

Нелинейное поглощение растворов метиленового голубого в присутствии плазмонных наночастиц с различным поверхностным зарядом

© А.П. Русинов, М.Г. Кучеренко

Оренбургский государственный университет,
460018 Оренбург, Россия
e-mail: sano232@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2020 г.

В окончательной редакции 15.05.2020 г.

Принята к публикации 20.05.2020 г.

Методом Z-сканирования при непрерывной накачке исследовано нелинейное поглощение света водных и спиртовых растворов метиленового голубого. Показано, что механизмы оптической нелинейности данных растворов меняются в зависимости от концентрации красителя и вида растворителя. Выявлена зависимость амплитуды нелинейного поглощения молекул красителя от концентрации и знака поверхностного заряда наночастиц золота и серебра в растворе. Рассмотрены математические модели оптической нелинейности для концентрированных и разбавленных растворов молекул красителя, в последнем случае учтено влияние плазмонных наночастиц на нелинейно-оптические характеристики растворов метиленового голубого.

Ключевые слова: нелинейное поглощение света, метод Z-сканирования, метиленовый голубой, плазмонные наночастицы.

DOI: 10.21883/OS.2020.09.49880.92-20

Введение

Нелинейные свойства оптических материалов, связанные с некогерентным насыщением поглощения, многофотонными процессами, тепловой или керровской нелинейностью представляют несомненный интерес для современной физики и ее приложений. В прикладном смысле материалы с высокими оптическими нелинейностями привлекательны точки зрения их использования в качестве оптических ограничителей, оптических переключателей, систем управления формой и длительностью лазерных импульсов и т. д.

В качестве нелинейно-оптических сред широко используются жидкие растворы, содержащие фотоактивные центры. По сравнению, например, с кристаллическими средами они более универсальны, параметры таких систем могут варьироваться в широчайших пределах за счет выбора состава. В качестве фотоактивных компонентов растворов традиционно используются молекулы органических красителей, часто в этой роли выступают наночастицы (НЧ) металлов, квантовые точки, углеродные НЧ и их композиции.

Среди широкого перечня экспериментальных методов исследования нелинейно-оптических свойств различных систем [1–4], в последнее время большое развитие получил метод Z-сканирования из-за сравнительной простоты его реализации и интерпретации результатов. Метод заключается в измерении интенсивности прошедшего через образец сфокусированного светового потока, при различных положениях образца относительно фокуса пучка. Это позволяет в режиме открытой апертуры измерять

зависимость коэффициента нелинейного поглощения образца от плотности мощности падающего излучения, а в режиме ограниченной (закрытой) апертуры определять нелинейную рефракцию света в материале [3].

Материалы и методы

Как правило, в качестве источников излучения в установках Z-сканирования используются импульсные лазеры, позволяющие получать в перетяжке пучка высокую плотность мощности, достаточную для исследования нелинейных процессов в большинстве сред. При использовании непрерывных лазеров плотность мощности светового потока в фокусе существенно меньше, что сужает применимость метода, однако для изучения некоторых аспектов оптической нелинейности растворов красителей данной мощности вполне достаточно. В нашем случае установка Z-сканирования реализована на основе непрерывного полупроводникового лазера с мощностью 400 мВт и длиной волны 660 нм. Оптическая схема установки показана на рис. 1, радиус перетяжки пучка накачки в фокальной плоскости линзы составлял 20 мкм, рэлеевская длина перетяжки пучка $z_R = 2$ мм. Толщина кюветы для исследуемых образцов — 1 мм, для ее перемещения вдоль перетяжки пучка накачки использовался шаговый двигатель с максимальной точностью позиционирования 0.05 мм/point. Нелинейное поглощение растворов измерялось в режиме открытой апертуры.

Для оптической сенсibilизации исследуемых водных и водно-спиртовых растворов в данной работе использовался органический краситель — метиленовый

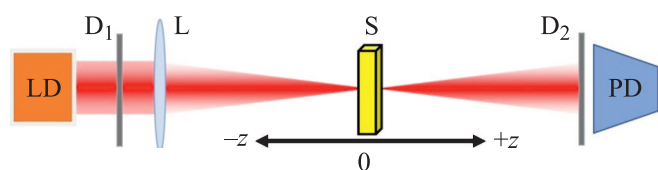


Рис. 1. Схема Z-сканирования. z — положение образца относительно фокуса линзы. LD — источник излучения, D_1 , D_2 — диафрагмы; L — линза, PD — фотодетектор, S — образец.

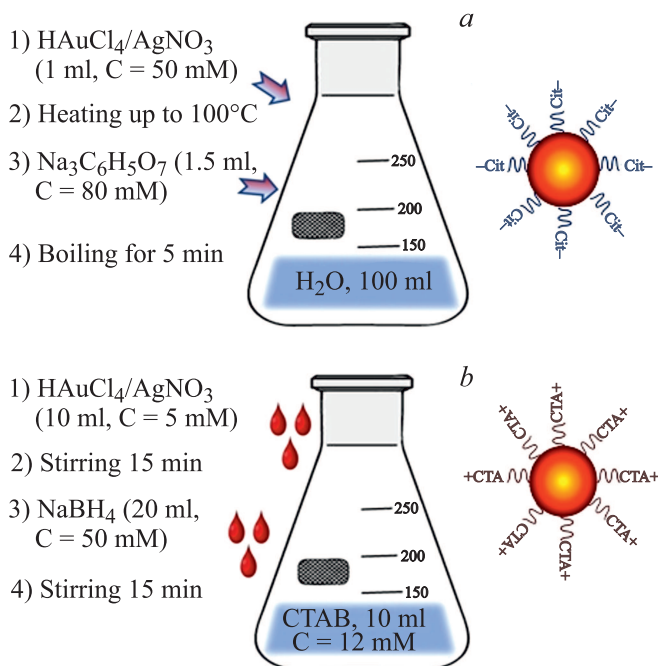


Рис. 2. Схема синтеза НЧ золота и серебра цитратным (a) и боргидридным (b) восстановлением.

голубой (МГ) в концентрациях от 10^{-5} до 10^{-3} М. Выбор красителя обусловлен его широким применением в оптических и фотонных устройствах, био- и медицинских приложениях [5–7]. Вводных и водно-спиртовых растворах данный краситель заряжен положительно.

Синтез отрицательно заряженных НЧ золота и серебра был осуществлен по методу Туркевича–Френса [8,9] (рис. 2, a). В данном методе восстановителем металла и стабилизатором поверхности НЧ выступал цитрат натрия, а в качестве источников атомов золота использовался тетрахлораурат водорода (в параллельной методике синтеза источником атомов серебра выступал $AgNO_3$). Преимущества метода заключаются в относительно узком распределении по размерам синтезированных частиц, порядка 20 нм, интенсивной полосе поглощения в водных растворах на 520 нм для золота и 420 нм для серебра, а также в способности относительно легко агрегировать в присутствии биополимерных соединений.

Для осуществления синтеза в стеклянную колбу, помещенную на нагреватель MR Hei-Standard с магнитной мешалкой, вносили 100 мл деионизованной воды и 1 мл 50 мМ водного раствора $HAuCl_4$ (или $AgNO_3$) и доводили до кипения. Затем, при перемешивании, добавляли к горячему раствору 1.5 мл 80 мМ раствора цитрата натрия. После того как раствор изменял цвет, его кипятили в течение нескольких минут до появления устойчивой рубиновой (для НЧАу) или опалесцирующе-желтой (для НЧАg) окраски. Затем смесь охлаждали при перемешивании. Полученный раствор выдерживали в темном месте в течение 24 ч для полной стабилизации НЧ и завершения процессов перекристаллизации. Концентрация НЧ, синтезированных таким образом, равнялась $120 \mu g/ml$ (или 0.6 мМ). Согласно [10] данные НЧ заряжены отрицательно, измеренный методом динамического рассеяния света ζ -потенциал равен $-18 mV$.

Синтез НЧ золота, стабилизированных ЦТМА, осуществляли по боргидридной методике, подобно описанной в [10,11] (рис. 2, b). В данной методике в качестве восстановителя использовался боргидрид натрия, в качестве стабилизатора — ЦТМА, источником атомов золота также выступал тетрахлораурат водорода (в параллельной методике синтеза источником атомов серебра — $AgNO_3$).

Для осуществления синтеза в стеклянную колбу, помещенную на нагреватель MR Hei-Standard с магнитной мешалкой, вносили 10 мл 12 мМ раствора бромид ЦТМА, затем по каплям, при интенсивном перемешивании, добавляли 10 мл 5 мМ раствора $HAuCl_4$ (или $AgNO_3$), полученный раствор перемешивали 15 мин. Затем по каплям при перемешивании добавляли 20 мл 50 мМ раствора $NaBH_4$. После перемешивания в течение 30 мин раствор также выдерживали 24 ч в темноте.

Концентрация НЧ золота, синтезированных таким образом, равна $140 \mu g/ml$ (0.7 мМ по золоту). Согласно [10], данные НЧ заряжены положительно, измеренный методом динамического рассеяния света ζ -потенциал равен $+40 mV$. Спектры поглощения НЧ серебра имеют плазмонный пик на 435 нм, у золотых НЧ максимум поглощения расположен вблизи 525 нм. Максимумы спектров поглощения золотых НЧ, полученных по разным методикам, достаточно близки и незначительно отличаются только амплитудой и шириной полосы плазмонного резонанса. Отметим здесь, что плазмонные полосы НЧ золота и серебра слабо перекрываются со спектральным диапазоном лазера накачки установки Z-сканирования (660 нм), т.е. влияние НЧ на нелинейные свойства образцов имеет опосредованный характер вследствие их взаимодействия с молекулами красителя.

Средний радиус НЧ серебра составляет 15 нм, НЧ золота, полученные цитратным восстановлением, крупнее, их средний радиус — 40 нм. Золотые НЧ синтезированные по боргидридной методике имеют более широкий разброс по размерам (сравнительно с цитратным методом) и средний радиус около 10 нм.

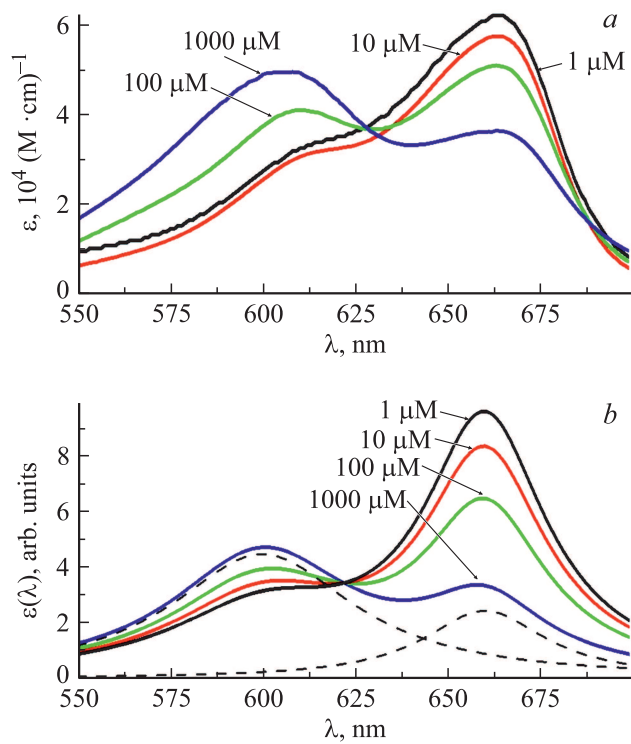


Рис. 3. Спектры поглощения растворов МГ при различных концентрациях: *a* — эксперимент, *b* — модельный расчет.

Нелинейное поглощение концентрированных растворов красителя

При изменении концентрации МГ в водных растворах существенно изменяется спектр поглощения системы. На рис. 3 видно, что с увеличением концентрации красителя поглощение в полосе 650–670 нм уменьшается, а в полосе 590–610 нм — растет. Более длинноволновая полоса отвечает мономерной форме МГ, а коротковолновая — связана с образованием комплексов (димеров, тримеров и пр.). Нелинейное поглощение данных растворов, измеренное методом Z-сканирования в режиме открытой апертуры, также существенно и немонотонно зависит от концентрации МГ (рис. 4, *a, c*). Так, при малых концентрациях красителя пропускание раствора в области фокуса пучка накачки увеличивается, что говорит об оптическом просветлении. С увеличением концентрации красителя амплитуда просветления возрастает, достигая максимальной относительной величины в 5% при концентрации красителя порядка 10^{-4} М.

При дальнейшем увеличении концентрации красителя сигнал Z-сканирования в области перетяжки пучка накачки начинает уменьшаться, т. е. изменяется знак нелинейности, вместо нелинейного просветления проявляет себя нелинейное усиление поглощения образца. Для концентрации МГ свыше 10^{-3} М амплитуда данного эффекта, монотонно возрастая, достигает значений в сотни процентов. Также с ростом концентрации МГ имеет

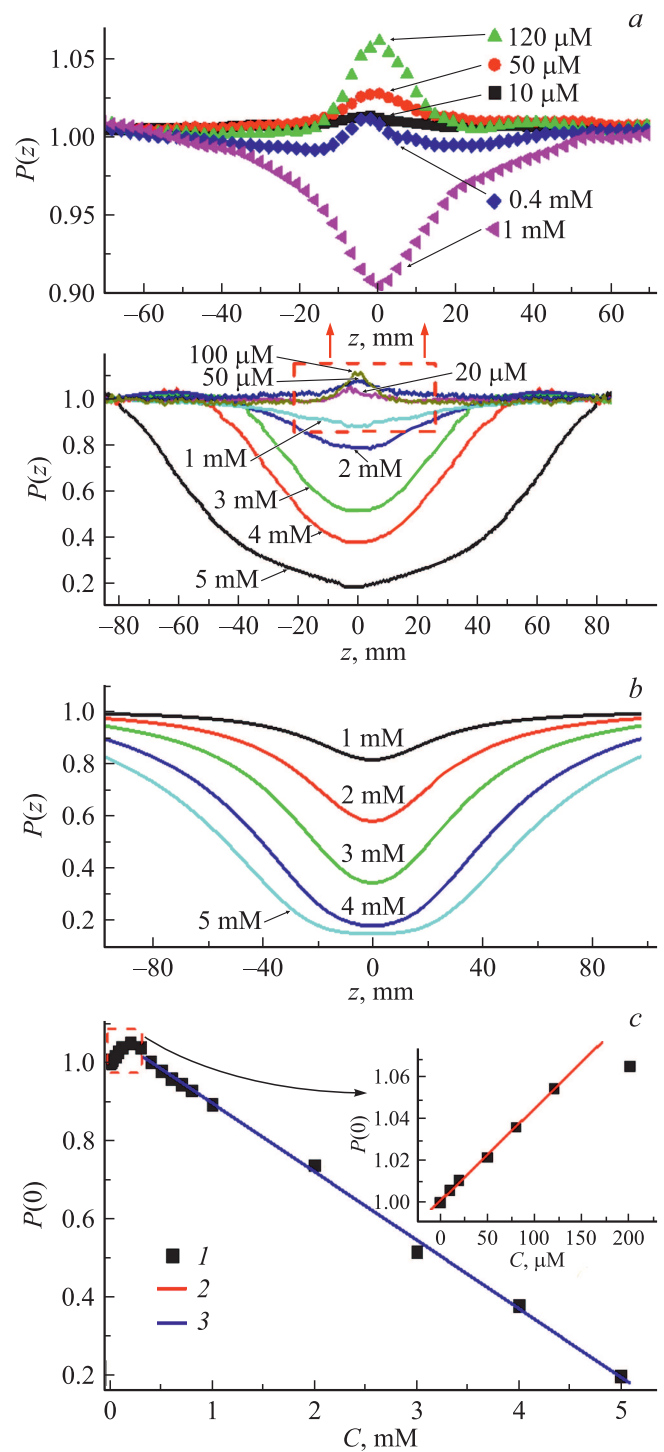


Рис. 4. Сигналы Z-сканирования концентрированных водных растворов МГ при различных концентрациях красителя: *a* — эксперимент, *b* — модельный расчет, *c* — амплитуда сигнала в перетяжке пучка.

место расширение пространственной области нелинейного усиления поглощения, что связано с уменьшением порога и изменением механизма нелинейности раствора.

Из рис. 3 можно отметить, что пороговая концентрация 10^{-4} М, отвечающая изменению механизма нелиней-

ности раствора, также связана с усилением агрегации молекул красителя в димерные и тримерные формы.

В рамках упрощенной качественной модели общая концентрация молекул красителя может быть представлена в виде суммы его мономерной и димерной форм: $n_{All} = n_{Mon} + 2n_{Dim}$. Концентрация n_{Dim} при этом определяется коэффициентом димеризации $k = n_{Dim}/n_{All} = f(n_{All})$, который сам является функцией общей концентрации молекул [12]. Представляя спектр поглощения образца в виде суммы мономерных и димерных полос аппроксимированных лоренцевыми функциями, можно получить хорошее согласие модельных кривых (рис. 3, *b*) и экспериментальных спектров поглощения (рис. 3, *a*).

Наблюдаемый механизм нелинейного усиления поглощения концентрированных растворов можно пояснить следующим: агрегированные молекулы взаимодействуют с излучением накачки ($\lambda = 660$ nm) существенно слабее мономеров красителя, однако области перетяжки пучка, при большой плотности мощности излучения, агрегаты разрушаются, это ведет к увеличению концентрации мономеров и, следовательно, к усилению поглощения раствора. Математически это можно представить в виде зависимости коэффициента димеризации от интенсивности лазерного пучка:

$$k(n_{All}, I(z)) = A \ln(n_{All}^{-1})(1 + I(z)/I_S)^{-1}.$$

Здесь A и I_S — некоторые модельные параметры, интенсивность пучка накачки

$$I(z) = I_0 \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2} \right)^{-1},$$

где $z_R = \pi w_0^2/\lambda$ — рэлеевская длина каустики гауссова пучка, λ — длина волны, w_0 — радиус и I_0 — интенсивность поля в перетяжке пучка отвечающие координате $z = 0$.

На рис. 4, *b* показано качественное соответствие расчетных и экспериментальных спектров Z-сканирования в концентрированных растворах МГ.

Аналогичные измерения для спиртовых растворов МГ и растворов с добавлением плазмонных НЧ показывают, что при больших концентрациях красителя рассмотренный выше механизм нелинейного поглощения является преобладающим, и практически не зависит от вида растворителя или наличия иных компонентов в растворе.

Нелинейное поглощение разбавленных растворов красителя

В данной части работы исследовались растворы красителя с концентрацией менее 10^{-4} М. При данных концентрациях агрегация выражена слабо и нелинейность растворов определяется процессами в молекулах МГ в мономерной форме. В этом случае сигналы Z-сканирования образцов обнаруживают сильную зависимость от вида растворителя.

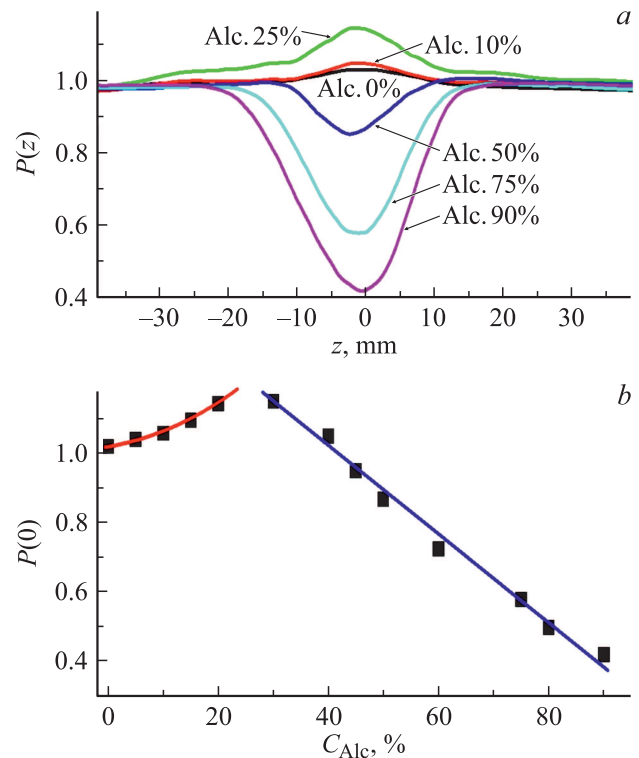


Рис. 5. Сигналы Z-сканирования с открытой апертурой водно-спиртовых растворов МГ с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ М при различных соотношениях этанол-вода.

Из рис. 5, *a, b* следует, что в водно-этанольном растворе, при неизменной концентрации красителя, увеличение доли спирта в диапазоне от 0 до 25% приводит к усилению насыщения поглощения образцов (увеличению мощности проходящего пучка в перетяжке в 1.1 раза). Дальнейшее увеличение доли спирта в растворе (50% и более) изменяет вид сигналов Z-сканирования, в перетяжке наблюдается существенное ослабление сигнала, т.е. в растворе наводится нелинейное усиление поглощения (амплитуда данного эффекта превышает 50%).

Считая скорость перемещения образца вдоль оси пучка (скорость изменения интенсивности) малой по сравнению с характерными временами переходных процессов в среде, механизмы нелинейного поглощения разбавленных водно-спиртовых растворов МГ можно рассмотреть на основе анализа населённостей различных энергетических состояний поглощающих центров при постоянной накачке. Энергетическая структура молекул МГ может быть представлена 5-уровневой схемой (рис. 6), где обозначены через S_0 — основное состояние молекулы, S_1 и S_2 — нижнее и вышележащие по энергии синглетные, T_1 и T_2 — нижнее и вышележащие по энергии триплетные возбужденные энергетические состояния соответственно. На длине волны накачки 660 nm ($h\nu \sim 2$ eV) наиболее интенсивными являются индуцированные переходы $S_0 \rightarrow S_1$ и $T_1 \rightarrow T_1$ с сечениями переходов [7] $\sigma_{01} \sim \sigma_{12}^* \sim 10^{-15}$ cm⁻². Индуцирован-

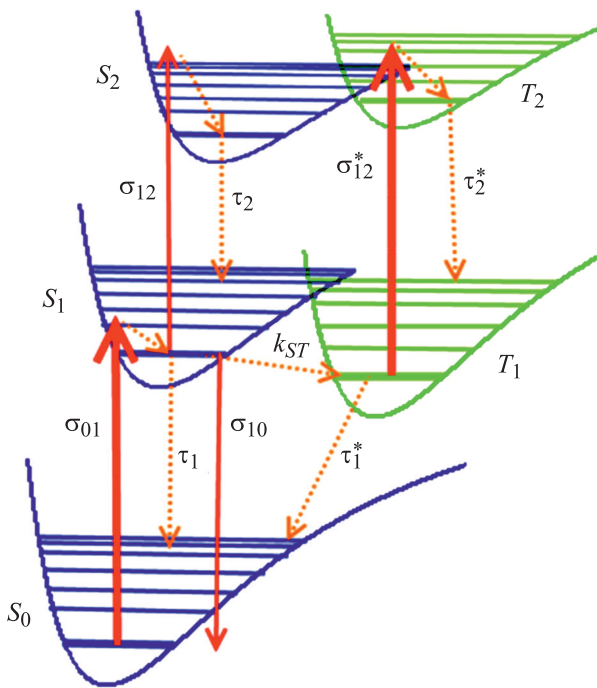


Рис. 6. Схема энергетических переходов в молекуле МГ.

ные переходы \$S_1 \to S_0\$ и \$S_1 \to S_2\$ имеют существенно меньшую интенсивность, так как населенность уровня \$S_1\$ сравнительно невысока и малы сечения переходов \$\sigma_{12} \sim \sigma_{21} \sim 10^{-17} \text{ cm}^{-2}\$. Характерные времена релаксации уровня \$S_1\$ имеют порядок \$\tau_1 \sim k_{ST}^{-1} \sim 10^{-9} \text{ s}\$, а \$\tau_1^*\$ — время релаксации триплетного уровня \$T_1\$ существенно больше.

Учитывая высокую скорость дезактивации состояний \$S_2\$ и \$T_2\$ (порядка \$10^{13} - 10^{14} \text{ s}^{-1}\$) можно считать их населенность близкой к нулю и, таким образом, ограничиться рассмотрением трехуровневой схемы. Система балансных кинетических уравнений для населенностей может быть записана в виде

$$\begin{cases} \frac{\partial n_{S_0}}{\partial t} = -[\sigma_{01}n_{S_0}(t) - \sigma_{10}n_{S_1}(t)]I + \frac{1}{\tau_1}n_{S_1}(t) + \frac{1}{\tau_1^*}n_{T_1}(t), \\ \frac{\partial n_{S_1}}{\partial t} = [\sigma_{01}n_{S_0}(t) - \sigma_{10}n_{S_1}(t)]I - \frac{1}{\tau_1}n_{S_1}(t) - k_{ST}n_{S_1}(t), \\ \frac{\partial n_{T_1}}{\partial t} = k_{ST}n_{S_1}(t) - \frac{1}{\tau_1^*}n_{T_1}(t), \end{cases}$$

где \$I\$ — интенсивность (плотность потока фотонов) пучка накачки, параметрически зависящая от \$z\$ и измеряемая в \$\text{photon/cm}^2\$. В любой момент времени \$t\$ выполняется условие интегрального баланса \$n_{S_0}(t) + n_{S_1}(t) + n_{T_1}(t) = n\$ (\$n = \text{const}\$), отражающее факт отсутствия необратимого расхода реагентов.

Так как скорость изменения интенсивности пучка при \$Z\$-сканировании существенно ниже скоростей перераспределения населенностей уровней молекул красителя, решение данной системы можно выполнить в квазистационарном приближении, при \$t \to \infty\$ [13]. Тогда коэффициент поглощения, с учетом переходов на высо-

ковозбужденные уровни \$S_2\$ и \$T_2\$ определяется как

$$\alpha(I) = (\sigma_{01}n_{S_0}(I) - \sigma_{10}n_{S_1}(I)) + \sigma_{12}n_{S_1}(I) + \sigma_{12}^*n_{T_1}(I).$$

Здесь первые два слагаемых описывают некогерентное насыщение поглощения в переходе между \$S_0\$- и \$S_1\$-состояниями,

$$\alpha_{\text{Sat}}(I) = \sigma_{01}n_{S_0}(I) - \sigma_{10}n_{S_1}(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_S},$$

где \$\alpha_0 = \sigma_{01}n\$ — линейный коэффициент поглощения,

$$I_S = \frac{\tau_1^{-1} + k_{ST}}{\sigma_{01}(1 + k_{ST}\tau_1^*) + \sigma_{10}}$$

— интенсивность насыщения раствора.

Из рис. 7, а, b следует, что для водных растворов МГ характерен именно этот механизм нелинейности, что говорит о малом накоплении молекул красителя в триплетном состоянии.

В водно-этанольных растворах с увеличением доли спирта наблюдается нелинейное усиление поглощения, что связано с увеличением времени жизни возбужденных состояний молекул МГ в спиртовых растворах и,

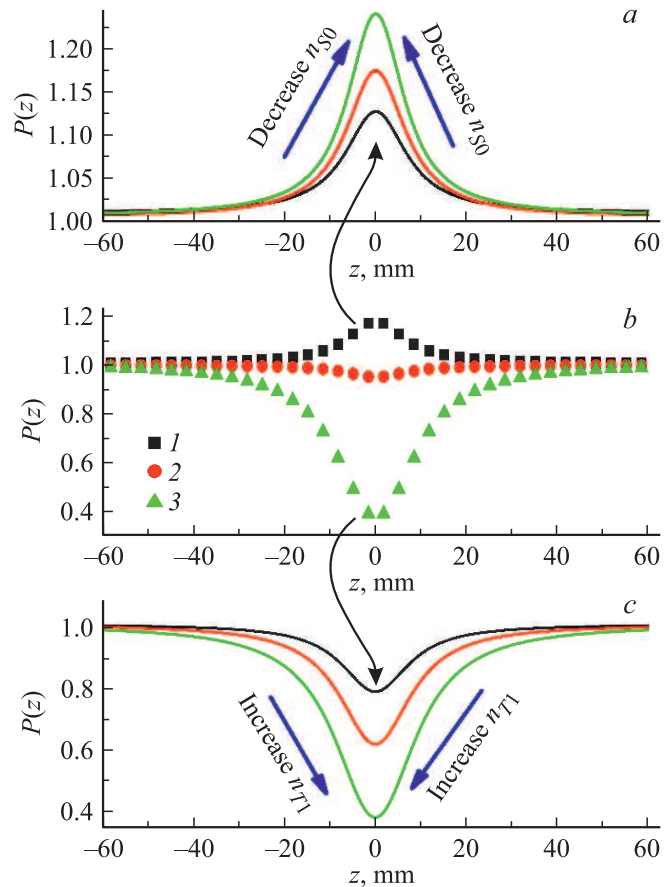


Рис. 7. Нелинейное поглощение раствора молекул красителя (b) на уровнях 1 — \$S_0\$, 2 — \$S_1\$, 3 — \$T_1\$; a — оптическое просветление \$S_0\$ состояния; c — наведенное поглощение \$T_1\$.

следовательно, с увеличением их заселенности растворах (рис. 7, *b, c*). Так как время жизни триплетного возбужденного состояния T_1 много больше, чем синглетного — S_1 , то главную часть наведенного дополнительного поглощения будет давать четвертое слагаемое

$$\alpha_{\text{Add}}(I) = \sigma_{12}^* n_{T1}(I) = \frac{\beta I}{1 + I/I_S},$$

где

$$\beta = \frac{\sigma_{12}^* \tau_1^*}{1 + (k_{ST} \tau_1)^{-1}}.$$

Влияние плазмонных НЧ на нелинейное поглощение красителя

Для определения влияния НЧ золота и серебра на нелинейное поглощение МГ были приготовлены серии растворов в воде и в этаноле с постоянной концентрацией молекул красителя ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ М) и различным содержанием плазмонных НЧ (0, 20, 40, 60, 80%), где 100% содержание НЧ в растворах соответствует концентрации 0.7 мМ.

Из рис. 8, *a* следует, что в водных растворах МГ добавление НЧ, стабилизированных цитрат-ионом и имеющих отрицательный поверхностный заряд, приводит к уменьшению нелинейного насыщения поглощения красителя. При этом, если для НЧ золота максимальное уменьшение сигнала составляет около 20%, то для

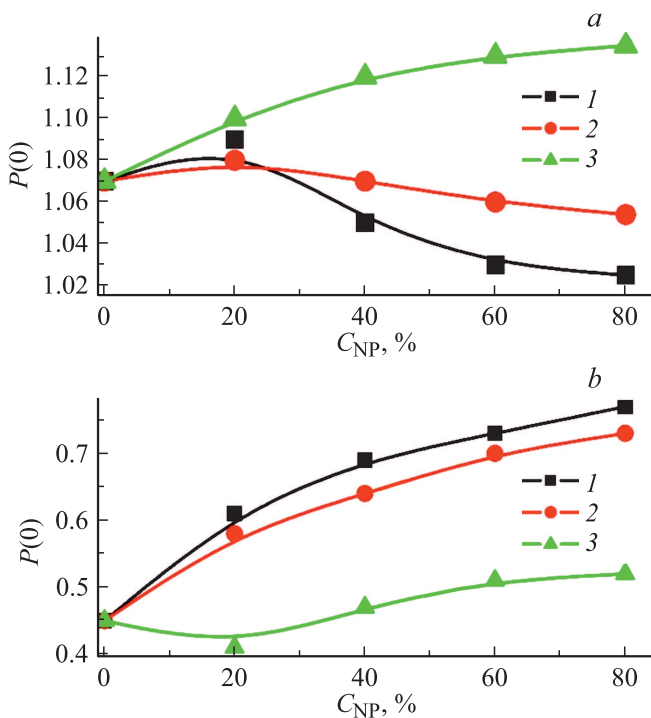


Рис. 8. Сигналы Z-сканирования водных этанольных растворов МГ с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ М при различных концентрациях НЧ. 1 — золотые; 2 — серебряные НЧ, приготовленные цитратным методом; 3 — золотые НЧ, приготовленные боргидридным методом.

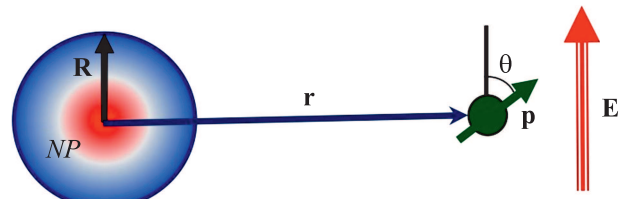


Рис. 9. Геометрия системы „НЧ–молекула–поле“.

НЧ серебра — уже 60%. Положительно заряженные НЧ, приготовленные боргидридным восстановлением, увеличивают амплитуду нелинейного оптического просветления раствора практически вдвое.

В спиртовых растворах (рис. 8, *b*) внесение отрицательно заряженных НЧ также приводит к уменьшению наведенного нелинейного поглощения красителя практически в 3 раза, однако существенных различий между НЧ серебра и золота при этом не наблюдается. Для положительно заряженных НЧ (боргидридная методика) данная зависимость практически отсутствует.

В рамках квазистатического приближения [14,15] можно показать, что вблизи плазмонной НЧ вероятность переходов между энергетическими состояниями молекулы красителя определяется суммарным дипольным моментом системы „НЧ–молекула“ (рис. 9)

$$\mathbf{p}' = [\vec{\mathbf{I}} + \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\vec{\alpha}(\omega)]\mathbf{p},$$

где $\vec{\mathbf{I}}$ — единичная матрица, \mathbf{p} — дипольный момент перехода в молекуле,

$$\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{r^3} \left(\vec{\mathbf{I}} - 3 \frac{\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}}{r^2} \right)$$

— функция Грина точечного дипольного источника,

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} R^3$$

— тензор поляризуемости НЧ, для сферической частицы сводящийся к скалярной величине, R — радиус НЧ, ε_m — диэлектрическая проницаемость среды и $\varepsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость металла, которая может быть определена как исходя из теоретических моделей, так и измерена экспериментально.

Тогда вероятности индуцированных переходов в объединенной системе определяются как

$$w_{\text{ind}}(\omega) = 2 \frac{|\mathbf{p}'\mathbf{E}_0|^2}{\hbar^2}.$$

Для геометрии системы „НЧ–молекула–поле“, представленной на рис. 9 вероятность индуцированных переходов может быть записана как

$$w_{\text{ind}}(\omega) = \left(\frac{\mathbf{p}\mathbf{E}_0}{\hbar} \right)^2 \left(1 + \frac{\text{Re}\alpha(\omega)}{r^3} (1 + 3 \cos 2\theta) + \frac{|\alpha(\omega)|^2}{4r^6} (1 + 3 \cos 2\theta)^2 \right).$$

Здесь первое слагаемое в скобках отвечает за переходы в уединенной молекуле, а второе и третье описывают изменение вероятности переходов в присутствии НЧ. При этом второе — интерференционное слагаемое более „дальнодействующее“ по сравнению с третьим и, в отличие от него, может приводить как к усилению, так и к уменьшению $w_{\text{ind}}(\omega)$ — в зависимости от знака этого слагаемого. Таким образом, влияние НЧ на индуцированные процессы в молекуле красителя в первом приближении можно свести к изменению сечения поглощения для перехода между i и j состояниями:

$$\sigma_{ij}^{\text{ef}} = \sigma_{ij} + \sigma_{ij}^{\text{NP}}.$$

Помимо рассмотренных выше процессов также необходимо учитывать безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения молекул на плазмонные моды НЧ с их последующим затуханием. Как показано в [16], скорость таких переходов определяется как

$$U_{rl}(\omega) = \frac{1}{2\hbar} \frac{p^2}{\varepsilon_m^2 r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta) \text{Im}\alpha(\omega)$$

и проявляет себя, главным образом, на достаточно малых расстояниях для тесных пар „НЧ-молекула“. Качественно данный процесс приводит к ускорению дезактивации возбужденных состояний и может быть учтен через уменьшение времени жизни i уровня в молекуле красителя:

$$\frac{1}{\tau_i^{\text{ef}}} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_i^{\text{NP}}}.$$

Данный подход позволяет объяснить различное влияние плазмонных НЧ с противоположным знаком поверхностного заряда на оптическую нелинейность МГ. Так, в водных растворах наблюдается оптическое насыщение поглощения, связанное с уменьшением населенности основного состояния S_0 . НЧ, имеющие отрицательный заряд (взаимодействуют с положительно заряженными молекулами МГ, что приводит к их сближению и образованию „тесных“ комплексов „краситель–НЧ“. На таких расстояниях сильнее проявляется безызлучательное тушение возбужденных молекул красителя НЧ, населенность основного уровня увеличивается и оптическое просветление растворов уменьшается. Относительно положительно заряженных НЧ молекулы МГ располагаются дальше, следовательно, падает эффективность безызлучательной дезактивации. Однако, за счет меньшей локальности, на данных расстояниях проявляется усиление индуцированного поглощения в полосе $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода, что приводит к увеличению насыщения поглощения раствора и усилению сигнала Z-сканирования в перетяжке пучка (рис. 8, а). Это подтверждается фотометрическими измерениями, которые показывают, что при неизменной концентрации красителя введение в раствор плазмонных НЧ независимо от их знака заряда увеличивает оптическую плотность растворов.

В этанольных растворах красителя наблюдается нелинейное усиление поглощения, связанное с накоплением молекул в триплетном возбужденном состоянии. Поэтому наибольшее влияние на нелинейное поглощение МГ оказывают отрицательно заряженные НЧ, притягивающие краситель на дистанцию эффективного безызлучательного тушения, что приводит к ускоренной дезактивации и уменьшению населенностей возбужденных состояний красителя. Для положительно заряженных НЧ данный эффект выражен существенно слабее.

Заключение

Методом Z-сканирования определены диапазоны концентраций растворов МГ, в которых оптическая нелинейность растворов определяется димерной и мономерной формами красителя, и предложена качественная модель для описания данного механизма нелинейности.

Показано, что оптическая нелинейность разбавленных растворов красителя обнаруживает сильную зависимость от вида растворителя. В водном растворе имеет место некогерентное насыщение поглощения в переходе между S_0 - и S_1 -состояниями, а в спиртовых — нелинейное усиление поглощения в полосе перехода $T_1 \rightarrow T_2$, связанное с увеличением времени жизни триплетных возбужденных состояний молекул.

Выявлена зависимость амплитуды нелинейного отклика растворов красителя от концентрации плазмонных НЧ и знака их поверхностного заряда. В водных растворах МГ добавление НЧ, имеющих отрицательный поверхностный заряд, приводит к уменьшению нелинейного насыщения поглощения красителя. Положительно заряженные НЧ увеличивают амплитуду нелинейного оптического просветления раствора практически вдвое. В спиртовых растворах внесение отрицательно заряженных НЧ приводит к уменьшению нелинейного поглощения красителя примерно в 3 раза.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Kang I., Krauss T., Wise F. // Opt. Lett. 1997. V. 22. P. 1077. doi 10.1364/OL.22.001077.
- [2] Semashko V.V., Akhtyamov O.R., Shavelev A.A., Rakhimov N.F., Lovchev A.V. // Laser Phys. Lett. 2018. V. 15. P. 035702. doi 10.1088/1612-202X/aa9c04.
- [3] Stryland E.W., Sheik-Bahae M.Z. // Charact. Tech. Tabul. Org. Nonlinear Mater. 1998. N 3. P. 655.
- [4] Ганеев Р.А., Усманов Т.Б. // Квант. электр. 2007. Т. 37. N 7. С. 605; Ganeev R.A., Usmanov T. // Quant. Electron. 2007. V. 37. N 7. P. 605. doi 10.1070/QE2007v037n07ABEH013367.

- [5] *Tardivo J.P., Giglio A.D., Oliveir C.S.* et al. // *Photodiagn. Photodyn. Ther.* 2005. N 2. P. 175–91. doi 10.1016/S1572-1000(05)00097-9.
- [6] *Sadigh M.K., Zakerhamidi M.S., Rezaei B., Milanchian K.* // *J. Mol. Liq.* 2017. P. 548. doi 1016/j.molliq.2016.12.108.
- [7] *Ganeev R.A., Zvyagin A.I., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S.* // *Dyes and Pigments.* 2018. V. 149. P. 236. doi 10.1016/j.dyepig.2017.09.063.
- [8] *Li X., Chen Y., Huang X.* // *J. Inorg. Biochem.* 2007. V. 101. P. 918. doi 10.1016/j.jinorgbio.2007.03.001.
- [9] *Frens G.* // *Nat. Phys. Sci.* 1973. V. 241. P. 20. doi 10.1038/physci241020a0.
- [10] *Li Z.P., Duan X.R., Liu C.H., Du B.N.* // *Anal. Biochem.* 2006. V. 351. P. 18. doi 10.1016/j.ab.2006.01.038.
- [11] *Andreu-Navarro A., Fernandez-Romero J.M., Gomez-Hens A.* // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 713. P. 1. doi 10.1016/j.aca.2011.11.049.
- [12] *Veselkov A.N. Davies D.B.* Sev.: SevNTU Press. 2002. 260 p.
- [13] *Кучеренко М.Г., Русинов А.П.* // *Квант. электр.* 2004. Т. 34. № 8. С. 779; *Kucherenko M.G. Rusinov A.P.* // *Quant. Electron.* 2004. V. 34. N 8. P. 779. doi 10.1070/QE2004v034n08ABEH002848.
- [14] *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит., 2009. 480 с.
- [15] *Русинов А.П., Кучеренко М.Г.* // *Вестник ОГУ.* 2015. Т. 188. № 13. С. 195.
- [16] *Кучеренко М.Г.* // *Вестник ОГУ.* 2012. Т. 137. № 1. С. 141.