

02

## Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства растворов мероцианинового красителя в присутствии наночастиц серебра

© Д.А. Афанасьев<sup>1,2</sup>, Н.Х. Ибраев<sup>1</sup>, Г.С. Омарова<sup>1</sup>, А.В. Кулинич<sup>3</sup>, А.А. Ищенко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, 100028 Караганда, Республика Казахстан

<sup>2</sup> Институт прикладной математики, 470055 Караганда, Республика Казахстан

<sup>3</sup> Институт органической химии НАН Украины, 02660 Киев, Украина

e-mail: a\_d\_afanasyev@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2019 г.

В окончательной редакции 21.09.2019 г.

Принята к публикации 01.10.2019 г.

Исследовано влияние наночастиц (НЧ) серебра на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства положительно сольватохромного мероцианинового красителя в этанольном растворе. Обнаружен рост сечения поглощения, интенсивности и длительности флуоресценции красителя при добавлении в раствор НЧ. Это обуславливает снижение порога генерации мероцианина. В результате в присутствии НЧ серебра ( $C_{Ag} = 10^{-12}$  mol/L) ее удалось получить при той же концентрации ( $10^{-4}$  mol/L) красителя, при которой она не была достигнута в их отсутствие. Показательно, что плотность мощности лазерной накачки в первом случае была меньше, чем в последнем.

**Ключевые слова:** мероцианиновый краситель, наночастицы серебра, плазмонный эффект, интенсивность поглощения и флуоресценции, вынужденное излучение.

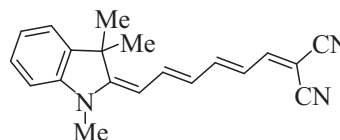
DOI: 10.21883/OS.2020.01.48839.270-19

### Введение

Полиметиновые красители широко используются в качестве активных и пассивных сред лазеров [1,2], поскольку обладают наибольшим диапазоном изменения спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств среди органических красителей [3]. Однако эти применения касаются преимущественно катионных красителей [1,2]. Именно на них получены сверхкороткие световые импульсы и генерация в рекордно длинноволновой области спектра [1,4]. Обнаружено также, что путем использования локализованного плазмонного резонанса наночастиц (НЧ) благородных металлов можно понижать порог и улучшать качество генерации лазерного излучения катионных полиметинов [5]. Недавно показано, что на фотофизические свойства нейтральных представителей полиметинов — мероцианиновых красителей [6] — НЧ также способны оказывать существенное влияние [7,8]. Однако несмотря на это, мероцианины в качестве активных сред лазеров в присутствии НЧ не исследованы.

В настоящей работе мы задались целью изучить влияние НЧ серебра на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства растворов положительно сольватохромного мероцианинового красителя **1** (формула)

в этаноле.



**1**

Методика его получения и химическая формула очистки описаны в работе [9]. Выбор этого красителя обусловлен тем, что он обладает высокой фотохимической стойкостью, растворим в широком диапазоне полярности растворителей и обладает ярко выраженной сольватохромией [10] и нелинейно-оптическими свойствами [11].

### Методика эксперимента

Наночастицы серебра в этиловом спирте получены абляцией мишени серебра второй гармоникой твердотельного Nd:YAG-лазера ( $\lambda_{gen} = 532$  nm,  $\tau = 10$  ns,  $E = 90$  mJ). Методики приготовления НЧ и определения концентрации в растворе подробно описаны в работах [5,7]. Размер НЧ в коллоидных растворах определялся методом динамического рассеяния света на анализаторе размера субмикронных частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern). Средний размер частиц серебра

составил 21 nm, стандартное отклонение равно 5 nm. Концентрация НЧ серебра в рабочем растворе составила  $C_{Ag} = 2 \cdot 10^{-10}$  mol/L, а красителя **1** была постоянной и равнялась  $10^{-4}$  mol/L. Регистрация спектров поглощения осуществлялась на спектрофотометре Cary 300 (Agilent), флуоресценции — на спектрофлуориметре Eclipse (Agilent).

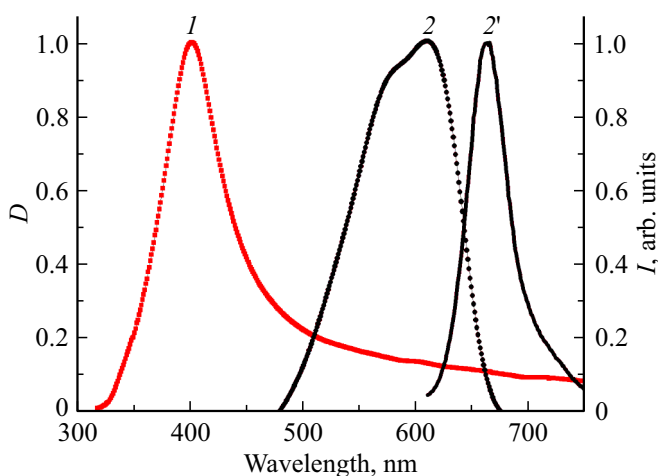
Измерения времени жизни флуоресценции проводили методом времякоррелированного счета фотонов при возбуждении образцов диодным лазером ( $\lambda_{gen} = 532$  nm,  $\tau = 150$  ps) (Becker&Hickl GmbH) [12]. Анализ кривых затухания флуоресценции проводился с помощью программного обеспечения SPCImage [13].

Квантовый выход флуоресценции  $\Phi_f$  измерен абсолютным методом в соответствии с методикой, описанной в работах [7,14]. Для измерения применялась интегрирующая сфера AvaSphere 30-REFL и спектрометр AvaSpec-ULS2048. В качестве источника монохроматического света использован лазер LCS-DTL-374QT ( $\lambda_{gen} = 532$  nm,  $\tau = 7$  ns,  $E = 20$   $\mu$ J).

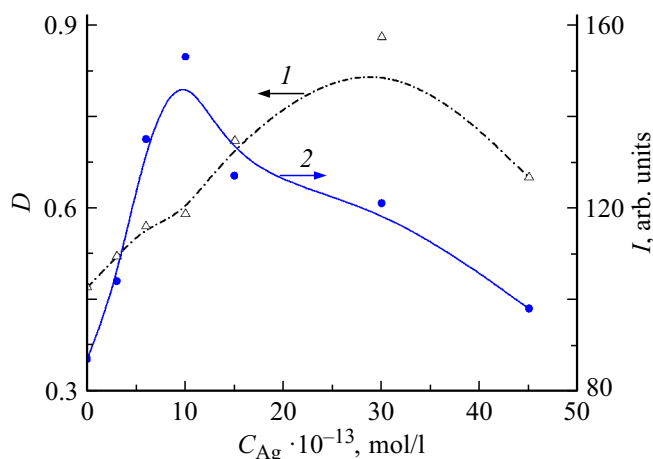
Изучение свойств вынужденного излучения проводилось на установке, описанной в работе [5]. Длина активной среды в кварцевой кювете составляла 1 см. Плотность мощности накачки варьировалась с помощью нейтральных фильтров и составляла 15–35 MW/cm<sup>2</sup>.

## Результаты и их обсуждение

В спектре поглощения красителя **1** наблюдается широкая полоса с максимумом при 610 nm с колебательным перегибом на 575 nm (рис. 1, кривая 2), обусловленная длинноволновым переходом  $\pi\pi^*$ , поляризованным вдоль длинной оси хромофора. Полуширина спектра поглощения составляет 3100 cm<sup>-1</sup>. Полоса флуоресценции с максимумом 664 nm и полушириной 980 cm<sup>-1</sup> имеет стоксов сдвиг 1330 cm<sup>-1</sup>.



**Рис. 1.** Нормированные спектры поглощения НЧ Ag (1), красителя **1** (2) и флуоресценции красителя **1** (2') в этиловом спирте.



**Рис. 2.** Влияние концентрации НЧ серебра на оптическую плотность (1), интенсивность флуоресценции (2) красителя **1** в растворе.

В основном состоянии мероцианин **1** характеризуется значительным вкладом структуры нейтрального полиена [15]. Для него характерна сильная альтернация простых и двойных связей в полиметиновой цепи. Во флуоресцентном состоянии эти связи в значительной степени выравниваются, вследствие чего мероцианин **1** приближается к структуре идеального полиметина [15]. В результате длинноволновый электронный переход в поглощении сопровождается большим изменением порядков связей, чем в флуоресценции. Поэтому полосы поглощения шире полос флуоресценции. Описанное различие в электронном строении основного и возбужденного состояний мероцианина **1** обуславливает его большой стоксов сдвиг.

Спектр поглощения НЧ серебра в спирте с максимумом на 400 nm перекрывается со спектром поглощения мероцианина **1**, что свидетельствует о возможности резонансного переноса энергии от НЧ к красителю. Основные спектрально-люминесцентные свойства этанольного раствора красителя с добавками НЧ серебра приведены в таблице.

При добавлении в спиртовой раствор красителя **1** НЧ серебра положение его полос поглощения и флуоресценции и их полуширины остаются неизменными. Это указывает на отсутствие агрегации молекул красителя и отсутствие образования комплексов НЧ–краситель в растворах.

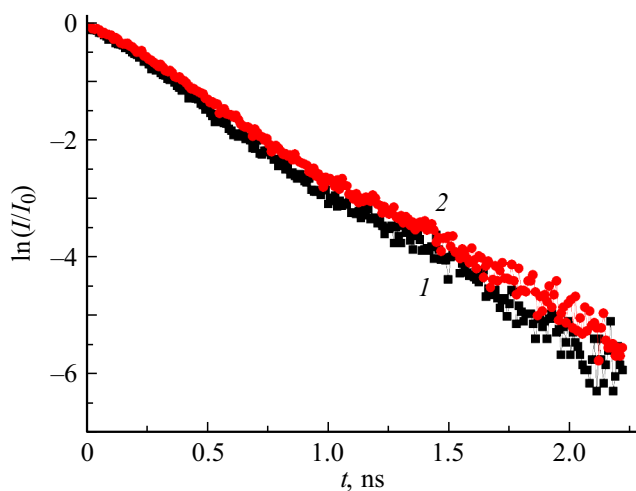
Из рис. 2 видно, что оптическая плотность  $D$  мероцианина **1** немонотонно зависит от концентрации НЧ в растворе. При низких концентрациях НЧ наблюдается рост величины  $D$ . При концентрации НЧ  $3 \cdot 10^{-12}$  mol/L оптическая плотность возрастает в 1.87 раз. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к падению оптической плотности. Рост поглощения красителя связан с увеличением сечения поглощения под действием напряженности локального поля вблизи поверхности

Спектрально-люминесцентные характеристики красителя **1** при различных концентрациях НЧ серебра

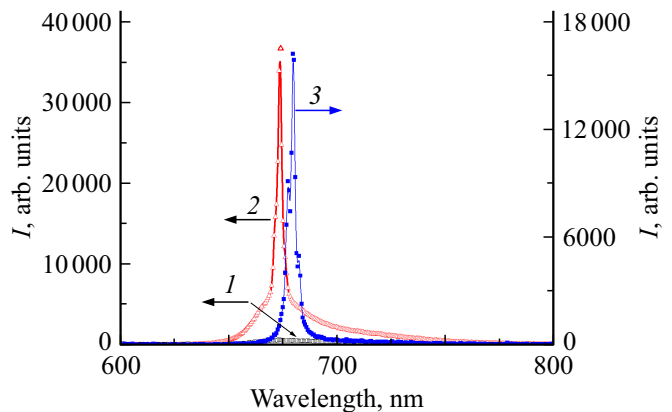
Концентрация серебра, mol/L	$\lambda_a$ max, nm	$\Delta\lambda_{1/2}$ , nm	$\lambda_f$ max, nm	$\Delta\lambda_{1/2}$ , nm	$D/D_0$	$I/I_0$	$\tau$ , ns
0	610	116	664	43	1.00	1.00	0.37
$3 \cdot 10^{-13}$	610	115	665	44	1.10	1.19	0.40
$6 \cdot 10^{-13}$	610	115	665	45	1.21	1.55	0.41
$10^{-12}$	610	115	665	45	1.25	1.75	0.40
$1.5 \cdot 10^{-12}$	611	115	665	44	1.51	1.45	0.40
$3 \cdot 10^{-12}$	612	115	665	44	1.87	1.39	0.40
$4.5 \cdot 10^{-12}$	612	115	665	44	1.38	1.12	0.40

НЧ металла [16]. С увеличением числа НЧ вокруг молекул красителя эффект усиления поглощения должен расти и выходить на насыщение. Однако увеличение концентрации НЧ приводит к падению оптической плотности раствора красителя, что может быть связано с ростом числа актов рассеяния падающего на кювету света [5].

Интенсивность флуоресценции красителя **1** растет вплоть до концентрации НЧ  $C_{Ag} = 10^{-12}$  mol/L и увеличивается в 1.75 раза по сравнению с раствором красителя без НЧ. Рост интенсивности флуоресценции в этом концентрационном интервале выше по сравнению с увеличением, наблюдавшимся для поглощения красителя. Дальнейший рост  $C_{Ag}$  приводит к тушению свечения. При концентрации  $C_{Ag} = 4.5 \cdot 10^{-12}$  mol/L интенсивность флуоресценции падает до значений, наблюдаемых для раствора красителя без НЧ (кривая 2, рис. 2). Рост интенсивности флуоресценции красителя может быть связан как с увеличением числа синглетно возбужденных молекул  $S_1$ , так и с ростом квантового выхода ( $\Phi_f$ ) флуоресценции в ближнем поле НЧ металла [5].



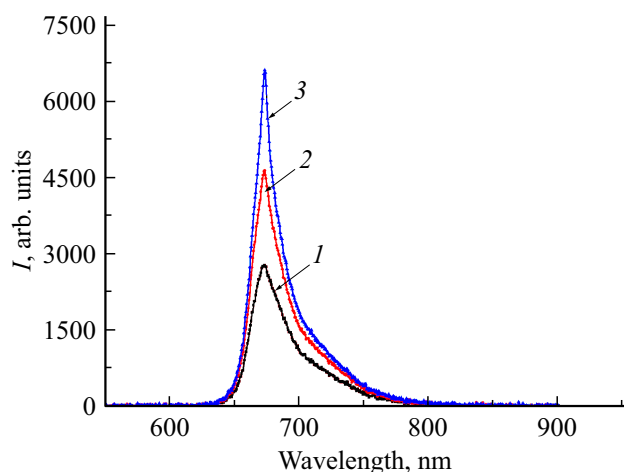
**Рис. 3.** Кинетика затухания флуоресценции красителя **1** в присутствии и отсутствии наночастиц серебра: 1 — 0; 2 —  $10^{-12}$  mol/L.



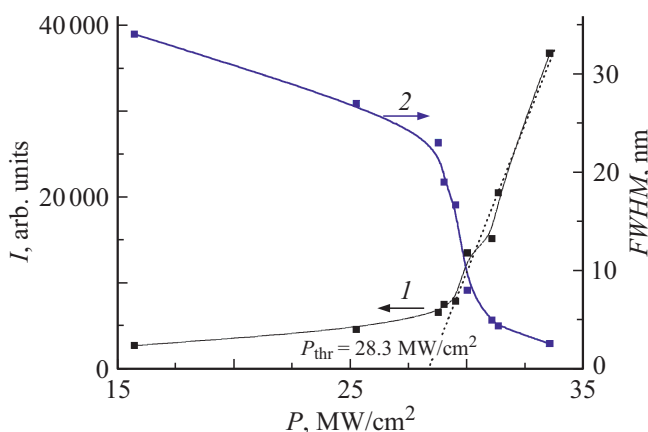
**Рис. 4.** Спектры вынужденного излучения красителя **1** в этанольном растворе: 1 —  $C_{DYE} = 10^{-4}$  mol/L, без НЧ,  $P = 33.5$  MW/cm<sup>2</sup>; 2 —  $C_{DYE} = 10^{-4}$  mol/L, с НЧ,  $P = 33.5$  MW/cm<sup>2</sup>; 3 —  $C_{DYE} = 2.5 \cdot 10^{-4}$  mol/L, без НЧ,  $P = 28$  MW/cm<sup>2</sup>.

Анализ кривых затухания флуоресценции красителя показал, что оно происходит по экспоненте с  $\tau_n = 0.37$  ns. При добавлении НЧ в раствор длительность флуоресценции незначительно возрастает (рис. 3). Максимум времени жизни  $\tau_n = 0.41$  ns приходится на концентрацию НЧ  $6 \cdot 10^{-13}$  mol/L (таблица), для которой также наблюдается рост квантового выхода свечения красителя. Это значение близко к значению концентрации НЧ ( $10^{-12}$  mol/L), при котором наблюдается максимальный рост интенсивности флуоресценции.

Изучались свойства вынужденного излучения раствора красителя **1** в присутствии НЧ серебра. Измерение спектров излучения растворов красителя показали, что в отсутствие НЧ серебра генерация вынужденного излучения молекул красителя с  $E_{DYE} = 10^{-4}$  mol/L не наблюдалась (рис. 4, кривая 1). Это можно объяснить существенным понижением квантового выхода флуоресценции за счет концентрационного тушения. Величина  $\Phi_f$  при этой концентрации равна 0.013, а при  $10^{-6}$  mol/L — 0.061 [11]. Использование больших концентраций для получения генерации продиктовано необходимостью обеспечения высокой оптической плотности на длине волны накачки. Добавление НЧ в концен-



**Рис. 5.** Спектры излучения красителя **1** ( $C_{\text{DYE}} = 10^{-4}$  mol/L) в этиловом спирте с НЧ  $C_{\text{Ag}} = 10^{-12}$  mol/L при разных плотностях мощности накачки: **1** —  $P = 15.75$  MW/cm<sup>2</sup>; **2** —  $P = 25.25$  MW/cm<sup>2</sup>; **3** —  $P = 28.75$  MW/cm<sup>2</sup>.



**Рис. 6.** Зависимость интенсивности свечения (**1**) и полуширины спектра свечения (**FWHM**) (**2**) от плотности мощности накачки раствора красителя **1**.

трации  $10^{-12}$  mol/L в раствор мероцианина **1** приводит к возникновению генерации лазерного излучения (рис. 4, кривая 2). Спектры излучения раствора красителя с НЧ приведены на рис. 5. Стимулирующая роль НЧ серебра, вероятнее всего, связана с увеличением интенсивности поглощения красителя на длине волны накачки и его флуоресцентной способности, как отмечалось выше.

При плотности мощности источника накачки ниже  $15$  MW/cm<sup>2</sup> наблюдается лишь спонтанная флуоресценция красителя с полушириной полосы  $FWHM = 34$  nm (рис. 5, кривая **1**). При достижении мощности источника накачки порядка  $29$  MW/cm<sup>2</sup> на фоне спектра лазерно индуцированной флуоресценции появляется узкая полоса с максимумом на длине волны  $673$  nm (рис. 5, кривая **3**), которая относится к полосе генерации лазерного излучения. Генерация

вынужденного излучения молекул красителя в растворе с НЧ получена в максимуме полосы флуоресценции.

Дальнейшее увеличение плотности мощности источника накачки приводит к росту интенсивности полосы генерации и уменьшению ее полуширины (рис. 6). Сужение полосы излучения с ростом интенсивности возбуждения свидетельствует о преобладании вынужденного излучения над спонтанным, т.е. о переходе системы в режим генерации. Полученные данные позволили определить порог генерации вынужденного излучения. При накачке лазером  $\lambda_{\text{gen}} = 532$  nm он составил  $P_{\text{thr}} = 28.3$  MW/cm<sup>2</sup>. Значение порога генерации определяли по резкому изменению скорости роста интенсивности излучения красителя (рис. 6). Для раствора красителя также определялась пороговая концентрация красителя, при которой наблюдается генерация вынужденного излучения. Установлено, что минимальная концентрация красителя **1**, при которой наблюдается вынужденное излучение в отсутствие НЧ серебра, составляет  $2.5 \cdot 10^{-4}$  mol/L (рис. 4, кривая **3**).

## Заключение

Добавление НЧ серебра в раствор мероцианинового красителя приводит к росту его сечения поглощения, интенсивности и времени жизни флуоресценции. Это создает условия для снижения порога генерации. Показательно, что добавление НЧ серебра в раствор позволило получить генерацию даже в тех условиях, при которых она не достигалась в их отсутствие, а именно при концентрации мероцианина **1**  $C_{\text{DYE}} = 10^{-4}$  mol/L. Следует также отметить, что в литературе принято считать, что одним из необходимых условий воздействия плазмон НЧ на фотофизику красителей является наличие химической связи между атомами НЧ и молекулами красителя [17]. Примечательно, что в нашем случае это воздействие достигается в отсутствие таких связей. Их отсутствие обусловлено тем, что в мероцианине **1** нет функциональных групп, способных координироваться с атомами серебра. Следовательно, идеология плазмонов может быть успешно использована для целенаправленного управления спектрально-люминесцентными свойствами широкого класса мероцианиновых красителей без функционализации их молекул якорными группами.

## Финансирование работы

Данная работа выполнена в рамках научно-исследовательского гранта BR05236691, финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Ищенко А.А.* // Квант. электрон. 1994. Т. 21. № 6. С. 513;  
*Ishchenko A.A.* // Quant. Electron. 1994. V. 24. N 6. P. 471.
- [2] Dye lasers / Ed. by Schäfer F.P. Berlin: Springer, 1990. 200 p.
- [3] *Ищенко А.А.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 8. С. 1708.;  
*Ishchenko A.A.* // Russ. Chem. Rev. 1991. V. 60. N 8. P. 865.
- [4] *Voiciuk V., Redeckas K., Derevyanko N.A., Kulinich A.V., Barkauskas M., Vengris V., Sirutkaitis V., Ishchenko A.A.* // Dyes and Pigments. 2014. V. 109. P. 120.  
doi 10.1016/j.dyepig.2014.05.012
- [5] *Ibrayev N., Ishchenko A., Afanasyev D., Zhumabay N.* // Appl. Phys. B. 2019. V. 125. N 9. P. 182. doi 10.1007/s00340-019-7292-y
- [6] *Кулинич А.В., Ищенко А.А.* // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 2. С. 151.; *Kulinich A.V., Ishchenko A.A.* // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. N 2. P. 141.  
doi 10.1070/RC2009v078n02ABEH003900
- [7] *Аймуханов А.К., Ибраев Н.Х., Ищенко А.А., Кулинич А.В.* // Теор. и эксп. химия. 2018. Т. 54. № 6. С. 338; *Aimukhanov A.K., Ibrayev N.Kh., Ishchenko A.A., Kulinich A.V.* // Theor. Exp. Chem. 2019. V. 54. N 6. P. 369.  
doi 10.1007/s11237-019-09583-9
- [8] *Ishchenko A.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Kriklya N.N., Kryshchal A.P., Osawa E., Kulinich A.V.* // Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem. 2019. V. 20. N 8. P. 1028.  
doi 0.1002/cphc.201900083
- [9] *Кулинич А.В., Деревянко Н.А., Ищенко А.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 12. С. 2726; *Kulinich A.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A.* // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. N 12. P. 2820. doi 10.1007/s11172-006-0196-0
- [10] *Ищенко А.А., Кулинич А.В., Бондарев С.Л., Кнюкшито В.Н.* // Опт. и спектр. 2008. Т. 104. № 1. С. 64; *Ishchenko A.A., Kulinich A.V., Bondarev S.L., Knyukshto V.N.* // Opt. Spectrosc. 2008. V. 104. N 1. P. 57.  
doi 10.1134/S0030400X08010086
- [11] *Bondarev S.L., Tikhomirov S.A., Knyukshto V.N., Turban A.A., Ishchenko A.A., Kulinich A.V., Ledoux I.* // J. Luminesc. 2007. V. 124. N 1. P. 178. doi 10.1016/j.jlumin.2006.07.001
- [12] *Becker W.* The bh TCSPC Handbook. Berlin: Becker & Hickel GmbH, 2014. 768 p.
- [13] SPCImage 3.9.4 Data Analysis Software for Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy. Berlin: Becker & Hickel GmbH. 2012.
- [14] *Kobayashi A.* Absolute Measurements of Photoluminescence Quantum Yields of Organic Compounds Using an Integrating Sphere. Gunma University, 2010.
- [15] *Kulinich A.V., Ishchenko A.A.* // Comp. Theor. Chem. 2019. V. 1154. P. 50. doi 10.1016/j.comptc.2019.03.018
- [16] Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications / Ed. by Schlücker S. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 311 p.
- [17] *Lakowicz J.R., Ray K., Chowdhury M., Szmacinski H., Fu Y., Zhang J., Nowaczyk K.* // Analyst. 2008. V. 133. P. 1308. doi 10.1039/b802918k