_{pl}\rangle$  – промежуточное плазмонное состояние, характеризуемое волновым вектором  $\mathbf{k}$ ,  $\tau$  – время жизни поверхностного плазмона. Суммирование по  $j$  учитывает возможность возбуждения в тонкой пленке двух типов поверхностных плазмонов: антисимметричных (высокочастотных  $\omega_k^{(1)}$ ) и симметричных (низкочастотных  $\omega_k^{(2)}$ ).

Чтобы получить полную скорость переноса энергии, нужно усреднить выражение (1) по начальным и просуммировать по конечным колебательным состояниям молекул в J-агрегатах. В результате выражение (1) преобразуется к виду

$$U(\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \int \left| \sum_{\mathbf{k}, j} \left[ \frac{\langle 2 | V_{pl-exB}^{(j)} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | V_{pl-exA}^{(j)} | 1 \rangle}{\hbar \omega - \hbar \omega_k^{(j)} + i \hbar / \tau} \right] \right|^2 G_A(\omega) G_B(\omega) d\omega, \quad (3)$$

где  $G_{A(B)}(\omega)$  – распределение по частотам в спектре флуоресценции J-агрегата A (в спектре поглощения J-агрегата B).

Для вычисления матричных элементов оператора плазмон-экситонного взаимодействия  $V_{pl-ex}^{(j)} = -\sum_{\mathbf{n}} \mathbf{d}(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{E}^{(j)}(\mathbf{n})$ , входящих в (2), воспользуемся формализмом вторичного квантования. В этом подходе оператор дипольного момента перехода JA в экситонное состояние имеет вид

$$\mathbf{d}(\mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} (\mathbf{d}_{01} e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}} B_{\mathbf{q}} + \mathbf{d}_{10} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{n}} B_{\mathbf{q}}^+), \quad (4)$$

где  $\mathbf{d}_{10}$  – дипольный момент перехода в молекуле между основным и первым возбужденным состояниями,  $\mathbf{n}$  – вектор, задающий положение молекулы в JA,  $N$  – число молекул в JA,  $B_{\mathbf{q}}$  и  $B_{\mathbf{q}}^+$  – операторы уничтожения и рождения экситона.

Напряженность электрического поля поверхностного плазмона моды  $j$  находится таким же образом, как в работе [9]. В диэлектрической среде при  $z < 0$  напряженность экспоненциально убывает по мере удаления от металлической пленки

$$\mathbf{E}_d^{(j)}(\mathbf{r}, z, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\pi\omega_k^{(j)}}{S L^{(j)}(k)}} \left(1 \mp e^{-k_{mz}^{(j)}l}\right) e^{k_{dz}^{(j)}z} \left(\mathbf{e}_{\mathbf{k}} - i \frac{k}{k_{dz}^{(j)}} \mathbf{e}_z\right) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_k^{(j)}t)} a_{\mathbf{k}} + \text{э.с.} \quad (5)$$

В области металла  $0 \leq z \leq l$  напряженность имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_m^{(j)}(\mathbf{r}, z, t) = \\ = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\pi\omega_k^{(j)}}{S L^{(j)}(k)}} \left[ \left(\mathbf{e}_{\mathbf{k}} + i \frac{k}{k_{mz}^{(j)}} \mathbf{e}_z\right) e^{-k_{mz}^{(j)}z} \mp \left(\mathbf{e}_{\mathbf{k}} - i \frac{k}{k_{mz}^{(j)}} \mathbf{e}_z\right) e^{k_{mz}^{(j)}(z-l)} \right] e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_k^{(j)}t)} a_{\mathbf{k}} + \text{э.с.} \end{aligned} \quad (6)$$

При  $z > l$  также имеет место экспоненциальное убывание напряженности поля

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_d^{(j)}(\mathbf{r}, z, t) = \\ = \mp \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\pi\omega_k^{(j)}}{S L^{(j)}(k)}} \left(1 \mp e^{-k_{mz}^{(j)}l}\right) e^{-k_{dz}^{(j)}(z-l)} \left(\mathbf{e}_{\mathbf{k}} + i \frac{k}{k_{dz}^{(j)}} \mathbf{e}_z\right) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_k^{(j)}t)} a_{\mathbf{k}} + \text{э.с.}, \end{aligned} \quad (7)$$

где знак «-» относится к антисимметричному, «+» – к симметричному плазмону. В формулах (5)-(7) через  $S$  обозначена площадь поверхности пленки,  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$  и  $\mathbf{e}_z$  – единичные векторы вдоль волнового вектора плазмона и в перпендикулярном направлении,  $a_{\mathbf{k}}$  – оператор уничтожения плазмона. Частота поверхностного плазмона  $\omega_k^{(j)}$  является решением дисперсионного уравнения

$$e^{k_{mz}l} = \mp \frac{\varepsilon_m(\omega)k_{dz} - \varepsilon_d k_{mz}}{\varepsilon_m(\omega)k_{dz} + \varepsilon_d k_{mz}}, \quad (8)$$

где  $k_{dz} = \sqrt{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_d}$ ,  $k_{mz} = \sqrt{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_m(\omega)}$ ,  $\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}$ ,  $\varepsilon_d$  – не

зависящая от частоты диэлектрическая проницаемость среды, окружающей металлическую пленку,  $\varepsilon_\infty$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость металла,  $\omega_{pl}$  – плазменная частота металла,  $c$  – скорость света в вакууме.

Величина  $L^{(j)}(k)$  имеет размерность длины, возникает при приведении гамильтониана электромагнитного поля поверхностного плазмона к вторично квантованному виду и характеризует размер области локализации поверхностного плазмона в направлении нормали к поверхности металлической пленки

$$L^{(j)}(k) = \frac{1}{2k_{dz}^{(j)}} \left(1 - e^{-k_{mz}^{(j)}l}\right)^2 \left[ \varepsilon_d \left(1 + \frac{k^2}{k_{dz}^{(j)2}}\right) + \frac{\omega_k^{(j)2}}{c^2} \frac{\varepsilon_d^2}{k_{dz}^{(j)2}} \right] +$$

$$+ \frac{1}{2k_{mz}^{(j)}} \left(1 - e^{-2k_{mz}^{(j)}l}\right) \left[ \left( \varepsilon_\infty + \frac{\omega_{pl}^2}{\omega_k^{(j)2}} \right) \left(1 + \frac{k^2}{k_{mz}^{(j)2}}\right) + \frac{\omega_k^{(j)2}}{c^2} \frac{\varepsilon_m^2}{k_{mz}^{(j)2}} \right] \mp$$

$$\mp l e^{-k_{mz}^{(j)}l} \left[ \left( \varepsilon_\infty + \frac{\omega_{pl}^2}{\omega_k^{(j)2}} \right) \left(1 - \frac{k^2}{k_{mz}^{(j)2}}\right) - \frac{\omega_k^{(j)2}}{c^2} \frac{\varepsilon_m^2}{k_{mz}^{(j)2}} \right].$$

В квазистатическом приближении  $c \rightarrow \infty$ ,  $k_{mz}, k_{dz} \rightarrow k$ , частоты антисимметричного и симметричного плазмонов могут быть найдены из (8) в явном виде

$$\omega_k^{(1)2} = \frac{\omega_p^2 (1 + e^{kl})}{\varepsilon_\infty (1 + e^{kl}) - \varepsilon_d (1 - e^{kl})}, \quad \omega_k^{(2)2} = \frac{\omega_p^2 (1 - e^{kl})}{\varepsilon_\infty (1 - e^{kl}) - \varepsilon_d (1 + e^{kl})}. \quad (9)$$

Для симметричных плазмонов дисперсионные кривые (8) и (9) имеют небольшие количественные расхождения. Поведение дисперсионных кривых для антисимметричных плазмонов с учетом запаздывания (8) и в квазистатическом приближении (9) имеют качественные отличия в области малых волновых чисел. Также в квазистатическом приближении коэффициент  $L^{(j)}(k)$  упрощается

$$L^{(j)}(k) = \frac{2}{k} \frac{\omega_{pl}^2}{\omega_k^{(j)2}} (1 - e^{-2kl}).$$

В итоге формулы (5)–(7) для напряженностей электрического поля плазмона переходят в выражения, использованные в работе [8].

Вычисление матричных элементов оператора плазмон-экситонного взаимодействия приводит к результату

$$\langle \mathbf{k} | V_{pl-ex}^{(j)} | 1 \rangle = \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k^{(j)}}{s_A L^{(j)}(k)}} (\mathbf{d}_{10}^A \cdot \mathbf{e}_k) \left( 1 \mp e^{-k_{mz}^{(j)}l} \right) e^{-k_{dz}^{(j)}l_1} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}}, \quad (10)$$

$$\langle 2 | V_{pl-ex}^{(j)} | \mathbf{k} \rangle = \mp \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k^{(j)}}{s_B L^{(j)}(k)}} (\mathbf{d}_{01}^B \cdot \mathbf{e}_k) \left( 1 \mp e^{-k_{mz}^{(j)}l} \right) e^{-k_{dz}^{(j)}(l_2-l)} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}}, \quad (11)$$

где  $s_{A(B)}$  – площадь элементарной ячейки монослоя А(В). Символ Кронекера, возникающий в результате суммирования по узлам двумерной решетки JA

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}} = N \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}},$$

выражает равенство импульсов экситона и промежуточного поверхностного плазмона.

После подстановки формул (10), (11) в составной матричный элемент (2) получаем

$$M(\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\sqrt{s_A s_B}} d_{01}^A d_{10}^B \cos\alpha \cos\beta \sum_j (\mp) \frac{\omega_q^{(j)}}{L^{(j)}(q)} \frac{\left( 1 \mp e^{-k_{mz}^{(j)}l} \right)^2 e^{-k_{dz}^{(j)}(l_1+l_2-l)}}{\omega - \omega_q^{(j)} + i/\tau}, \quad (12)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – углы между волновым вектором экситона и дипольными моментами перехода в молекулах J-агрегатов А и В.

При проведении расчетов скорости переноса энергии (3) в качестве монослоя JA – донора энергии экситона был выбран псевдоизоцианин (PIC), монослоя-акцептора – краситель TDBC. Распределения по частотам в спектрах флуоресценции и поглощения указанных J-агрегатов выбирались в виде функции Лоренца со следующими параметрами. Положение максимума приходится на  $\hbar\omega_0^A = 2.13$  эВ в J-агрегате PIC и  $\hbar\omega_0^B = 2.115$  эВ в J-агрегате TDBC. Ширина контура на половине высоты составляет  $\Gamma_A = 0.033$  эВ и  $\Gamma_B = 0.045$  эВ [10,11]. Перенос энергии осуществлялся поверхностными плазмонами серебряной пленки толщиной  $l = 15$  нм. Расстояние от нижней поверхности пленки до монослоя А было равно  $l_1 = 15$  нм, до монослоя В –  $l_2 = 20$  нм. В расчетах диэлектрическая проницаемость среды, окружающей пленку, составляла  $\varepsilon_d = 2$ , высокочастотная диэлектрическая проницаемость серебра –  $\varepsilon_\infty = 3.7$ , плазменная частота серебра –  $\hbar\omega_{pl} = 9.1$  эВ, время жизни плазмона –  $\tau = 10$  фс.

На рисунке 2 представлены результаты расчетов квадрата модуля составного матричного элемента  $|M(\mathbf{q})|^2$  при различных значениях волнового вектора экситона. Из рисунка видно, что квадрат модуля имеет два максимума,

соответствующие частотам симметричного и антисимметричного плазмона, которые с ростом волнового числа смещаются в область больших частот, причем расстояние между ними сокращается в соответствии с законом дисперсии поверхностных плазмонов. Кроме того, в  $|M(\mathbf{q})|^2$  большой вклад дают симметричные плазмоны. Также на рисунке изображены лоренцевы контуры линий флуоресценции PIC и поглощения TDBC, наибольшее перекрытие с которыми имеет квадрат модуля составного матричного элемента, вычисленный при  $q = 2.0 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ .

На рисунке 3 изображена зависимость скорости переноса энергии экситона (3) от волнового вектора при разных значениях толщины серебряной пленки. Эта зависимость немонотонная и максимум скорости переноса наблюдается при таком значении волнового числа, при котором обеспечивается наибольшее перекрытие квадрата модуля составного матричного элемента со спектрами флуоресценции PIC и поглощения TDBC. Кроме того, с ростом толщины проводящей пленки наблюдается смещение максимума скорости переноса в область меньших волновых чисел.

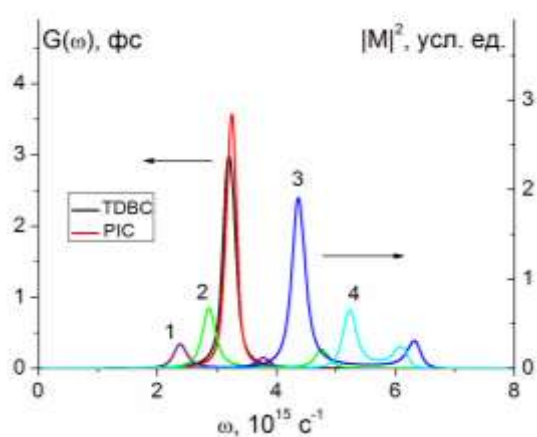


Рисунок 2 – Зависимость квадрата модуля составного матричного элемента от частоты при разных значениях волнового числа экситона  $q = 1.5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ (1),  $q = 2.0 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ (2),  $q = 5.0 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ (3),  $q = 1.0 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ (4)

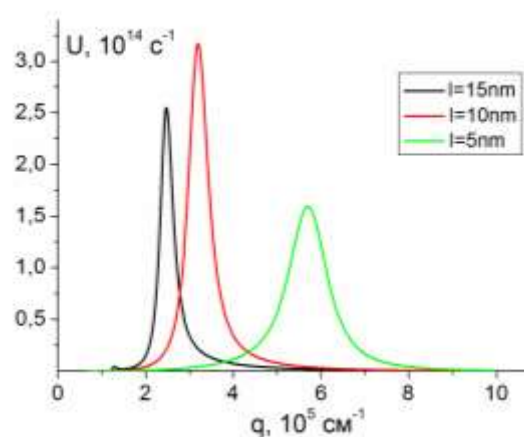


Рисунок 3 – Зависимость скорости передачи энергии между монослоями от волнового числа экситона при разных значениях толщины металлической пленки

Таким образом, в данной работе теоретически исследована возможность безызлучательного переноса энергии экситона от одного монослоя J-агрегата к другому посредством поверхностных плазмонов серебряной пленки нанометровой толщины. Проведенные расчеты показали, что подбором молекул красителей, образующих JA, а также геометрических и электродинамических параметров рассмотренной слоистой системы, можно регулировать скорость безызлучательной энергопередачи.

#### Список литературы

1. Sluch, M.I. Energy transfer between J-aggregates of quinocyanine dyes in the sodium alginate films / M.I. Sluch, A.G. Vitukhnovsky, Y. Yonezawa, T. Sato, T. Kunisawa // *Optical materials*. – 1996. – No.6. – P.261-266.

2. Petrenko, V.Yu. Efficient energy transfer between J-aggregates of thiamonomethinecyanine dyes / V.Yu Petrenko, O.P. Dmitriev, Yu.L. Slominskii, A.L. Smirnova // *Chem. Phys. Lett.* – 2015. – V.621. – P. 22-28.
3. Nakajima, H. Excitation energy transfer between J-aggregates in layer-by-layer alternate assemblies / H. Nakajima, N. Kometani, K. Asami, Y. Yonezawa // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2001. – V.143. – P.161-167.
4. Didraga, C. Excitation Energy Transfer between Closely Spaced Multichromophoric Systems: Effects of Band Mixing and Intraband Relaxation / C. Didraga, V.A. Malyshev, J. Knoester // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 18818-18827.
5. Chuang, C. Scaling Relations and Optimization of Excitonic Energy Transfer Rates between One-Dimensional Molecular Aggregates / C. Chuang, J. Knoester, J. Cao // *J. Phys. Chem. B.* – 2014. – 118. P. 7827-7834.
6. Manolatou, C. Radiative and Non-Radiative Exciton Energy Transfer in Monolayers of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides / C. Manolatou, H. Wang, W. Chan, S. Tiwari, F. Rana // *arXiv:1601.05853v1 [cond-mat.mes-hall]*. – 2016.
7. Кучеренко, М.Г. Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов: монография / М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева. – Оренбург: ОГУ, -2010 – 344с. - ISBN 978-5-7410-1137-9.
8. Chmereva, T.M. Intermolecular radiationless electronic excitation energy transfer near a conductive film / T.M. Chmereva, M.G. Kucherenko // *Russian Physics Journal.* – 2015. - V. 57. - No. 10. – P. 1428-1435.
9. Чмерева, Т.М. Плазмон-экситонное взаимодействие в слоистых наноструктурах с двумерными J-агрегатами / Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко // *Оптика и спектроскопия.* – 2016. – Т. 120. - № 6. – С. 941-947.
10. Lebedev, V.S. Plasmon – exciton coupling effects in light absorption and scattering by metal/J-aggregate bilayer nanoparticles / V.S. Lebedev, A.S.Medvedev // *Quantum Electronics.* – 2012. – V.42. – No.8. – P. 701-7013.
11. Lerario, G. Room temperature Bloch surface wave polaritons / G. Lerario, A. Cannavale, D. Ballarini et al. // *arXiv:1401.4555v1 [cond-mat.mes-hall]*. – 2014.