

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ОКРАШЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Гладышева Ю.А., Русинов А.П.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Оптические характеристики металлических наночастиц, в частности, наночастиц серебра, определяются наличием плазмонных колебаний в частотном диапазоне, лежащем в видимой области спектра. Данные колебания индуцируют сильные локальные электромагнитные поля вблизи поверхности наночастицы, и тем самым значительным образом определяют кинетику молекулярных процессов в данной области.

В нашей работе мы рассмотрим безызлучательные процессы деактивации возбужденного состояния флуоресцирующей молекулы вблизи поверхности металла. К таким безызлучательным процессам относятся: а) безызлучательный перенос энергии на металл, б) межмолекулярное взаимодействие, модулированное металлом, приводящее к тушению свечения, в) перенос заряда. Как показано в [1] влияние поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наноразмерных металлических наночастиц на флуорофоры проявляется в том, что интенсивность излучения последних может существенно изменяться вблизи поверхности металла.

В работе [2] также рассматриваются изменения в поглощении и флуоресценции ряда молекул, в том числе органических красителей, в ближнем поле плазмонных наночастиц. Усиление флуоресценции молекул органического красителя родамин 6G в присутствии наночастиц серебра в растворах и на островковых серебряных покрытиях рассмотрено в работе [3].

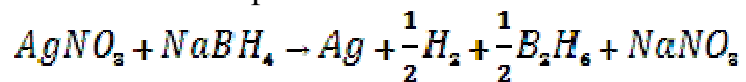
Несмотря на большое внимание различных научных групп к данной тематике, оптические свойства матриц, содержащих органические флуорофоры и металлические наночастицы исследованы не полностью.

Поэтому целью нашей работы является выявление закономерностей влияния наночастиц серебра на процессы оптического возбуждения-деактивации молекул органических красителей в матрице кислородонепроницаемого полимера (поливиниловый спирт (ПВС)). В нашей работе рассматривались два красителя ксантенового ряда: эритрозин и родамин 6G. Выбор этих красителей обусловлен тем, что их спектры поглощения и люминесценции лежат в видимой области спектра, и эти красители являются фактически антиподами в плане образования триплетных состояний.

Для получения наночастиц определенных размеров в научной практике применяются различные методы, например, обработка ультразвуком, облучение рентгеновским излучением, использование токов высокой частоты, использование полимерных систем, позволяющих управлять размерами нанокластеров, например обратных мицелл.

Наночастицы металлов также получают методами химического восстановления или синтеза. В частности наночастицы серебра в водных растворах получают путем восстановления ионов серебра с помощью аскорбиновой кислоты, боргидрида натрия, гидразина, глюкозы и других восстановителей [4].

В нашей работе применялся метод химического восстановления ионов серебра борогидридом натрия [5,6,7]. В этом случае, как показано в работе [7], синтезируются наночастицы серебра с достаточно узким распределением по линейным размерам, порядка 2 ± 2 нм [7]. Коллоидные растворы наночастиц серебра синтезировались методом химического восстановления ионов металла из соли нитрата серебра (AgNO_3) в водном растворе борогидрида натрия (NaBH_4) при интенсивном перемешивании



Методом полива на стеклянную подложку были приготовлены полимерные пленки ПВС с добавлением красителей эритрозина или родамина 6G и с добавлением наночастиц серебра в различных концентрациях. За базовый раствор полимера принимался раствор с концентрацией 5%, а красителя – 10^{-3} - 10^{-4} моль/литр. Данные растворы смешивались в известных пропорциях и, в часть из них, добавлялся раствор серебряных наночастиц, а в другие образцы добавлялся равный объем дистиллированной воды.

Нами были получены спектры поглощения тонких пленок, окрашенных эритрозином или родамином 6G с добавлением серебряных наночастиц. Данные спектры регистрировались с помощью спектрофотометра T70/T70+UV-VIS. Измерение спектров люминесценции осуществлялось на автоматизированной спектрофлуорометрической установке на базе монохроматора МДР 204 и ФЭУ-100. В качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазер с длиной волны – 532 нм.

На рисунках 1,2 представлены спектры поглощения пленок ПВС окрашенных эритрозином и родамином 6G в том числе и при внесении в пленку наночастиц серебра.

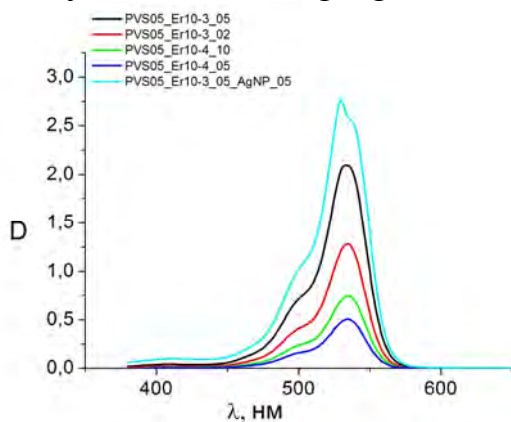


Рисунок 1 – Спектры поглощения пленки ПВС, окрашенной эритрозином с добавлением наночастиц серебра

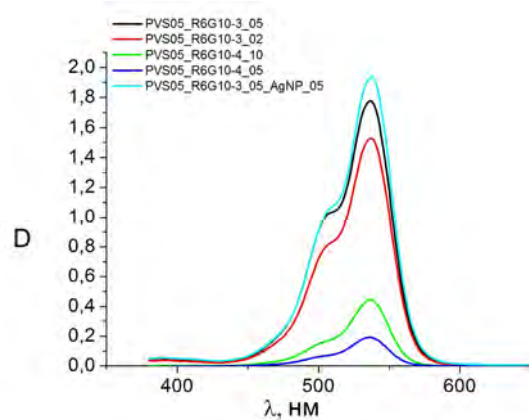


Рисунок 2 – Спектры поглощения пленки ПВС, окрашенной родамином 6G с добавлением наночастиц серебра

Так, из рисунков видна типичная концентрационная зависимость поглощения пленки от концентрации красителя – чем больше концентрация красителя, тем выше идет кривая спектра поглощения. Однако и в случае родамина 6G и для эритрозина следует, что добавление наночастиц серебра в пленку, при прочих равных условиях, заметно увеличивает коэффициент поглощения системы в целом.

Также в полимерных пленках, окрашенных красителем при добавлении металлических наночастиц наблюдалось усиление люминесценции. Так на рисунках 3 и 4 представлены спектры люминесценции эритрозина и родамина 6G в полимерных пленках ПВС+краситель+наночастицы серебра в зависимости от концентрации красителя и наличия металла. Из данных кривых хорошо видна концентрационная зависимость тушения люминесценции красителя в пленке, чем выше доля красителя с концентрацией 10^{-3} моль/л, тем меньше светимость образца. Также из графиков следует, что введение в полимерную матрицу ПВС с красителем наночастиц серебра интенсивность люминесценции увеличивается в 2 и более раз.

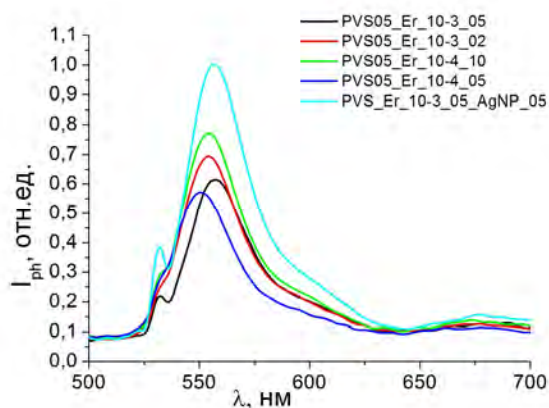


Рисунок 3 – Спектры люминесценции пленки ПВС, окрашенной эритрозином с добавлением наночастиц серебра

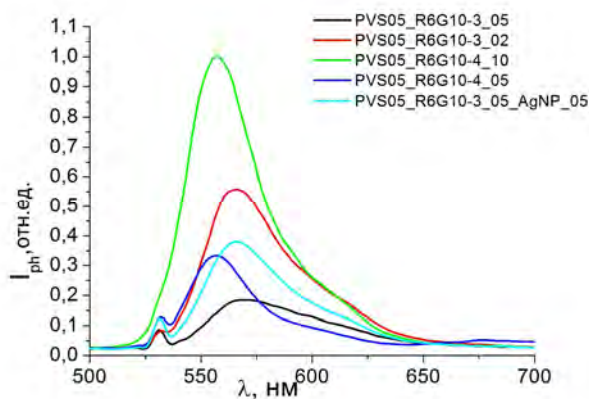


Рисунок 4 – Спектры люминесценции пленки ПВС, окрашенной родамином 6G с добавлением наночастиц серебра

Очевидно, что данный эффект связан с уменьшением эффективности безызлучательных процессов концентрационного тушения и увеличением квантового выхода люминесценции при введении в пленку металлических наночастиц. Можно предположить, что наличие плазмонных колебаний в полимерной матрице существенно уменьшает скорость безызлучательного переноса энергии приводящего к аннигиляции электронно-возбужденных состояний молекул красителя и приводит к увеличению квантового выхода люминесценции (см. рис. 3-4). С другой стороны присутствие наночастиц металла в полимерной пленке также приводит к увеличению поглощения пленки, что свидетельствует о появлении новых каналов релаксации энергии электронного возбуждения в системе, что мы и наблюдаем на рис. 1-2. Эффект влияния плазмонных колебаний на радиационные переходы в

молекулах органических красителей активно обсуждается в литературе [8, 9], и в нашей работе, в дальнейшем, также планируется дать теоретическое описание наблюдаемых эффектов.

Далее приведены спектральные характеристики поглощения (рисунок 5) и люминесценции (рисунок 6) родамина 6G в полимерной матрице при введении различных концентраций наночастиц серебра и красителя.

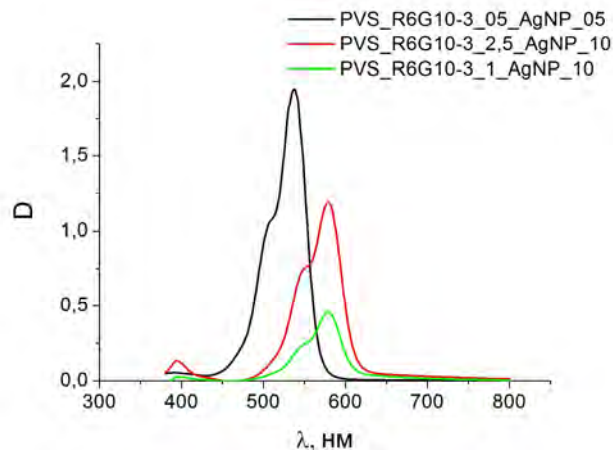


Рисунок 5 – Спектры поглощения пленки ПВС, окрашенной родамином 6G с добавлением наночастиц серебра

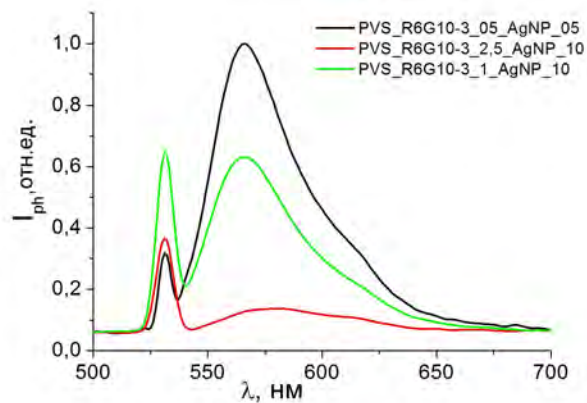


Рисунок 6 – Спектры люминесценции пленки ПВС, окрашенной родамином 6G с добавлением наночастиц серебра

Из графиков видно, что усиление интенсивности люминесценции красителя в полимерных матрицах при введении наночастиц серебра характеризуется определенным соотношением краситель/серебряные наночастицы. Изменение концентрации наночастиц как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения сопровождается усилением тушения люминесценции красителя.

В дальнейшем планируется выяснить влияние рассмотренных выше плазмонных эффектов на процессы записи элементарных голографических решеток различной природы на полимерных пленках ПВС с добавлением красителя и металлических наночастиц. В частности, анализ планируется проводить и по особенностям динамики дифракционной эффективности записанных рельефных и концентрационных структур.

Список литературы

1. **Hua X.M., Gersten J.I., Nitzan A.** Theory of energy transfer between molecules near solid state particles // *J. Chem Phys.* 1985. – V. 83, N 7. – P. 3650–3659.
2. **Craighead H.G., Glass A.M.** Optical absorption of small metal particles with absorbed dye coats // *Opt. Lett.* 1981. – V. 6(5). – P. 248–250.
3. **Брюханов В.В, Слежкин В.А., Тихомирова Н.С, Горлов Р.В.** Плазмонное усиление флуоресценции органолюминофоров в полимере и на поверхности кремнезема // *Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта.* 2012. – №4 – С. 54-59.
4. **Кузьмина Л.Н.** Получение наночастиц серебра методом химического восстановления // *Л.Н.Кузьмина, Н.С.Звиденцова, Л.В Колесников // Журнал*

- Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2007. –Т. XXX, – № 8. –С.7-12.*
5. **Solomon S.D. et al.** *Synthesis and Study of Silver Nanoparticles // Journal of Chemical Education. 2007. – Vol. 84. – № 2. – P. 322-324.*
 6. **Guzman M.G. et al.** *Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity // PWASET. 2008. – Vol. 33. – P. 367.*
 7. **Mozhgan Bahadory** *Synthesis of noble metal nanoparticles // dissertation for the degree of Doctor of Philosophy, Drexel University, Philadelphia. 2008. – P. 184*
 8. **Jian Zhang, Yi Fu, Lakowicz J.R.** *Enhanced Förster Resonance Energy Transfer (FRET) on Single Metal Particle // J. Phys. Chem. C. Nanomater. Interfaces. 2007. –Vol. 111. – № 1. – P. 50–56.*
 9. **Кислов Д.А., Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.** *Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих тел // Вестник ОГУ. 2011. – Т. 123, -№ 4, - С. 128 – 135.*