

## УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ

© 2012 г. Т. И. Суворова; А. Н. Балбекова; В. Г. Клюев, доктор физ.-мат. наук;  
А. Н. Латышев, доктор физ.-мат. наук; О. В. Овчинников, доктор физ.-мат. наук;  
М. С. Смирнов, канд. физ.-мат. наук; А. М. Рыбалко

Воронежский государственный университет, Воронеж

E-mail: opt@phys.vsu.ru

Проведено исследование влияния серебряных наночастиц на интенсивность люминесценции молекул красителей (метиленового голубого и акридинового желтого). Показано, что совпадение спектров ослабления серебряных частиц и поглощения молекул красителя приводит к малому изменению их коэффициента поглощения. В то же время интенсивность свечения молекул увеличивается в присутствии серебряных частиц в несколько раз. Определена зависимость коэффициента усиления свечения от размера наночастиц и среднего расстояния между ними и молекулами красителя.

**Ключевые слова:** люминесценция, наночастицы серебра, спектры поглощения, спектры люминесценции.

Коды OCIS: 190.3970, 260.3800

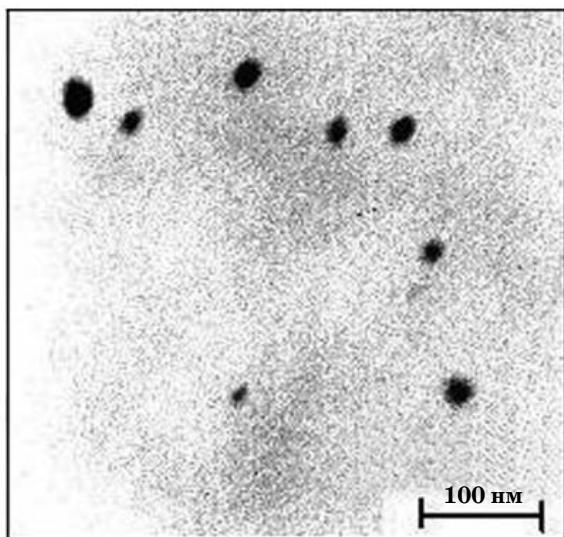
Поступила в редакцию 24.07.2011

Известно, что при совпадении частоты квантового перехода молекул с частотой локализованных плазмонов близко расположенных металлических наночастиц вероятность этого перехода увеличивается [1–5]. В работе [4] исследовано это явление для раствора родамина 6Ж, в котором были диспергированы агрегаты серебряных наночастиц. Показано, что такие смеси затруднительно применять в качестве активных сред из-за ослабления света серебряными агрегатами.

Целью настоящей работы было исследование усиление люминесценции молекул красителей акридинового желтого (АЖ) и метиленового голубого (МГ) в присутствии изолированных друг от друга серебряных наночастиц разного размера. Выбор красителей основывался на соответствии полосы поглощения красителя (АЖ) частоте локализованных плазмонов одного из исследованных размеров наночастиц либо ее несоответствии (МГ) при любых их размерах.

Образцы для исследований получались следующим образом. Сначала синтезировалась мелкозернистая хлоридсеребряная фотографическая эмульсия, желатина в которой составляла 5 мас% по отношению к воде. 5 мл

этой эмульсии поливались на стеклянную пластинку размером 6×9 см и высушивались в темноте при комнатной температуре. Полученный фотографический слой засвечивался светом лампы накаливания мощностью 500 Вт на расстоянии 60 см. Время экспонирования составляло 30 с, 1,5 мин и 20 ч. Засвеченный слой обрабатывался раствором тиосульфата натрия для удаления микрокристаллов галогенида серебра и тщательно промывался в дистиллированной воде. После этого слой снимался с основы, и полученная дисперсия наночастиц серебра в желатине разбавлялась одинаковыми объемами водного раствора желатины (5 мас%) с добавлением красителей – АЖ или МГ, и чистого желатинового раствора без красителя. 5 мл этих растворов вновь поливались на стеклянную пластину 6×9 см и высушивались при комнатной температуре. Толщина получаемых таким способом слоев составляла  $37 \pm 2$  мкм. Срез с этих слоев толщиной 100 нм фотографировался с помощью электронного микроскопа ЭМВ-100БР, работающего в проходящем свете. Наночастицы серебра имели близкую к сферической форме и были изолированы друг от друга (рис. 1). При экспонировании в течение 30 с и 1,5 мин по-



**Рис. 1.** Микрофотография наночастиц серебра, полученная с помощью электронного микроскопа.

лучались достаточно монодисперсные частицы с диаметрами  $10 \pm 3$  нм и  $45 \pm 5$  нм соответственно, далее они обозначались как Н1 и Н2. При длительном экспонировании частицы серебра не были монодисперсными. Наряду с частицами, имеющими диаметры 70–100 нм и составлявшими около 10% от общего количества частиц, наблюдался весь спектр меньших размеров частиц, начиная с диаметра 10 нм. Образцы с таким набором наночастиц обозначены как Н3. Важно отметить, что общая концентрация наночастиц во всех образцах имела один и тот же порядок величины –  $10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Это обстоятельство является результатом того, что средняя концентрация микрокристаллов в синтезированной фотографической эмульсии была постоянной, а их фотолиз приводит к возникновению наночастиц, размер которых определяется временем экспонирования. При длительном экспонировании их размер ограничивается размером микрокристаллов.

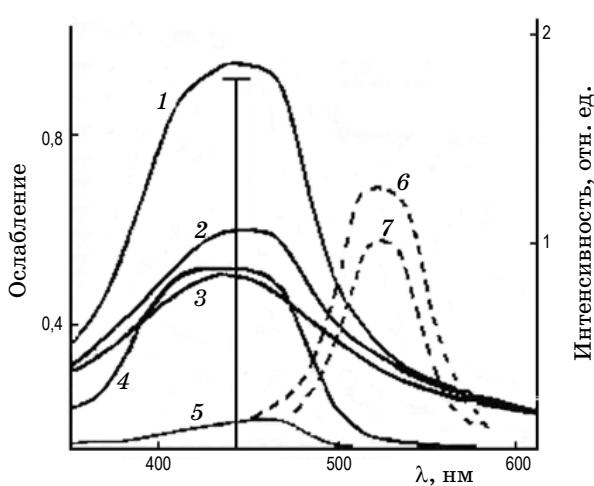
Поскольку ослабление света серебряными частицами при таких концентрациях было очень большим, изучались также образцы, полученные из эмульсий, разбавленных в десять раз. Концентрации наночастиц уменьшались, соответственно, тоже в десять раз. Образцы с разбавленной эмульсией обозначены как Н1/10, Н2/10 и Н3/10. Концентрации молекул красителей после слияния с эмульсиями серебряных частиц и высушивания образцов были разные и составляли  $1,2 \times 10^{17}$ ,  $1,2 \times 10^{18}$

и  $1,2 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Для удобства образцам с этими концентрациями молекул красителей к их сокращенным обозначениям добавим порядковые номера, т. е., соответственно, АЖ1, АЖ2, АЖ3 и МГ1, МГ2, МГ3. Среднее расстояние между молекулами в разных образцах было 20, 10 и 4,4 нм. Учитывая размер наночастиц, который в большинстве случаев превосходил эти расстояния, и их концентрацию, можно предположить, что в разных образцах молекулы красителя были на сравнительно малых расстояниях от этих частиц, а их количество, окружающее серебряные частицы, было разным, но чаще всего большим. Так, в образцах Н3 с большой концентрацией молекул (АЖ3 и МГ3) их число достигало  $10^4$ , в то время как для образцов Н1+АЖ3 и Н1+МГ3 –  $10^2$ . Приведенные оценки свидетельствуют о том, что расстояния между частицами и молекулами во всех случаях были в пределах ферстеровского радиуса [6].

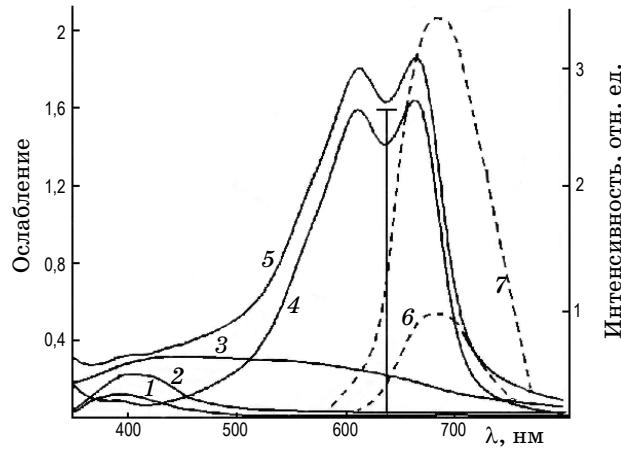
Спектры поглощения регистрировались спектрометром *Shimadzu UV-mini-1240*. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучениями лазера (длина волны 635 нм в случае МГ) и ртутной лампы (длина волны 436 нм в случае АЖ). Спектры люминесценции регистрировались с помощью монохроматора МДР-4 методом счета фотонов. Из полученного массива данных на рис. 2 и 3 представлены наиболее характерные значения.

В таблице для всех случаев приведены коэффициенты усиления ( $\beta$ ) люминесценции молекул исследованных красителей, являющиеся отношением интенсивностей в присутствии и отсутствии наночастиц серебра. При определении коэффициента учитывались эффекты экранирования и реабсорбции люминесценции [7]. При этом общая поправка не превосходила 20%. Видно, что для молекул АЖ в присутствии серебряных частиц среднего размера (Н2/10) максимальный коэффициент усиления люминесценции составляет 1,4. Для молекул МГ коэффициент усиления наибольшего значения (в 4 раза) достигнут у образцов Н3/10+МГ3.

Увеличение поглощения для обоих красителей происходит на небольшую величину – 6–10% (рис. 2 и 3). Наблюдается это лишь для образцов с максимальной концентрацией молекул красителей и частицами размером 70–100 нм. Сравнительно малое влияние частиц серебра на изменение коэффициента поглощения молекул связано, видимо, с тем, что



**Рис. 2.** Спектры ослабления (кривые 1–5) и люминесценции (кривые 6, 7) молекул красителя АЖ в присутствии наночастиц серебра для образцов АЖ3 + Н3 (1), АЖ3 (2), Н3 (3), АЖ2 + Н2 (4), АЖ2 (5), АЖ2 + Н3/10 (6), АЖ2 (7). Вертикальной линией указано суммарное ослабление света у образцов АЖ3 и Н3 в максимуме ослабления.



**Рис. 3.** Спектры ослабления (кривые 1–5) наночастиц серебра H1 (1), H2 (2), H3 (3), молекул красителя в образцах МГ3 (4), МГ3 в присутствии наночастиц серебра H3 (5). Спектры люминесценции (6, 7) молекул красителя в образцах МГ3 (6) и МГ3 в присутствии наночастиц H3/10 (7). Вертикальной линией указано суммарное ослабление света образцов МГ3 и Н3 на длине волны 635 нм.

Коэффициенты усиления люминесценции молекул исследованных красителей

Наночастицы		H1			H2			H3		
		Концентрация молекул красителей, см <sup>-3</sup>								
Молекулы красителей		1,2×10 <sup>17</sup>	1,2×10 <sup>18</sup>	1,2×10 <sup>19</sup>	1,2×10 <sup>17</sup>	1,2×10 <sup>18</sup>	1,2×10 <sup>19</sup>	1,2×10 <sup>17</sup>	1,2×10 <sup>18</sup>	1,2×10 <sup>19</sup>
	AЖ	—	—	—	0,5	1,4	1,1	—	—	—
МГ	AЖ	0,8	1	1,8	1,3	1,3	2,3	2	3	4
	MГ	max погл max люм			0,2 0,3			2 3		
AЖ $\beta$	AЖ $\beta$	max погл max люм			0,2 0,3			2 3		
	MГ $\beta$	max погл max люм			0,03 0,025			2 2		

в пределах ферстеровского радиуса даже для больших концентраций молекул их оказывается лишь около 10%. Усиление люминесценции происходит в присутствии крупных наночастиц, которые в основном рассеивают свет. Последнее видно из таблицы, где приведена величина  $\beta$ , рассчитанная по теории Ми

[8] для максимумов ослабления частиц разных размеров. Полученные данные свидетельствуют в пользу мультипольного взаимодействия молекул с металлическими наночастицами [1–3].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-02-00744.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Климов В.В., Дюклуга М., Летохов В.С. Спонтанное излучение атома в присутствии нанотел // Квант. электрон. 2001. Т. 31. № 7. С. 569–589.
2. Khurjin J.B., Sun G., Soref R.A. Practical limits of absorption enhancement near metal nanoparticles // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 071103-1–071103-3.

3. Sun G., Khurgin J.B., Soref R.A. Practical enhancement of photoluminescence by metal nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 101103-1–101103-3.
  4. Noginov M.A., Zhu G., Bahoura M., Small C.E., Davison C., Adegoke J., Drachev V.P., Nyga P., Shalaev V.M. Enhancement of spontaneous and stimulated of a rhodamine 6G dye by an Ag aggregate // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 184203-1–184203-8.
  5. Чернов С.Ф. Образование новой фазы в системах с малым объемом. М.: МАКС Пресс, 2001. С. 43–50.
  6. Рожанский В.А., Цендин Л.Д. Перенос энергии // *Физическая энциклопедия* / под ред. Прохорова А.М. М.: научн. изд. БРЭ, 1992. Т. 3. С. 568–571.
  7. Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. М.: Высшая школа, 1989. С. 42–47.
  8. Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде. М.: Гос. изд. технико-теор. лит., 1951. 288 с.
-