

Article is devoted to a question of influence of external power impacts on plastic deformation of various materials. One of types of nonmechanical impact on a material is the appendix of the magnetic field which influence on plastic deformation of various materials the name gained magnetoplastic effect.

УДК 535.337

**Русаков К.И., Ракович Ю.П., Гладыщук А.А., Мельников Д.Г., Саватеева Д.И.,  
Русакова З.В., Чугунов С.В.**

## СФЕРИЧЕСКИЕ МИКРОРЕЗОНАТОРЫ С ЦИАНИНОВОЙ ОБОЛОЧКОЙ

**Введение.** В последние 10 лет наблюдается рост интереса к созданию оптических структур микронных размеров для управления и преобразования оптическими сигналами [1]. Основное внимание при этом уделяется фотонным кристаллам и двумерным фотонным волокам из-за возможности их использования для оптического переключения. Кроме того, ведутся работы по фотонным модам в сферических микрорезонаторах, перспективные как для изучения фундаментальных оптических свойств, так и практических применений [2]. Использование сферических микрорезонаторов может быть расширено за счет различных нелинейных оптических эффектов при малых интенсивностях накачки [3]. Показано также, что моды шепчущей галереи могут быть получены в фотонных атомах, покрытых линейным оптическим материалом или люминесцирующими квантовыми точками.

В статье представлены результаты исследований интеграции резонатора мод шепчущей галереи, который является микросферой из меламина формальдегида, и оболочки из J-агрегатов цианинового красителя ТТВС. Вследствие высокой степени упорядоченности мономеров люминесцентных ассоциатов цианиновых красителей (J-агрегатов) при поглощении фотона электронное возбуждение оказывается делокализованным на десятки мономеров, в результате чего образуются молекулярные экситоны. Электромагнитное межмолекулярное взаимодействие в агрегате связывает оптические переходы различных молекул, а сила связи зависит от величин дипольных моментов молекул, их ориентации и расстояния между молекулами. Образование экситонов Френкеля приводит к появлению новой узкой и интенсивной полосы (J-полосы) в спектре поглощения, смещенной bathochromно относительно полосы мономеров, а также практически резонансной ей полосы люминесценции. В зависимости от ориентации мономеров в цепочке может появиться и гипсохромно смещенная полоса (H-полоса) поглощения, однако люминесценция наблюдается только с J-полосы. Основным параметром, определяющим оптические свойства J-агрегатов, является длина делокализации, выраженная количеством сегментов молекулярной цепочки, на котором делокализован экситон. При увеличении длины делокализации экситонов от минимального значения, равного двум (случай димера), до сотен мономеров, наблюдается увеличение спектрального сдвига экситонной полосы относительно полосы мономеров и уменьшение ее ширины.

Использование цианиновых J-агрегатов обусловлено их большими коэффициентами оптической нелинейности третьего порядка, достаточно большими для органических соединений [4]. Кроме того, высокая оптическая прозрачность, термическая и механическая стабильность меламина формальдегида позволяют в перспективе создавать новые оптические системы за счет комбинирования указанных факторов [5].

**Методика эксперимента.** Порошок 5,6-дихлоро-2-[[5,6-дихлоро-1-этил-3-(4-сульфобутил)-бензимидазол-2-лиден]-пропенил]-1-этил-3-(4-сульфобутил)-бензимидазола гидрохлорид (ТТВС) для формирования J-агрегатов производства Sigma-Aldrich использовался без дальнейшей очистки. Кроме того, полиэтиленимин (PEI) использовался также производства Sigma-Aldrich. Для всех растворов приме-

нялась дважды очищенная деионизированная вода. Вместо обычного химического соединения молекул красителя с микросферами или осаждения допированного красителем золь-гелевой пленки на поверхность микросфер из меламина-формальдегидного латекса диаметром 11,93 нм производства Microparticles GmbH, методом послойного осаждения были помещены молекулы ТТВС. Данный метод послойного осаждения ультратонких пленок [6] позволяет лучше управлять толщиной и качеством тонкой пленки, что очень ценно для оптоэлектронной техники. При данной процедуре вначале микросферы имеют небольшой положительный заряд на поверхности, который притягивает отрицательно заряженный монослой полиэлектролита полиэтиленимина (PEI). После этого монослой красителя ТТВС осаждается на поверхность слоя полиэлектролита. В наших экспериментах на микросферы наносился только один слой J-агрегатов. Между каждым этапом приготовления частицы промывались три раза в воде с целью удаления остатков полиэлектролита или молекул красителя.

Все подготовительные процедуры и измерения проводились при комнатной температуре. Чтобы предотвратить отбеливание J-агрегатов красителя из-за дополнительного окисления, все спектроскопические эксперименты были выполнены на образцах в водных растворах.

Спектры поглощения и фотолюминесценции снимались установками Cary 50 (Varian) и FP6600 (Jasco) соответственно. Спектры микрофотолюминесценции регистрировались в геометрии обратного рассеяния установкой для конфокальной рамановской микроскопии Alpha 300 фирмы WITec (длина волны возбуждения 532 нм).

Спектры разрешенной по времени фотолюминесценции регистрировались с помощью установки PicoQuant Microtime 200 с микроскопом Olympus IX71. Образцы возбуждались пикосекундными импульсами лазерной головки PicoQuant LDH 485, управляемой драйвером Sepia II. Временное разрешение системы составляло примерно 100 пс. Картины двумерного распределения среднего времени затухания фотолюминесценции вычислялись для каждого пикселя.

**Результаты и обсуждение.** Краситель ТТВС в весьма большой концентрации в водном растворе может формировать J-агрегаты без добавления солей или полиэлектролита, однако после уменьшения концентрации красителя в воде J-пики быстро исчезают. Вместо формирования J-агрегатов за счет применения NaCl мы использовали в своих интересах электростатическое взаимодействие между анионным полиэлектролитом (PEI) и катионными молекулами красителя ТТВС. Было показано, что адсорбция ТТВС на PEI приводит к эффективному формированию J-агрегатов (рис. 1). В мономерной стадии у ТТВС есть максимум в области 513 нм и структура на длине волны 481 нм в водном растворе, добавление PEI в этот раствор значительно изменило спектр поглощения красителя ТТВС: появился узкий пик поглощения на 588 нм, относящийся к J-агрегатам с маленькими плечами. Полоса поглощения, находящаяся в коротковолновой области от J-полосы, связана с поглощением индивидуальных молекул красителя ТТВС. Она состоит из главного пика,

*Ракович Юрий Петрович, профессор-исследователь Центра физики материалов, Сан-Себастьян, Испания.*

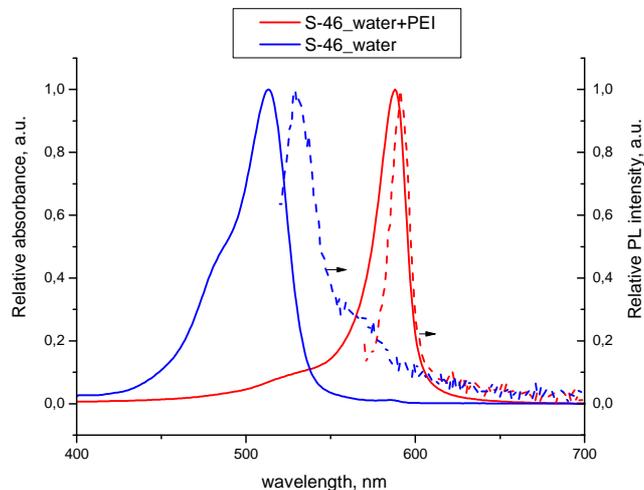
*Мельников Дмитрий Георгиевич, научный сотрудник Центра физики материалов, Сан-Себастьян, Испания.*

*Саватеева Диана Игоревна, научный сотрудник Центра физики материалов, Сан-Себастьян, Испания.*

*Русакова Зоя Витальевна, старший преподаватель кафедры физики Брестского государственного технического университета. Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.*

сосредоточенного на 520 нм, и едва заметного дополнительного пика в области 488 нм. Малый сдвиг максимума поглощения мономера в длинноволновую область после добавления PEI, очевидно, связан с изменением полярности окружающей среды.

У мономерного ТТВС нет высокого квантового выхода флуоресценции, стоксовский сдвиг составляет 16 нм, а J-агрегаты дают узкую полосу поглощения и сильную полосу флуоресценции со стоксовским сдвигом между ними 3 нм (рис. 1).



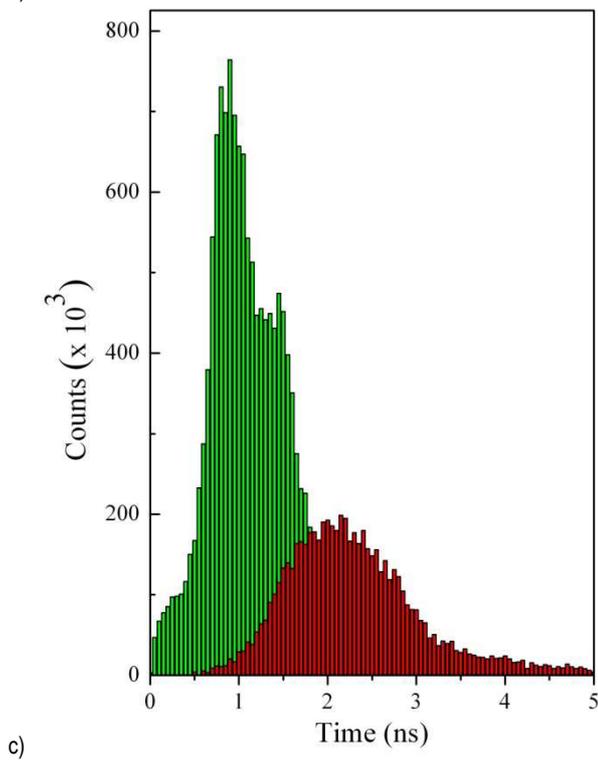
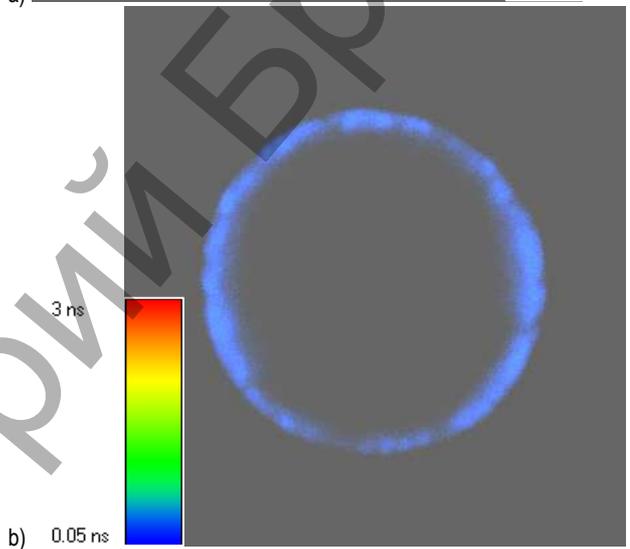
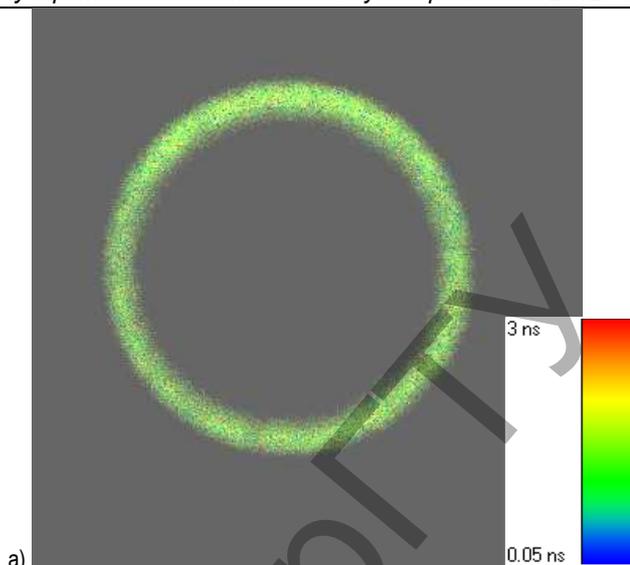
**Рис. 1.** Спектры поглощения (сплошная линия) и фотолюминесценции (штриховая линия) мономера (слева,  $\lambda_B=510$  нм) и J-агрегатов (справа,  $\lambda_B=560$  нм) красителя ТТВС

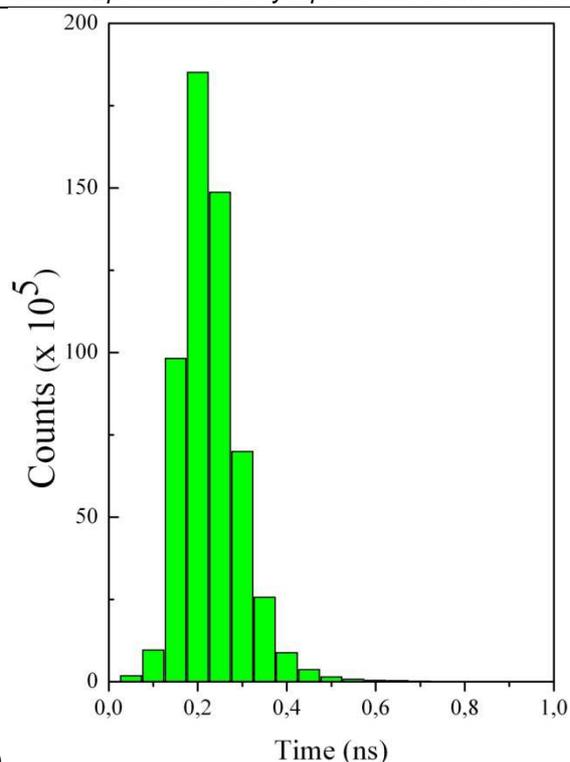
В наших экспериментах мы стремились использовать в своих интересах ограничение света в модах шепчущей галереи (МШГ) микрорезонатора, размещая эмитента (оболочку J-агрегатов) прямо на поверхности микросферы, где резонанс электромагнитного поля достигает своего максимума. Высокий коэффициент преломления ( $n_r = 1,68$ ) и оптическая прозрачность меламина формальдегида делает такой микрорезонатор идеальным кандидатом для построения на его основе оптических систем разного назначения.

Размер используемых микросфер продиктовали определенные требования для оптимальных условий возбуждения, такие как длина волны лазера, соответствующая одной из частот МШГ и обеспечивающая хорошую корреляцию между МШГ и длиной волны возбуждения. Также широкое разделение МШГ в сферах этого размера позволяет нам избегать перепутывания мод, смешивающегося в спектрах фотолюминесценции, и применять известный теоретический подход к анализу структуры мод. С другой стороны, показатель преломления образцов пленки, полученных из J-агрегатов, как известно, превышает 3 в оптическом резонансе. Недавно было показано [5], что размещение слоя с таким высоким показателем преломления на поверхности микросферы может настроить резонансы и переместить максимум электромагнитного поля, направив его наружу области рассеяния и, в нашем случае, обеспечивая оптимальные условия для эффективного сцепления света, испускаемого J-агрегатами и МШГ микрорезонатора.

Пространственное распределение времени жизни фотолюминесценции в одиночной микросфере исследовалось методом FLIM, то есть динамика фотолюминесценции оценивалась с помощью двумерной карты распределения изменений времени затухания фотолюминесценции. Изображение FLIM изолированной микросферы (рис. 2) демонстрирует качество поверхности и однородность осажденной пленки молекул мономеров красителя ТТВС и J-агрегатов.

Изображение FLIM, полученное фотолюминесцентной картографией, ясно показывает особенности распределения испускания по поперечному сечению микросферы с доминирующей эмиссией по поверхности микрорезонатора. Соответствующая гистограмма времени жизни ФЛ (рис. 2с) показывает распределение, которое состоит из двух максимумов, расположенных около 0.8 и 2.2 нс. Многоэкспонентный спад времени жизни ФЛ характерен для цианиновых красителей и может быть объяснен особенностями строения димерных молекул.



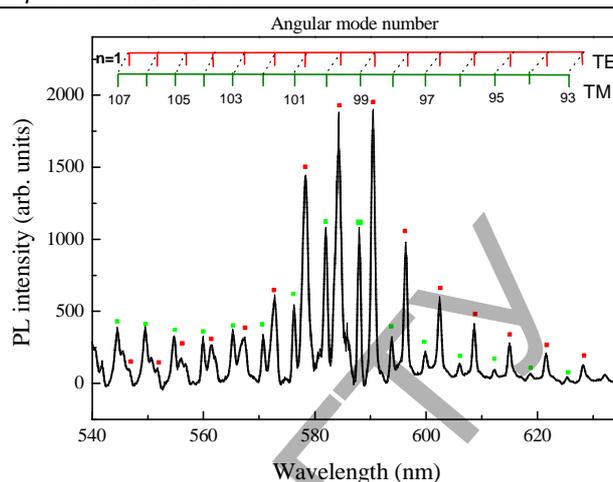


d) **Рис. 2.** Конфокальные изображения FLIM меламина-формальдегидной микросферы, покрытой оболочкой мономеров S46 (a) и J-агрегатов (b, c) и d) - соответствующие гистограммы времени жизни фотолюминесценции

Гистограмма времен жизни ФЛ для микросферы, покрытой J-агрегатами (рис. 2d), представляет распределение, у которого есть только один максимум, сосредоточенный в области 0.23 нс. В отличие от мономера J-агрегаты имеют экстремально короткие времена жизни и на 3 порядка более высокую интенсивность флуоресценции.

В отличие от плавной полосы люминесценции в спектрах J-агрегатов, спектр излучения одиночной микросферы с J-агрегатами, в соответствии с рис. 1, представляет собой совокупность очень острых периодических пиков (рис. 3). Наблюдаемая экспериментально структура спектра является результатом связи электронных состояний в J-агрегатах и фотонных состояний в микросфере. Положение и расстояние между пиками мод шепчущей галереи определяются размерами и показателем преломления микросфер, а распределение интенсивности по спектру зависит от оптических параметров J-агрегатов. Из-за высокой квантовой эффективности фотолюминесценции J-агрегатов пики мод шепчущей галереи накладываются на фоновый сигнал эмиссии J-агрегатов, который никак не связан с модами шепчущей галереи микросферы. Данный фон вычитался из спектров для наблюдения более ясной структуры мод шепчущей галереи.

Моды шепчущей галереи в спектре на рис. 3 в области более 570 нм размещены в парах двух характерных пиков, где поперечная электрическая мода (TE) соответствует пику с более высокой интенсивностью и поперечная магнитная (TM) мода – меньшему пику. Это было подтверждено в поляризационных экспериментах, в которых поляризатор был помещен на пути оптического луча перед системой регистрации, пропускающая только сигнал ФЛ с компонентой излучаемого поля, параллельной поляризатору. Экспериментально полученная поляризация мод проверена вычислением спектральных положений МШГ различной поляризации, используя асимптотическую формулу (1), полученную в работе [7], и было получено хорошее соответствие результатов.



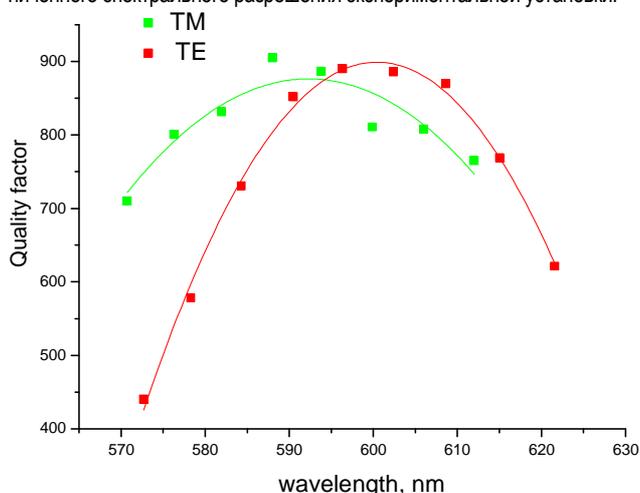
**Рис. 3.** Спектр фотолюминесценции одиночной меламина-формальдегидной микросферы, покрытой монослоем J-агрегатов. Вставки показывают результаты идентификации мод. Светлые и темные квадраты указывают TM и TE моды первого порядка соответственно

Безразмерный параметр, связывающий радиус рассеивающей сферы  $a$  с длиной волны света в вакууме, падающей на сферу, определяется следующим выражением:  $x = 2\pi a/\lambda$ . Для моды шепчущей галереи с угловым модовым числом  $n$  и радиальным модовым числом  $l$  размерный параметр резонанса может быть обозначен  $x_n^l$  и асимптотически приближен с помощью выражения [7]:

$$n_s x_n^l = v + \frac{\alpha_n}{2^{1/3}} v^{1/3} - \frac{m p}{\sqrt{m^2 - 1}} + \frac{3\alpha_n}{10 \times 2^{2/3}} v^{-1/3} + \frac{m^3 p (2p^2 / 3 - 1) \alpha_n}{2^{1/3} (m^2 - 1)^{3/2}} v^{-2/3} + O(v^{-1}), \quad (1)$$

где  $v = l + 1/2$ ,  $n_s$  – показатель преломления сферы,  $m = n_s/n_e$  – относительный показатель преломления между сферой и окружающей средой с показателем преломления  $n_e$ ,  $p = 1/m^2$  для TM-мод и  $\alpha_n$  является  $n$ -ым нулевым значением функции Эйри. Аналогия между формулами, описывающими атом водорода и формулами теории Ми, позволяет называть сферические микрорезонаторы с модами шепчущей галереи фотонными атомами.

Фиттинг формы линий пиков фотолюминесценции позволяет нам оценить добротность мод шепчущей галереи примерно между 800 и 900 с максимумом, полученным для моды TE<sub>1</sub><sup>98</sup>. Следует отметить, что полученные значения добротности вероятно сильно занижены из-за ограниченного спектрального разрешения экспериментальной установки.



**Рис. 4.** Зависимость добротности мод шепчущей галереи меламина-формальдегидной микросферы с оболочкой J-агрегатов цианинового красителя ТТВС от длины волны

Процедура, описанная выше для идентификации МШГ, позволила нам показать другую особенность спектров одиночного микрорезонатора, объединенного с J-агрегатами – различное спектральное распределение максимумов интенсивности и добротности ТЕ и ТМ мод (рис. 3 и 4). Максимум добротности ТМ – мод точно совпадает с максимумом полосы фотолюминесценции J-агрегатов красителя в водном растворе. Также распределение максимумов интенсивности ТМ-мод соответствует спектральному контуру фотолюминесценции J-полосы (рис. 1). Это соответствие является подтверждением того, что J-агрегаты находятся в спектральном и в пространственном резонансе с оптическими модами микрорезонатора. Подобные свойства наблюдались для многих других эмитентов, соединенных со сферическими микрорезонаторами, например, для молекул красителей [8–10], полупроводниковых квантовых точек или нано-алмазов, содержащих центры вакансии азота. Во всех случаях распределение интенсивностей ТЕ-мод следует этой тенденции с учетом того, что ТЕ-моды доминируют над ТМ-модами того же порядка.

Напротив, в наших экспериментах начальный рост максимума интенсивностей ТЕ-мод сопровождается быстрым уменьшением в спектральной области ниже 570 нм по сравнению с ТМ-модами (рис. 3), где поглощение J-агрегатов начинает возрастать (рис. 1). Очевидное изменение в спектральном распределении добротности и максимума интенсивности ТЕ-мод относительно спектрального положения максимума полосы фотолюминесценции составляет ~ 7 нм. Фактически этот эффект настолько силен, что моды второго порядка доминируют в спектре МШГ при длинах волн меньше 555 нм.

Согласно теории Ми, в случае гомогенного сферического резонатора интенсивность мод ТЕ данного порядка немного выше интенсивности ТМ-мод того же порядка, что следует из различия в условиях пространственного ограничения относительно поверхности микросферы. Однако известно, что спектры МШГ зависят очень сильно от ориентации и положения испускающего свет диполя. Если диполь колеблется близко к краю микрорезонатора перпендикулярно поверхности микросферы, преобладающе возбуждаются ТМ-моды. Это происходит из-за того, что только у ТМ-мод есть компонента электрического поля в радиальном направлении. Колебания диполей в направлении, тангенциальном к поверхности микрорезонатора, возбуждают преимущественно ТЕ-моды. Следовательно, ТЕ-моды будут возбуждены компонентой электрического поля присоединенного эмитента с преимущественно тангенциальной ориентацией дипольного момента оптического перехода.

Наиболее вероятное расположение мономеров в J-агрегатах ТТВС – укладка от головы к хвосту молекул мономера, приводящая к формированию подобных волокну цепей с поперечным диаметром 2.3 нм и длиной до 200 нм в зависимости от условий агрегации. Как следует из наших поляризационных экспериментов, объединенных с теоретической идентификацией МШГ (рис. 3), метод электростатического притяжения, используемый в данной работе, фабрикует наноболочку J-агрегатов, связанных через промежуточный слой молекул полиэлектролита с поверхностью микросферы, ориентированных преимущественно тангенциально. Это ориентирование приводит к очень эффективному сцеплению эмиссии J-агрегатов почти исключительно с ТЕ-модами и к сильному возрастанию интенсивности ТЕ-мод.

Агрегация молекул красителя от головы к хвосту подразумевает, что при поглощении и фотолюминесценции диполи перехода J-полосы ориентируются вдоль длинной оси J-агрегатов ТТВС. Принимая во внимание высокий коэффициент поглощения в пике J-полосы ( $\alpha = 2.4 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) и сильное перекрытие полос поглощения и фотолюминесценции, мы можем объяснить наблюдаемую инвер-

сию от доминирования эмиссии ТЕ-мод к ТМ-модам в спектрах МШГ эффектом увеличения реабсорбции в резонаторе. В этом процессе первое поколение фотонов ФЛ может быть эффективно ограничено в ТЕ-модах резонатора и поглощено другими J-агрегатами, что приводит к резонансному подавлению этих мод. Этот эффект является резонансным относительно полосы поглощения J-агрегатов и поэтому является незначительным в длинноволновой области спектра, где отношение амплитуд ТЕ-мод к амплитудам ТМ-мод отражает преимущественно тангенциальную ориентацию дипольного момента перехода J-агрегатов.

**Заключение.** Проведено исследование микрорезонатора мод шепчущей галереи с тонкой оболочкой J-агрегатов молекул органического красителя ТТВС. Экспериментальные результаты подтверждают сильную оптическую связь J-агрегатов с модами резонатора и демонстрируют реальность разработки высокодобротного оптического резонатора, состоящего из микросферы и излучающей композитной оболочки, имеющей большую нелинейную оптическую восприимчивость.

Показана также возможность разработки поляризационно-чувствительного метода демпфирования мод в спектральной области высокого поглощения J-агрегатов цианинового красителя ТТВС для подавления нежелательных мод в высокодобротных оптических резонаторах мод шепчущей галереи.

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Joannopoulos, J.D. Photonic crystals: putting a new twist on light / J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, S. Fan // Nature. 1997. – Vol. 386, No 6621. – P. 143–149.
2. Vahala, K. J. Optical microcavities / K. J. Vahala // Nature. – 2003. – No 6950. – Vol. 424. – P. 839–846.
3. Matsko, A.B. Optical hyperparametric oscillations in a whispering-gallery-mode resonator: threshold and phase diffusion / A.B. Matsko, A.A. Savchenkov, D. Strekalov, V.S. Ilchenko, L. Maleki. // Phys. Rev. A. 2005. – Vol. 71. – No 3. – P. 033804-1/10.
4. Spano, F.C. Nonlinear susceptibilities of molecular aggregates: enhancement of  $\chi(3)$  by size / F.C. Spano, S. Mukamel // Phys. Rev. A. – 1989. – Vol. 40. – No 5783. – P. 5783–5801.
5. Rakovich, Y.P. Whispering Gallery Mode Emission from a Composite System of CdTe Nanocrystals and a Spherical Microcavity / Y.P. Rakovich, L. Yang, E.M. McCabe, J.F. Donegan, T. Perova, A. Moore, N. Gaponik, A. Rogach // Sem. Sci. Techn. – 2003. – Vol. 18. – No 11. – P. 914–918.
6. Bohren, C.F. Absorption and scattering of light by small particles / C.F. Bohren, D.R. Huffman – New York: Wiley, 1983. – P. 313–323.
7. Lam, C.C. Explicit asymptotic formulas for the positions, width and strength of resonances in Mie scattering / C.C. Lam, P.T. Leung, K. Young // J. Opt. Soc. Am. B. – 1992. – Vol. 9. – No 9. – P. 1585–1592.
8. van Burgel, M. The dynamics of one-dimensional excitons in liquids / M. van Burgel, D.A. Wiersma, K. Duppen // J. Chem. Phys. 1995. – Vol. 102. – No 1. – P. 20–33.
9. Melnikau, D. Whispering gallery mode resonators with J-aggregates / Melnikau D, Savateeva D, Chuvilin A, Hillenbrand R, Rakovich Y.P. // Opt Express. 2011 Oct 24;19(22):22280-91.
10. Lositskyy, M. Fluorescent J-aggregates and their biological applications / Lositskyy, M.Yu., Yashchuk V.M. // In: Advanced fluorescence reporters in chemistry and biology II, Springer Series on Fluorescence. – 2010. – Vol. 9. – Part 2. – P. 135–157.

Материал поступил в редакцию 20.11.12

#### RUSAKOV K.I., RAKOVICH Y.P., GLADYSHCHUK A.A., MELNIKAU D.G., SAVATEEVA D.I., RUSAKOVA Z.V., CHUGUNOV S.V. Spherical microcavities with shell of TTBC dye molecules

We report on development of active whispering-gallery microcavities integrated with shell of organic dye TTBC molecules in a J-aggregate state. Results of high-resolution micro-photoluminescence spectroscopy and photoluminescence lifetime imaging confirm strong coupling of J-aggregate emission to whispering gallery modes of spherical microcavity. Polarization sensitive mode damping observed in the spectral region of high J-aggregate absorption can be used for suppression of unwanted modes in high Q optical whispering gallery resonators.