

С. В. Николаев, В. В. Пожар, М. И. Дзюбенко, К. С. Николаев
Институт радиофизики и электроники им. А. Я. Усикова НАН Украины
 12, ул. Ак. Проскуры, Харьков, 61085, Украина
 E-mail: svn@ire.kharkov.ua

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РОДАМИНА 6G И СУЛЬФОРОДАМИНА 101

В последнее время интенсивно развивается направление, связанное с созданием новых эффективных лазерных сред, представляющих собой композиты, составленные из лазерно-активных молекул и наноструктур благородных металлов. Известно, что добавление плазмонных наночастиц металлов в активные среды может быть использовано для улучшения излучательных характеристик среды. Для реализации этой возможности необходимо исследовать характер взаимодействия компонентов для каждого конкретного сочетания. В данной работе исследована зависимость интенсивности флуоресценции жидких растворов лазерных красителей Родамин 6G и Сульфородамин 101 от концентрации наночастиц серебра радиусом $\sim (32 \pm 5)$ нм при разных частотах возбуждающего излучения. Установлено, что повышение концентрации нанодобавки усиливает интенсивность флуоресценции обоих красителей. Показано, что возрастание интенсивности флуоресценции тем больше, чем ближе длина волны возбуждающего излучения к максимуму спектра плазмонного резонанса наночастиц. На основании полученных зависимостей сделан вывод о наличии оптимальной концентрации нанодобавки, превышение которой приведет к тушению флуоресценции за счет возрастания вероятности безызлучательной дезактивации возбужденных состояний молекул. Ил. 3. Библиогр.: 14 назв.

Ключевые слова: лазерный краситель, наночастица, плазмонный резонанс, флуоресценция.

В последнее время наблюдается возрастание интереса к исследованиям, связанным с созданием новых эффективных лазерных сред на основе композитов, составленных из лазерно-активных молекул красителей и наночастиц (НЧ) благородных металлов. В основе такого подхода лежат результаты продолжающихся уже более тридцати лет исследований оптических процессов в средах, содержащих наноструктуры различных материалов. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что внедрение плазмонных НЧ металлов в активные среды приводит к существенному увеличению в них эффективности оптических процессов, влияющих на излучательные характеристики композита [1–4]. В частности, эффект усиления локального оптического поля вблизи поверхности наночастиц обуславливает усиление флуоресценции молекул красителей и снижение энергетических порогов суперлюминесценции и лазерной генерации наносодержащей активной среды [5–9]. Кроме того, усиление свечения также может быть вызвано ростом вероятности излучательного распада возбужденного состояния молекул, находящихся вблизи наночастицы. Вместе с тем, если нанодобавка вызывает возрастание вероятности безызлучательной передачи энергии возбуждения в системе «молекулы красителя – НЧ» и значительный рост рассеяния в среде, то может наблюдаться обратный эффект – снижение излучательной способности композита [10–12].

Условия, при которых достигается усиление флуоресценции, зависят от многих параметров нанокompозита, таких как природа вещества, размер, форма и концентрация наночастиц, структура, химические и спектроскопические свойства молекул люминофора, диэлектрическая

проницаемость матрицы (растворителя). Эти параметры определяют спектр полосы плазмонного резонанса внедренных наночастиц, ее положение относительно спектров поглощения и флуоресценции красителя и длины волны возбуждающего света, а также степень влияния НЧ на вероятности процессов поглощения, испускания и безызлучательного переноса энергии с участием фотоактивных молекул. Поэтому для определения оптимального соотношения компонентов гетерокompозита, при котором достигается максимальное улучшение излучательной способности активной среды, недостаточно исходить из общих представлений о физике процесса их взаимодействия, а необходимо исследовать его характер для каждого конкретного сочетания компонентов наномодифицированной активной среды. В данной работе такие исследования проведены для жидких композитов, содержащих НЧ серебра и молекулы водорастворимых лазерных красителей Родамин 6G и Сульфородамин 101. При этом главной целью исследования явилось изучение влияния концентрации нанодобавки на интенсивность флуоресценции красителей с различным спектральным положением полос поглощения при разных частотах возбуждающего излучения.

1. Методика эксперимента. Наночастицы серебра были синтезированы методом восстановления AgNO_3 цитратом натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе при молярном соотношении реагентов $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, равном 1:1,03. Полученный гидрогель был темно-коричневого цвета и имел оптическую плотность в области максимума спектра плазмонного резонанса $D > 3$. Если полагать, что при избытке восстановителя все исходное серебро в растворе восстановилось до металла, то концентрация НЧ серебра в гидро-

геле составляла $N \sim 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Средний размер частиц, определенный методом корреляционной спектроскопии, равнялся (32 ± 3) нм [13].

В качестве растворителя при изготовлении жидких композитов, составленных из лазерно-активных молекул красителей и наночастиц серебра, использовалась водно-этанольная смесь в соотношении 1:1. Выбор такого растворителя позволял использовать в качестве нанодобавки гидро-гель серебра и в то же время уменьшить влияние эффекта димеризации молекул Родамина 6G, присущего его водным растворам. В соответствии с этим, синтезированный гидрогель Ag разбавлялся вдвое этиловым спиртом. Максимум спектра плазмонного резонанса полученного водно-спиртового раствора НЧ находился вблизи 418 нм при оптической плотности $D = 1,67$. Этот раствор являлся исходным при приготовлении исследуемых сред.

Образцы наносодержащих растворов красителей изготавливались следующим образом:

– были приготовлены растворы красителей Родамин 6G и Сульфородамин 101 с концентрацией $C = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л в исходном растворе наночастиц и в водно-этанольной смеси. Эти растворы представляли собой образцы сред с максимальной концентрацией наночастиц $N_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л и без наночастиц, соответственно;

– путем смешивания соответствующих весовых частей этих растворов были получены образцы наносодержащих растворов красителей с различной концентрацией наночастиц N .

Всего было приготовлено по шесть образцов наносодержащих растворов каждого из красителей. Концентрация красителей во всех образцах растворов сохранялась постоянной и равной $C = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а относительная концентрация наночастиц $n = N / N_{\max}$ составляла 0; 0,125; 0,25; 0,5; 0,75 и 1,0. Кроме того, был приготовлен набор водно-спиртовых растворов НЧ без красителей с такими же концентрациями, как и в активных смесях. Эти растворы использовались в качестве опорных образцов при исследовании спектров поглощения красителей в присутствии нанодобавки.

В ходе экспериментов на спектрофотометре СФ-18 регистрировались спектральные зависимости оптической плотности отдельных компонентов смесей и каждого из образцов композитов. При этом спектры поглощения наносодержащих растворов измерялись как относительно растворителя, так и относительно растворов НЧ соответствующей концентрации.

Интенсивность флуоресценции измерялась на длинах волн $\lambda = 600$ нм для растворов Родамина 6G и $\lambda = 620$ нм – для Сульфорода-

мина 101. Выделение линий из спектров флуоресценции осуществлялось при помощи двойного призмного монохроматора с шириной щели 1 мм. Излучение флуоресценции на выходе из монохроматора модулировалось по амплитуде и направлялось на фотоэлемент ФК-10, сигнал с которого после усиления измерялся цифровым вольтметром В7-16.

Кювета с исследуемыми растворами имела квадратное сечение 10×10 мм с матированными боковыми стенками. Возбуждение флуоресценции осуществлялось через переднюю стенку кюветы под углом $\sim 30^\circ$. В качестве источников возбуждения использовались три светодиода с разными длинами волн излучения λ_p : синий, с максимумом излучения на $\lambda_p = 460$ нм; зеленый, с максимумом излучения $\lambda_p = 530$ нм; желтый, с максимумом излучения на $\lambda_p = 588$ нм.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение. Нормированные спектральные зависимости оптических плотностей раствора наночастиц (Ag) и водно-этанольных растворов красителей Родамин 6G (Rh6G) и Сульфородамин 101 (Srhl01) представлены на рис. 1.

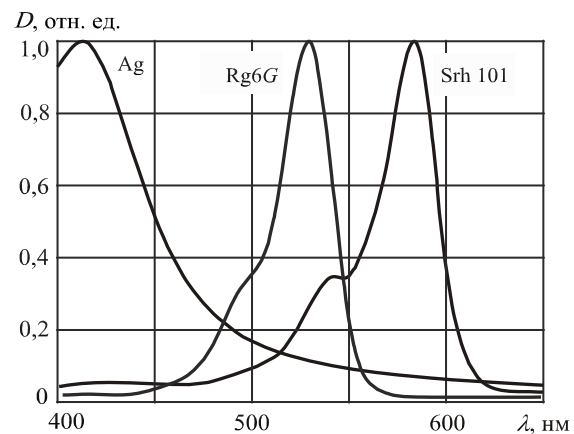


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения компонентов исследуемых сред

Эти спектры демонстрируют, что максимумы полос поглощения красителей (527 нм – для Родамина 6G и 586 нм – для Сульфородамина 101) достаточно далеко отстоят от максимума плазмонного резонанса НЧ. Тем не менее, благодаря наличию длинноволнового уширения, спектр плазмонного резонанса частично перекрывается спектральными полосами поглощения красителей, что свидетельствует о возможности взаимодействия молекул красителей с нанодобавкой. Измерения спектров поглощения отдельных компонентов смесей и образцов наносодержащих композитов проводились как для свежеприготовленных растворов, так и через 24, 48, 72 и 96 часов после их приготовления.

На рис. 2 показаны спектры поглощения свежеприготовленных образцов наносодержащих растворов каждого из красителей с разными концентрациями НЧ, измеренные относительно растворителя. Сопоставление этих спектров со спектрами отдельных компонентов показало, что оптическая плотность смесей равнялась сумме оптических плотностей входящих в нее компонентов. Это означает, что в свежеприготовленных растворах взаимного влияния компонентов смеси на поглощательную способность друг друга не наблюдается. Спектры поглощения композитов, зарегистрированные последовательно через 1, 2, 3 и 4 суток после их приготовления, выявили различную агрегатную устойчивость наносодержа-

щих композитов с Родамином 6G и Сульфородамином 101. В частности, оптическая плотность наносодержащих растворов Сульфородамина 101 оставалась в течение этого времени практически неизменной, в то время как поглощательная способность композитов с Родамином 6G уменьшалась. Так, через 96 часов оптическая плотность смеси Родамина 6G с нанодобавкой максимальной концентрации на длине волны максимума плазмонного резонанса НЧ упала на 10 %. Такое существенное уменьшение оптической плотности композита в спектральной области, где поглощение красителя мало (~1,7 % от суммарной оптической плотности), может быть вызвано только снижением экстинкции НЧ.

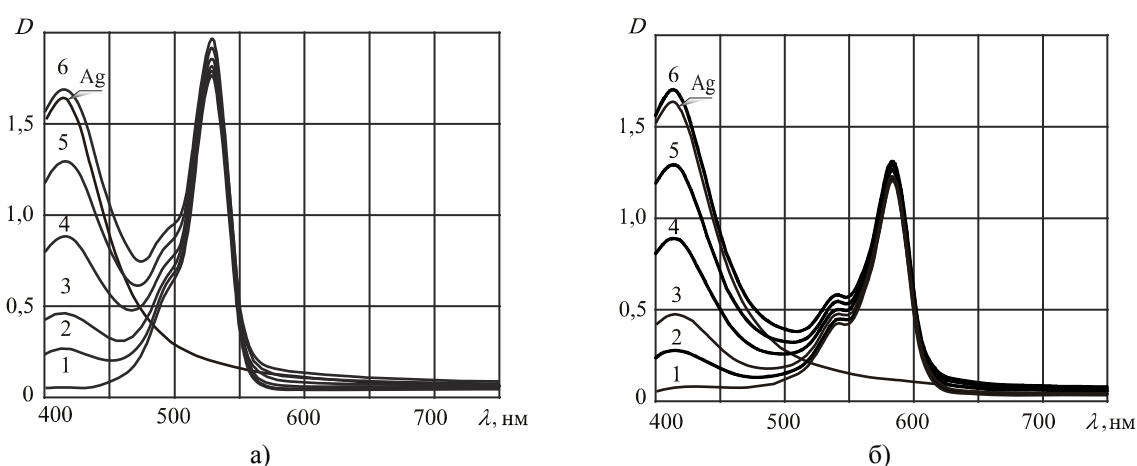


Рис. 2. Спектры поглощения наносодержащих растворов красителей Родамин 6G (а) и Сульфородамин 101 (б) с разными концентрациями наночастиц: 1 – $n = 0$; 2 – $n = 0,125$; 3 – $n = 0,25$; 4 – $n = 0,5$; 5 – $n = 0,75$; 6 – $n = 1,0$; Ag – спектр экстинкции исходного раствора наночастиц

Учитывая, что экстинкция «чистых» растворов наночастиц Ag за тот же период времени не изменялась, можно предположить, что введение раствора красителя, имеющего анионную форму, в золь наночастиц, обладающих отрицательным поверхностным зарядом, приводит к частичной коагуляции золя и снижению его экстинкции [14]. Поэтому все измерения проводились только на свежеприготовленных растворах.

Измерения интенсивности флуоресценции образцов наносодержащих смесей с Родамином 6G проводились при возбуждении только синим и зеленым диодами, а образцы на Сульфородамеине 101 возбуждались и желтым светодиодом. По результатам измерений строились наблюдаемые и истинные зависимости интенсивности флуоресценции в максимуме спектра излучения от концентрации наночастиц. При этом для получения истинных зависимостей наблюдаемые сигналы подвергались, как это принято, исправлению, учитывающему наличие в гетерокомпонентной среде эффекта экранирования излучения

накачки, а также перепоглощения и рассеяния излучения флуоресценции. Для исправления использовались данные измерений оптических плотностей каждого из образцов на длинах волн возбуждения и флуоресценции, а также значения оптической плотности красителей на длинах волн накачки. Результаты измерений представлены на рис. 3 в виде нормированных зависимостей интенсивности сигнала флуоресценции композитов I от относительной концентрации наночастиц n . Нормировка величин сигналов флуоресценции смесей осуществлялась на величину сигнала флуоресценции «чистого» раствора красителя. Штриховыми линиями показаны зависимости наблюдаемого сигнала, а сплошными линиями – истинного.

Характер зависимостей наблюдаемых сигналов определяется влиянием трех эффектов: ростом интенсивности флуоресценции при увеличении концентрации НЧ, возрастающей при этом степени экранирования возбуждающего излучения, а также увеличением рассеяния и поглощения излучения флуоресценции. Последние

два эффекта приводят к уменьшению наблюдаемого сигнала. Экранирующее влияние нанодобавки тем сильнее, чем ближе спектр возбуждающего излучения к длине волны максимума спектра экстинкции наночастиц. Поэтому наблю-

даемый сигнал флуоресценции при возбуждении синим светодиодом ($\lambda_p = 460$ нм) с ростом концентрации наночастиц уменьшается гораздо сильнее, чем при более длинноволновом возбуждении.

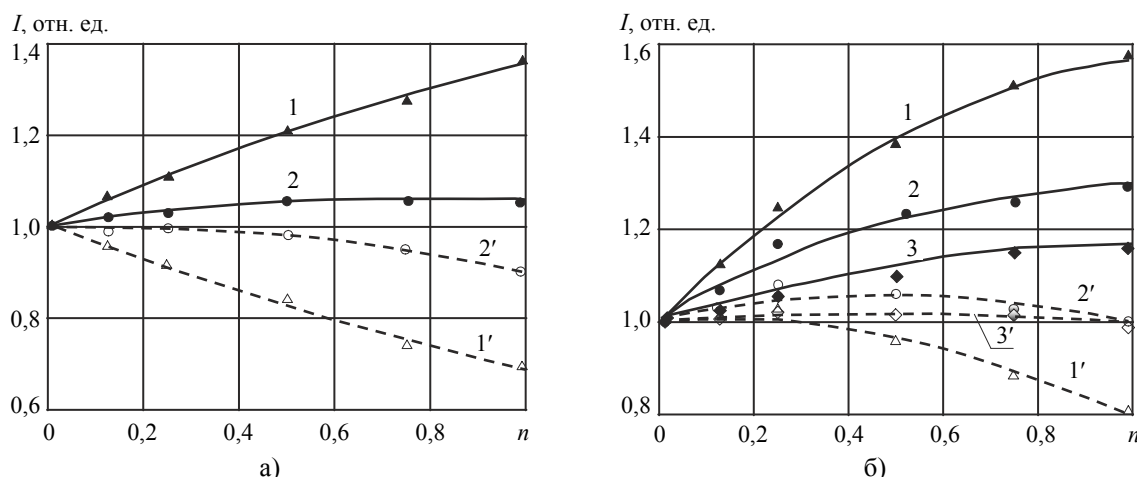


Рис. 3. Зависимости интенсивности флуоресценции наносодержащих композитов Родамина 6G (а) и Сульфородамина 101 (б) от концентрации наночастиц: 1, 1' – возбуждение синим светодиодом; 2, 2' – возбуждение зеленым светодиодом; 3, 3' – возбуждение желтым светодиодом; 1–3 – истинная интенсивность. 1'–3' – наблюдаемая интенсивность

Истинные зависимости показывают, что добавление НЧ серебра в растворы Родамина 6G и Сульфородамина 101 усиливает флуоресценцию смесей при всех длинах волн возбуждения. Возрастание интенсивности флуоресценции тем значительнее, чем ближе частота возбуждающего излучения к частоте максимума плазмонного резонанса НЧ. Это подтверждает, что усиление флуоресценции обусловлено имеющим резонансный характер увеличением плотности мощности локального оптического поля вблизи наночастиц. При увеличении концентрации НЧ количество молекул красителя, попадающих в области с повышенной плотностью возбуждающего излучения, растет, что и приводит к увеличению интенсивности флуоресценции элементарного объема среды. Вместе с тем, полученные зависимости показывают, что возрастание интенсивности флуоресценции при увеличении концентрации НЧ имеет нелинейный характер с явно выраженной тенденцией к насыщению роста. Это свидетельствует о том, что при возрастании концентрации НЧ и, соответственно, при уменьшении расстояния между молекулами красителя и наночастицами, начинает сказываться координатно-зависимый эффект увеличения вероятности безызлучательной дезактивации возбужденного состояния молекулы красителя вследствие переноса энергии электронного возбуждения молекулы на плазмонные моды НЧ (с их последующим затуханием) [13]. Этот эффект приводит к уменьшению

квантового выхода флуоресценции и конкурирует с процессом ее усиления за счет увеличения плотности мощности локального оптического поля. Сравнение зависимостей 1–3 показывает, что возрастание вероятности безызлучательной релаксации сильнее сказывается при возбуждении флуоресценции более длинноволновыми источниками. Чем дальше отстоит частота возбуждающего излучения от частоты максимума плазмонного резонанса наночастиц и, соответственно, меньше плотность мощности локального оптического поля в их окрестности, тем раньше происходит ограничение прироста интенсивности флуоресценции при повышении концентрации НЧ. Можно полагать, что дальнейшее увеличение концентрации нанодобавки должно при определенных условиях приводить к падению интенсивности флуоресценции. Такой эффект наблюдался, например, в работе [9]. В данном эксперименте максимальная концентрация нанодобавки оказалась меньше оптимальной почти для всех образцов гетерокомпозигов при всех частотах возбуждения. Лишь для композита с Родамином 6G при возбуждении свечения излучением с $\lambda_p = 530$ нм (кривая 2 на рис. 3, а) наблюдается тенденция к уменьшению интенсивности флуоресценции при максимальной концентрации НЧ. Полученные зависимости позволяют также сделать вывод, что величина оптимальной концентрации нанодобавки может зависеть от длины волны возбуждения. Оптимальная концентрация НЧ должна быть тем

больше, чем ближе частота накачки к спектральному максимуму плазмонного резонанса.

Выводы. Исследована зависимость интенсивности флуоресценции жидких наномодифицированных активных сред на основе лазерных красителей Родамин 6G и Сульфородамин 101 от концентрации наночастиц серебра радиусом $\sim (32 \pm 3)$ нм при разных длинах волн возбуждения. Установлено, что повышение концентрации нанодобавки до значения $N_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л усиливает интенсивность флуоресценции обоих красителей. Возрастание интенсивности флуоресценции тем больше, чем ближе длина волны возбуждающего излучения к максимуму спектра плазмонного резонанса наночастиц. Характер зависимостей интенсивности флуоресценции от концентрации НЧ свидетельствует о наличии оптимальной концентрации нанодобавки, превышение которой приведет к тушению флуоресценции за счет возрастания вероятности безызлучательной дезактивации возбужденных состояний молекул. Отмечено, что чем ближе длина волны возбуждения к спектральному максимуму плазмонного резонанса НЧ, тем большей может быть оптимальная концентрация нанодобавки. В целом, полученные результаты подтверждают перспективность использования НЧ серебра в качестве нанодобавки, повышающей излучательные характеристики лазерно-активных сред на основе растворов красителей.

Библиографический список

1. Климов В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
2. Новотный Л. Основы нанооптики / Л. Новотный, Б. Хехт. – М.: Физматлит, 2009. – 484 с.
3. Климов В. В. Спонтанное излучение атома в присутствии нанотел / В. В. Климов, М. Дюклуа, В. С. Летохов // Квантовая электроника. – 2001. – 31, № 7. – С. 569–586.
4. Iosin M. Plasmon-enhanced fluorescence of dye molecules / M. Iosin, P. Baldeck, S. Astilean // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2009. – 267, Iss. 2. – P. 403–405.
5. Усиление люминесценции молекул красителей в присутствии серебряных наночастиц / Т. И. Суворова, А. Н. Балбекова, В. Г. Клюев и др. // Оптик. журн. – 2012. – 79, № 1. – С. 79–82.
6. Effect of silver NPs plasmon on optical properties of fluorescence dye / E. A. RagabAlaa El-din, A. Gadallah, B. Mohamed Mona, I. M. Azzouz // Optics & Laser Technology. – 2013. – 52, N 11. – P. 109–112.
7. Уменьшение величины порога суперлюминесценции в композитах «органический краситель с наночастицами» / В. А. Донченко, А. А. Землянов, В. В. Кириенко и др. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 9. – С. 77–82.
8. Харенков В. А. Влияние агломерации наночастиц на эффективность лазерной генерации / В. А. Харенков, В. А. Донченко, А. А. Землянов // Изв. вузов. Физика. – 2012. – № 8/2. – С. 244–246.
9. Ибраев Н. Х. Влияние наночастиц серебра на вынужденную люминесценцию растворов родамина 6Ж / Н. Х. Ибраев, А. К. Зейниденов, А. К. Аймуханов // Оптика и спектроскопия. – 2014. – 117, № 4. – С. 559–563.
10. Anger P. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence / P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny // Phys. Rev. Lett. – 2006. – 96(11). – P. 113002 (4 p.).
11. Effect of silver nano particles on the fluorescence quantum yield of Rhodamine 6G determined using dual beam thermal lens method / A. Santhi, M. Umadevi, V. Ramakrishnan et al. // Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. Part A. – 2004. – 60. – P. 1077–1083.
12. Кучеренко М. Г. Влияние металлической наночастицы на процессы дезактивации электронно-возбужденного состояния молекулы / М. Г. Кучеренко, А. П. Русинов // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: материалы Всерос. науч.-метод. конф. – Оренбург: ОГУ, 2015. – С. 1091–1096.
13. Андреев А. Н. Измерение размеров частиц в коллоидных растворах методами корреляционной спектроскопии / А. Н. Андреев, А. Г. Лазаренко // Радиотехника. – 2013. – Вып. 175. – С. 229–233.
14. Агрегация метиленового голубого и нильского голубого в присутствии наночастиц ReEuVO_4 (Re = Gd, Y, La) с различным форм-фактором / В. К. Клочков, А. В. Григорова, О. О. Седых, С. Л. Ефимова // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 1. – С. 102–109.

Рукопись поступила 05.04.2016.

S. V. Nikolayev, V. V. Pozhar,
M. I. Dzyubenko, K. S. Nikolayev

EFFECT OF SILVER NANOPARTICLES ON THE FLUORESCENCE INTENSITY OF RHODAMINE 6G AND SULFORHODAMINE 101

Recently the trend connected with creation of new effective laser media representing the composites made of dye molecules and nanostructures of noble metals has been developing very rapidly. It is known that adding the nanoparticles of metals in the active media can be used for improving the media emission characteristics. Thus, for realization of this possibility it is necessary to research the nature of component interaction for each specific combination. In this work, the dependence of fluorescence intensity of Rhodamine 6G and Sulforhodamine 101 liquid solutions on concentration of silver nanoparticles with a radius $\sim (32 \pm 5)$ nm is investigated with a different frequency of exciting radiation. It was determined that the increase of the nanocomponent concentration increases fluorescence intensity of both dyes. It is shown that the fluorescence intensity increases when the wavelength of exciting radiation approaches the maximum of nanoparticles plasmon resonance range. Basing on the received dependences, the conclusion is drawn on existence of nanocomponent optimum concentration, the exceeding of which will lead to suppression of fluorescence due to the increase of probability of nonradiative deactivation of molecules excited states.

Key words: laser dye, nanoparticle, plasmon resonance, fluorescence.

С. В. Николаев, В. В. Пожар,
М. І. Дзюбенко, К. С. Николаев

ВПЛИВ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА НА ІНТЕНСИВНІСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ РОДАМІНА 6G І СУЛЬФОРДАМІНА 101

Останнім часом інтенсивно розвивається напрям, пов'язаний із створенням нових ефективних лазерних середо-

вищ, які є композитами, складеними з лазерно-активних молекул і наноструктур благородних металів. Відомо, що додавання плазмонних наночастинок металів до активних середовищ може бути використане для поліпшення випромінювальних характеристик середовища. Для реалізації цієї можливості необхідно дослідити характер взаємодії компонентів для кожної конкретної сполуки. У цій роботі досліджено залежність інтенсивності флуоресценції рідких розчинів лазерних барвників Родамін 6G і Сульфородамін 101 від концентрації наночастинок срібла радіусом $\sim (32 \pm 5)$ нм для різних частот збуджувального випромінювання. Установлено, що підвищення

концентрації нанодобавки підсилює інтенсивність флуоресценції обох барвників. Показано, що зростання інтенсивності флуоресценції тим більше, чим ближче довжина хвилі збуджувального випромінювання до максимуму спектра плазмонного резонансу наночастинок. На підставі отриманих залежностей зроблено висновок про наявність оптимальної концентрації нанодобавки, перевищення якої спричинить зменшення інтенсивності флуоресценції за рахунок зростання імовірності безвипромінювальної дезактивації збуджених станів молекул.

Ключові слова: лазерний барвник, наночастинка, плазмонний резонанс, флуоресценція.