

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ КРАСИТЕЛЕЙ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОСТНЫХ ЛАЗЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Исследовано влияние серебряных наночастиц (НЧ) на спонтанные и вынужденные переходы в молекулах родамина 6Ж в водных растворах. Обнаружено немонотонное изменение интенсивности флуоресценции красителя с увеличением концентрации наночастиц, при сохраняющейся ее длительности (3,2 нс). Максимум интенсивности свечения наблюдался при концентрации НЧ порядка 10^{-4} моль/л. В спектрах поглощения красителя зафиксировано монотонное уменьшение оптической плотности, с ростом концентрации НЧ. Кроме того, при добавлении в раствор красителя НЧ Ag наблюдался рост интенсивности усиленного вынужденными переходами излучения и сужение полосы лазерной генерации на длине волны 559 нм. Дана простейшая интерпретация наблюдаемых эффектов в рамках модели спонтанных и вынужденных дипольных переходов.

Ключевые слова: наночастица серебра, электронные спектры, вынужденные переходы, лазерный краситель.

Включение металлических наночастиц в активные оптические среды может привести к существенным изменениям эффективных свойств последних в силу того, что поляризация НЧ в поле электромагнитной волны изменяет характеристики этого поля в среде [1]–[9]. В результате наблюдаются эффекты влияния проводящих тел на радиационные и безызлучательные характеристики атомов и молекул, о чем неоднократно сообщалось в многочисленных работах [10]–[20], посвященных этому вопросу. Интерес к данной теме обусловлен как необходимостью уточнения фундаментальных аспектов взаимодействия излучения с веществом, так и прикладными задачами, поскольку возможность контроля свойств активных сред до сих пор представляет собой важную проблему квантовой электроники.

В данной работе экспериментально исследовано влияние серебряных наночастиц (НЧ) на спектральные характеристики и излучательную способность водных растворов лазерного красителя – родамина 6Ж, широко используемых в качестве активной среды жидкостных лазеров. В целях объяснения некоторых наблюдаемых изменений в электронных спектрах поглощения, флуоресценции и лазерной генерации НЧ-содержащих растворов, предложена простейшая модель вынужденных и спонтанных электродипольных переходов в органических молекулах, происходящих вблизи металлических наночастиц.

Методика эксперимента

Наночастицы (НЧ) серебра были получены методом цитратного восстановления AgNO_3 в водном растворе. В процессе получения коллоидного раствора наночастиц серебра использовали деионизированную воду, полученную методом многоступенчатой фильтрации на водоочистителе AquaMax 360 Basic. Удельное сопротивление воды составляло 18,2 МОм/см.

Размер наночастиц Ag в коллоидных растворах определялся методом динамического рассеяния света на анализаторе размера субмикронных частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern). Средний размер частиц серебра составил 85 нм. Разброс полученных значений по дисперсности частиц серебра минимальный и находится в пределах от 5 до 10 нм.

Регистрация спектров поглощения и флуоресценции исследуемых образцов осуществлялась на спектрометре Solar CM2203. Спектры поглощения наночастиц Ag были измерены в кварцевой кювете толщиной 10 мм относительно кюветы с деионизованной водой. При измерении зависимости спектров поглощения красителя от концентрации НЧ в кювету сравнения наливались водные растворы НЧ серебра соответствующей концентрации.

Измерения спектральных и энергетических характеристик вынужденной люминесценции растворов родамина 6Ж (Р6Ж) проводились при возбуждении образцов второй гармоникой Nd:YAG лазера (1) (SOLAR LQ 215,

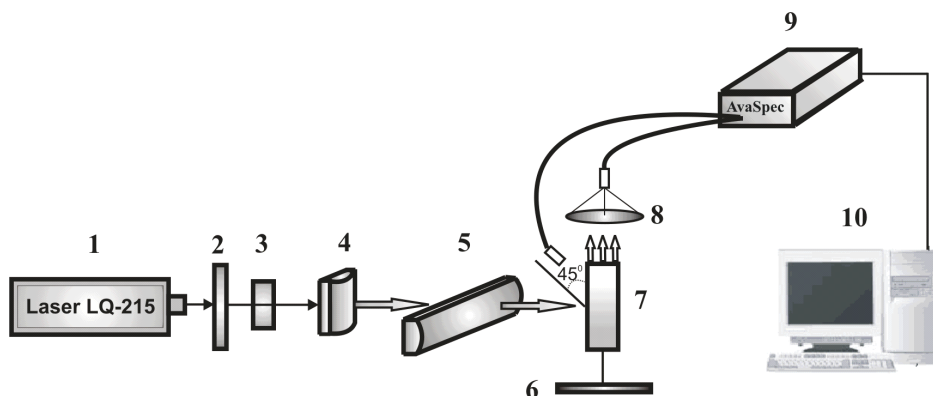


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для исследования генерационных характеристик молекулярных систем. 1 – лазер LQ 215; 2 – нейтральные фильтры; 3 – диафрагма; 4,5 – цилиндрические линзы; 6 – глухое зеркало; 7 – исследуемый образец; 8 – собирающая линза; 9 – спектрометр AvaSpec-2048; 10 – компьютер

$\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс) в поперечном варианте.

При измерении характеристик лазерной генерации был использован оптический резонатор, который был образован глухим зеркалом (6) и передней гранью кюветы с раствором красителя (7). Излучение накачки пройдя диафрагму (3) с помощью цилиндрических линз (4,5) фокусировалось на боковую грань кюветы в полосу площадью $0,07$ см². Генерация излучения возникала в узкой пристеночной области со стороны входной стенки кюветы.

Плотность мощности накачки варьировалась с помощью нейтральных фильтров (2) и составляла $0,005$ – $0,2$ МВт/см². Сигнал люминесценции с помощью собирающей линзы (8) фокусировался на вход оптоволоконного спектрометра AvaSpec-2048 (9). Относительная погрешность определения спектральных характеристик составляла 3%.

Результаты и их обсуждение

Спектр поглощения наночастиц серебра в воде (рис. 2, кривая 1) представляет собой широкую полосу с максимумом на 428 нм и хорошо перекрывается со спектрами поглощения и флуоресценции Р6Ж (рис. 2, кривые 2, 3), что свидетельствует о выполнении условий проявления плазмонного резонанса в фотонике молекул красителя [1]–[2], [5]–[7].

На рисунке 3 показаны спектры поглощения молекул родамина 6Ж в присутствии наночастиц серебра при разных концентрациях. В чистом водном растворе полоса поглощения при концентрации Р6Ж 10^{-5} моль/л имеет максимум на длине волны $\lambda_{макс} = 531$ нм и полуширину $\Delta\lambda_{1/2}^{погл} =$

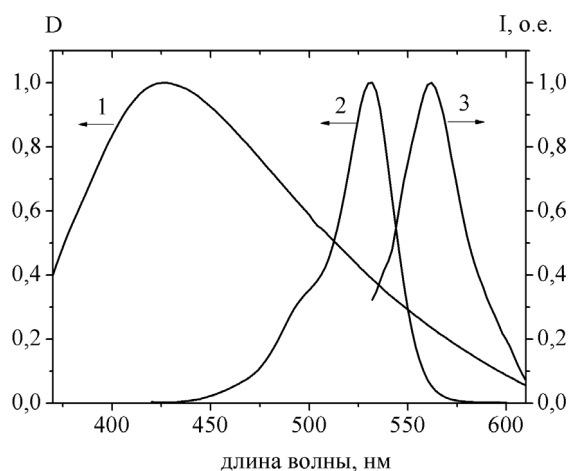


Рисунок 2. Относительное расположение спектров поглощения НЧ Ag (1), Р6Ж (2) и флуоресценции красителя (3) в водном растворе

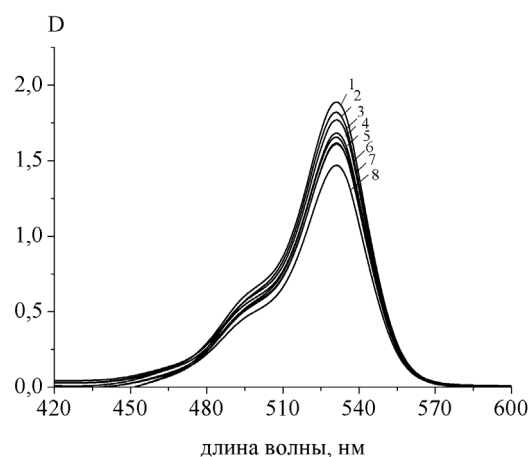


Рисунок 3. Спектры поглощения родамина 6Ж в присутствии наночастиц серебра при разных концентрациях НЧ. 1 – 0, 2 – 10^{-6} моль/л, 3 – $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 4 – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 5 – 10^{-4} моль/л, 6 – $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 7 – $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 8 – 10^{-3}

32 нм. С ростом концентрации красителя полоса поглощения уширяется вследствие развития процесса агрегации. При добавлении в раствор красителя НЧ серебра наблюдается небольшое уменьшение поглотительной способности раствора красителя. При добавлении в окрашенный раствор 10^{-3} моль/л НЧ серебра величина оптической плотности в полосе поглощения Р6Ж уменьшается в 1,2 раза. При этом положение максимума полосы поглощения и ее полуширина не меняются. Уменьшение оптической плотности Р6Ж в присутствии наночастиц Ag наблюдалось и в работах других авторов [15]–[20].

При фотовозбуждении водного раствора красителя концентрации 10^{-5} моль/л наблюдается спонтанная флуоресценция Р6Ж с максимумом спектра на 564 и полушириной полосы 34 нм (рис. 4). При добавлении в водный раствор Р6Ж наночастиц серебра интенсивность флуоресценции красителя зависит от концентрации НЧ Ag (табл.1). Интенсивность свечения красителя растет вплоть до концентрации наночастиц $C_{Ag} = 10^{-4}$ моль/л, а дальнейшее увеличение C_{Ag} приводит к тушению флуоресценции. Положение максимума полосы и ее полуширина не меняются.

Измерения кинетических характеристик флуоресценции методом время-коррелированного счета фотонов при возбуждении образцов диодным лазером ($\lambda_{zen} = 488$ нм, $\tau = 150$ пс) показали, что затухание свечения Р6Ж происходит по экспоненте с $\tau_{fl} = 3,2$ нс. При добавлении НЧ

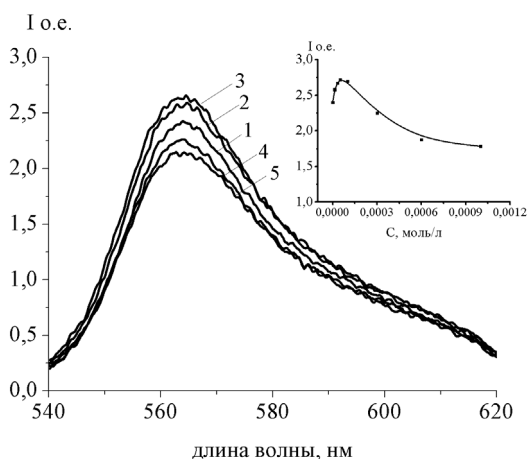


Рисунок 4. Спектры флуоресценции родамина 6Ж в присутствии наночастиц серебра при разных концентрациях НЧ. 1 – 0, 2 – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 3 – 10^{-4} моль/л, 4 – $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 5 – 10^{-3} . На вставке показана зависимость максимума интенсивности излучения от концентрации НЧ серебра

Таблица 1. Влияние НЧ серебра на характеристики флуоресценции Р6Ж

C_{Ag} , моль/л	I_{max}^{fl} , о.е.	λ_{max}^{fl} , нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{fl}$, нм
0	2,43	564	34
10^{-6}	2,60	564	33
$2 \cdot 10^{-5}$	2,66	564	34
$5 \cdot 10^{-5}$	2,68	564	34
10^{-4}	2,73	564	34
$3 \cdot 10^{-4}$	2,30	564	34
$6 \cdot 10^{-4}$	2,16	564	34
10^{-3}	1,91	564	34

серебра в раствор длительность флуоресценции не меняется.

Для изучения генерационных характеристик были использованы водные растворы Р6Ж с концентрацией 10^{-3} моль/л. На рисунке 5 приведены спектры излучения водного раствора Р6Ж при разных плотностях мощности накачки. При малых плотностях мощности накачки наблюдается спонтанная флуоресценция (кривая 1) с теми же характеристиками спектра, что и при стационарном возбуждении (рис. 2, кривая 3). С увеличением мощности накачки интенсивность максимума полосы увеличивается с одновременным сужением спектра (кривые 2,3). При плотности мощности источника накачки $P=0,05$ МВт/см² наблюдается генерация лазерного излучения красителя с максимумом спектра на длине волне $\lambda_{max}^{gen} = 559$ нм и полушириной $\Delta\lambda_{1/2} = 12,6$ нм (кривая 4).

При добавлении в раствор красителя наночастиц серебра происходит рост интенсивности излучения и сужение полосы генерации (рис.6). Максимум интенсивности генерации наблюдается при $C_{Ag} = 10^{-4}$ моль/л. При максимальной интенсивности вынужденного излучения полуширина полосы генерации уменьшается почти в два раза. Следует отметить, что максимум спектра генерации сдвинут в коротковолновую сторону относительно максимума спектра спонтанной флуоресценции на 5 нм.

Известно, что в сильно рассеивающей дисперсной среде может реализоваться эффект random-лазера [19]–[20]. В нашем случае такое явление не наблюдается, т.к. в противном случае с ростом концентрации НЧ, когда вероятность рассеяния вынужденного излучения на НЧ усиливается, эффективность random-лазера должна возрастать. Из полученных данных следует, что при больших концентрациях НЧ серебра I_{max}^{gen} падает.

В ходе экспериментов было установлено влияние НЧ серебра на порог генерации растворов Р6Ж. На вставке рисунка 5 приведены зависимости интенсивности лазерной генерации от мощности накачки, из которых были определены пороговые значения. Из представленных зависимостей видно, что в присутствии НЧ Ag порог генерации лазерного излучения существенно уменьшается (примерно в 10 раз) по сравнению с чистым раствором красителя. О возможном механизме этого явления сообщалось в [15].

Теоретическая модель

Для объяснения некоторых из наблюдаемых изменений в электронных спектрах поглощения, флуоресценции и вынужденного свечения окрашенных растворов с металлическими наночастицами, рассмотрим простейшую модель вынужденных и спонтанных электродипольных переходов в органических молекулах, расположенных в окрестности отдельной металлической наночастицы (рисунок 7).

Рассмотрим молекулу красителя, расположенную на расстоянии r от центра сферической металлической наночастицы радиуса R , соизмеримом с R . Система находится в монохроматическом поле частоты ω электромагнитной волны, вектор $\mathbf{E}_0(\omega)$ напряженности электрической составляющей которой можно считать не зависящим от координаты в силу малости размеров системы по сравнению с длиной волны, то есть выполнимости соотношений $r \sim R \ll c/\omega$.

Обозначим через $\mathbf{p} = \langle i | \hat{\mathbf{p}} | f \rangle$ электронный дипольный момент перехода между основным i и возбужденным f состояниями в молекуле, резонансный по ω и представляющий собой произвольно ориентированный вектор. Тогда скорость $w(\omega)$ поглощения фотонов будет определяться выражением [21]

$$w(\omega) = 2 \frac{|\mathbf{p}\mathbf{E}'|^2}{\hbar^2} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma^2}, \quad (1)$$

где \mathbf{E}' – напряженность результирующего (деформированного) поля в точке расположения молекулы; ω_{if} – резонансная частота перехода $i \rightarrow f$; γ – ширина Лоренцева контура полосы поглощения. Первичное поле $\mathbf{E}_0(\omega)$ наводит в металлической наночастице дипольный момент $\mathbf{P} = \tilde{\alpha}(\omega)\mathbf{E}_0(\omega)$; $\tilde{\alpha}(\omega)$ – тензор (второго ранга) поляризуемости наночасти-

цы, вырождающийся в случае изотропной глобулы в скаляр. Тогда напряженность \mathbf{E}' поля в точке расположения молекулы может быть определена выражением

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E}_0(\omega) + \mathbf{E}_p(\omega) = \mathbf{E}_0(\omega) + \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{P}, \quad (2)$$

где $\mathbf{E}_p(\omega) = \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{P} = \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\tilde{\alpha}(\omega)\mathbf{E}_0(\omega)$ – напряженность поля создаваемого наведенным в наночастице диполем \mathbf{P} ; $\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ – квазистатическая диадическая функция Грина точечного дипольного источника [5]:

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

$\tilde{\mathbf{I}}$ – единичная диада.

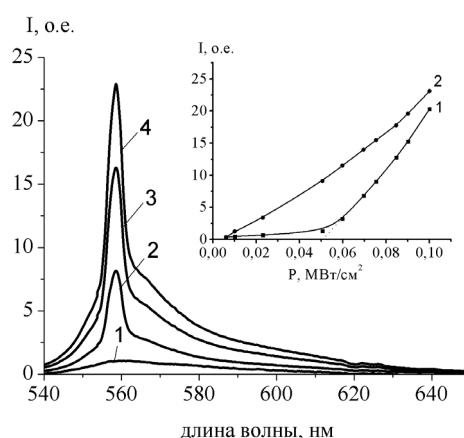


Рисунок 5. Спектры излучения водного раствора Р6Ж при разных плотностях мощности накачки: 1 – 0,01; 2 – 0,03; 3 – 0,04; 4 – 0,05 МВт/см². На вставке показана зависимость интенсивности излучения от энергии накачки: 1 – чистый раствор красителя; 2 – раствор Р6Ж с 10⁻⁴ моль/л НЧ Ag.

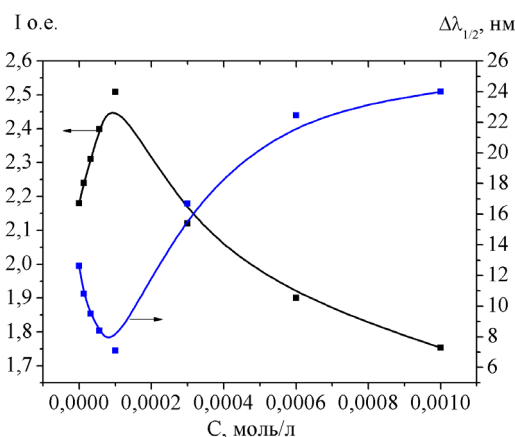


Рисунок 6. Зависимость интенсивности и полуширины линии генерации родамина 6Ж от концентрации наночастиц серебра (P=0,05 МВт/см²)

Тогда из (2) получаем $\mathbf{E}' = [\tilde{\mathbf{I}} + \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\tilde{\alpha}(\omega)]\mathbf{E}_0(\omega)$ и для скорости $w(\omega)$ поглощения фотонов, определенной (1) можем записать

$$w(\omega) \sim |\mathbf{p}\mathbf{E}'|^2 = \left| \mathbf{p} [\tilde{\mathbf{I}} + \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\tilde{\alpha}(\omega)] \mathbf{E}_0(\omega) \right|^2, \quad (4)$$

Формула (4) объясняет эффект влияния металлической наночастицы на скорость поглощения фотонов наличием в (4) тензора $[\tilde{\mathbf{I}} + \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\tilde{\alpha}(\omega)]$, который включает в себя характеристики НЧ (через ее поляризуемость $\tilde{\alpha}(\omega)$) и параметры геометрической конфигурации системы «поле-наночастица-молекула» (через функцию Грина $\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$). В другой трактовке, наблюдаемые в спектрах поглощения изменения можно связать с изменениями в скорости (1), вводя вектор добавочного дипольного момента выражением

$$\delta\mathbf{p} = \mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\tilde{\alpha}(\omega).$$

Тогда скорость (1) может быть представлена эквивалентным (1) выражением

$$w(\omega) = \frac{2}{\hbar^2} |(\mathbf{p} + \delta\mathbf{p})\mathbf{E}_0(\omega)|^2 \frac{\gamma}{(\omega - \omega_f)^2 + \gamma^2}. \quad (5)$$

Определим теперь условия, при которых в спектрах поглощения молекулы, размещенной в окрестности наночастицы, будет наблюдаться уменьшение оптической плотности, вызванное влиянием этой частицы. Пусть $\mathbf{E}_0(\omega)$ и $\mathbf{p} = \langle i | \mathbf{p} | f \rangle$ – действительные (не комплексные) векторы, а действительность функции Грина $\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ следует из (3). Далее будем рассматривать случай сферических изотропных проводящих частиц. Тогда поляризуемость $\alpha(\omega)$ такой НЧ представляет собой скалярную комплекснозначную функцию аргумента ω [22]. Раскрывая квадрат модуля выражения (4), получаем

$$w(\omega) \sim |\mathbf{p}\mathbf{E}'|^2 = [\mathbf{p}\mathbf{E}_0(\omega)]^2 + |\alpha(\omega)|^2 [\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega)]^2 + 2\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega) \cdot \text{Re}\alpha(\omega). \quad (6)$$

Первое слагаемое правой части (6) определяет скорость поглощения в отсутствие наночастицы, а второе и третье – вклад в скорость $w(\omega)$ отраженного поля НЧ. Третье слагаемое имеет интерференционное происхождение и в принципе может иметь отрицательный знак. Общий вклад в скорость (6) отраженного наночастицей поля будет отрицательным, если

$$|\alpha(\omega)|^2 [\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega)]^2 + 2\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega) \cdot \text{Re}\alpha(\omega) < 0,$$

а поскольку первое слагаемое в последнем неравенстве положительно, для его выполнения необходимо чтобы выполнялись два других условия

$$2\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega) \cdot \text{Re}\alpha(\omega) < 0, \quad (7)$$

$$|\alpha(\omega)|^2 [\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega)]^2 < 2 |\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega) \cdot \text{Re}\alpha(\omega)|. \quad (8)$$

Отрицательность выражения (7) может быть обусловлена отрицательностью одного из сомножителей

$$\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega) < 0, \text{ либо } \text{Re}\alpha(\omega) < 0,$$

при этом другой сомножитель должен иметь противоположный знак. Отрицательность $\text{Re}\alpha(\omega) < 0$ может объяснить резонансное *подавление* скорости $w(\omega)$ поглощения при положительности скалярного произведения $\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega)$ и выполнении условия (8). Дипольная поляризуемость $\alpha(\omega)$ металлического шара радиуса R на частоте ω определяется выражением [21]

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} R^3 \quad (9)$$

где ε_m – диэлектрическая проницаемость прозрачной среды, в которую помещен шар. Для диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ металлов, в том числе и Ag, выполняется $\text{Re}\varepsilon(\omega) < 0$. Тогда для сферической частицы в прозрачной среде с диэлектрической проницаемостью ε_m можем записать

$$\text{Re}\alpha(\omega) = R^3 \left[\frac{|\varepsilon(\omega)|^2 - 2\varepsilon_m^2 + \varepsilon_m \text{Re}\varepsilon(\omega)}{(\text{Re}\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + (\text{Im}\varepsilon(\omega))^2} \right],$$

$$\text{Im}\alpha(\omega) = R^3 \left[\frac{3\varepsilon_m \text{Im}\varepsilon(\omega)}{(\text{Re}\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + (\text{Im}\varepsilon(\omega))^2} \right],$$

Откуда следует, что эффекты подавления радиационных переходов в молекулах при наличии в растворе наночастиц металла возможны лишь в условиях выполнения неравенства

$$(\text{Re}\varepsilon(\omega))^2 + (\text{Im}\varepsilon(\omega))^2 < 2\varepsilon_m^2 + \varepsilon_m |\text{Re}\varepsilon(\omega)|. \quad (10)$$

Из последнего неравенства видно, что его выполнимость существенно зависит от величины диэлектрической проницаемости ε_m среды. Таким образом, эффекты плазмонного усиления скорости поглощения света молекулами в воздухе могут смениться подавлением скорости такого поглощения в воде.

Если же металл из которого состоит наночастица, и частота оптического перехода таковы, что неравенство (10) не выполняется, эффект плазмонного подавления скорости поглощения света, тем не менее, возможен и в этом случае, но уже при соблюдении такой геометрической конфигурации, для которой $\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega) < 0$. Знак этого скалярного произведения зависит исключительно от взаимной ориентации векторов \mathbf{p} , $\mathbf{E}_0(\omega)$ и главных осей тензора $\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$.

Для вынужденного испускания ситуация аналогична, в отличие от спонтанного излучения. В случае спонтанного излучения дипольного типа скорость соответствующих переходов в свободной молекуле определяется известным выражением [21]

$$w_{sp}(\omega) = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} |\mathbf{p}_{if}|^2. \quad (11)$$

При наличии наночастицы поле $\mathbf{E}_p(\omega)$ молекулярного диполя \mathbf{p} наводит в металлической наночастице дипольный момент $\mathbf{P} = \tilde{\alpha}(\omega)\mathbf{E}_p(\omega)$. Тогда результирующий дипольный момент перехода, определяющий интенсивность спонтанного излучения в новых условиях будет определяться выражением

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

Подставляя \mathbf{p}' в (11) вместо \mathbf{p} , для скорости спонтанных переходов получаем

$$w_{sp}(\omega) = \frac{4}{3} \frac{\omega^3 p_{if}^2}{\hbar c^3} \left[1 + |\alpha(\omega)|^2 \frac{(1 + 3\cos^2\theta)}{\varepsilon_m^2 r^6} + 2 \frac{\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{p}}{p_{if}^2} \cdot \text{Re}\alpha(\omega) \right] \quad (12)$$

Сравнивая (12) с (6) замечаем очевидные различия, связанные с асимметрией скалярного произведения $\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega)$ по сравнению с конструкцией $\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{p}$ из (12). Это говорит в пользу того, что влияние металлических частиц на процессы поглощения и спонтанного излучения могут быть различными. Другим отличием процесса поглощения вблизи НЧ от спонтанного излучения, является появление мультипольных поляризуемостей наночастицы [5], [13] в поле молекулярного диполя, определяющих конфигурацию отраженного поля, тогда как при поглощении фотонов молекулой важна лишь дипольная поляризуемость $\alpha(\omega)$ НЧ в поле $\mathbf{E}_0(\omega)$ электромагнитной волны. В целом же механизм усиления или подавления спонтанных переходов, как и в случае (6), определяется знаком тре-

тьего – интерференционного – слагаемого в правой части (12).

В отличие от второго слагаемого, третье слагаемое в (12), содержащее произведение $\mathbf{p}\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{p}$, как это следует из (3), зависит от расстояния r между частицей и молекулой по закону $1/r^3$. По этой причине, вклад этого слагаемого существенен на больших расстояниях r , которые чаще реализуются при низкой концентрации наночастиц в растворе. Для усиления скорости (12) в этих условиях можно предположить, что в среднем по конфигурациям доминирует положительный знак третьего слагаемого (12). Часть энергии электронно-возбужденной молекулы необратимо диссипирует на наночастице. Для скорости $\gamma(\omega)$ диссипации в наночастице энергии поля, осциллирующего на частоте ω , справедливо выражение [10]

$$\gamma(\omega) = \frac{1}{2\hbar} \text{Im}\alpha(\omega) \frac{p_{if}^2}{\varepsilon_m^2 r^6} (1 + 3\cos^2\theta). \quad (13)$$

Угол θ в (13) образован векторами \mathbf{p} и \mathbf{r} . Таким образом, общие потери энергии молекулы складываются из радиационных и ленц-джоулевых потерь. Последние, в частности могут быть привлечены для объяснения падения выхода люминесценции красителя, при увеличении концентрации металлических наночастиц в системе. Действительно, общим множителем в (12) является куб волнового числа $(\omega/c)^3 = \lambda^{-3}$. Учитывая, что длина волны λ существенно превышает радиус частицы $\lambda \gg R$, можем заключить, что вблизи поверхности частицы $r \sim R$ скорость диссипации (13) будет существенно превышать величину второго слагаемого в (12). Таким образом, при больших концентрациях наночастиц будет наблюдаться тушение люминесценции, а при малых – ее разгорание.

Заключение

Таким образом, проведенные исследование показали, что при добавлении в водный раствор

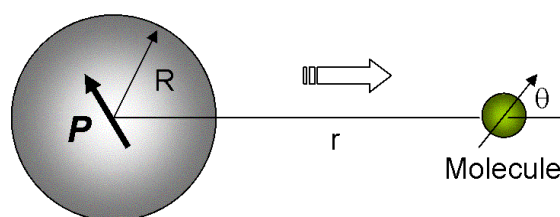


Рисунок 7. Схема размещения сферической наночастицы и молекулы

Р6Ж НЧ серебра интенсивность флуоресценции красителя увеличивается. Максимум интенсивности свечения наблюдается при концентрации НЧ 10^{-4} моль/л. Дальнейшее увеличение числа НЧ приводит к тушению свечения. Длительность флуоресценции молекул Р6Ж в водной фазе, равная 3,2 нс, не меняется при добавлении в раствор НЧ серебра. Качественное объяснение наблюдаемым зависимостям характеристик поглощения и спонтанного излучения растворов красителей от концентрации наночастиц Ag может быть дано на основе простых модельных построений для скоростей вынужденных и спонтанных переходов в молекулах, расположенных вблизи НЧ. В каче-

стве характеристики наночастицы в модель включена лишь комплекснозначная дипольная динамическая поляризуемость НЧ.

При возбуждении водных растворов с концентрацией красителя 10^{-3} моль/л второй гармоникой Nd:YAG лазера при плотности мощности источника накачки $P=0,05$ МВт/см² наблюдается генерация лазерного излучения красителя с максимумом спектра на длине волне 559 нм. При добавлении в раствор красителя НЧ Ag наблюдается рост интенсивности излучения и сужение полосы генерации. Порог генерации уменьшается при этом примерно в 10 раз.

16.05.2014

Список литературы:

1. Wylie, J.M. Quantum electrodynamics near interface / J.M. Wylie, J.E. Sipe // Phys. Rev. A., 1984. – V. 30. – P. 1185
2. Wylie, J.M. Quantum electrodynamics near interface II / J.M. Wylie, J.E. Sipe // Phys. Rev. A., 1985. – V. 32. – P. 2030.
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. Klimov, V. V. Spontaneous emission rate of an excited atom placed near a nanofiber / V.V. Klimov, M. Ducloy // Phys. Rev. A., 2004. – 69, 013812 (1–17).
5. Климов, В.В. Нанолазмоника / В.В. Климов. – Москва: Физматлит. – 2009. – 480 с.
6. Novotny, L. Principles of Nano-Optics. Cambridge University Press / L. Novotny, B. Hecht. – New York, 2006. – 539 p.
7. Nanoplasmonic renormalization and enhancement of Coulomb interactions / M. Durach [etс.] // New J. Phys., 2008. – V. 10. – 105011.
8. Gersten, J.I. Accelerated energy transfer between molecules near a solid particle / J.I. Gersten, A. Nitzan // Chem. Phys. Letters., 1984. – V. 104. – Issue 1. – P. 31–37.
9. Hua, X.M. Theory of energy transfer between molecules near solid state particles / X.M. Hua, J.I. Gersten, A. Nitzan // J. Chem. Phys., 1985. – V. 83. – Issue 7. – P. 3650–3659.
10. Govorov, A.O. Theory of plasmon-enhanced Forster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles / A.O. Govorov, J. Lee, N.A. Kotov // Phys. Rev. B. 2007. – V. 76. – P. 125–308.
11. Kucherenko, M.G. Energy Transfer in Molecular Systems at the Surface of Metal Solids and Nanoparticles / M.G. Kucherenko, T.M. Chmereva, D.A. Kislov // High Energy Chemistry, 2009. – Vol. 43. – No. 7. – P. 587–591.
12. Davis, T.J. Interaction of molecules with localized surface plasmons in metallic nanoparticles / T.J. Davis, D.E. Gomez, K.C. Vernon // Phys. Rev. B 81., 2010. – P. 045432 (1–11)
13. Pustovit, V.N. Resonance energy transfer near metal nanostructures mediated by surface plasmons / V.N. Pustovit, T.V. Shahbazyan // Phys. Rev. B., 2011. – V. 83. – P. 085427 (1–5).
14. Кучеренко, М.Г. Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов / М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева. – Оренбург: Оренбургский государственный университет. Монография. 2010. – 346 с.
15. О возможном механизме уменьшения порогов индуцированного излучения в лазерных красителях с наночастицами / В.А. Донченко [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2008. – №9/3. – С. 169–171.
16. Влияние рассеяния на развитие суперлюминесценции в композитах «раствор красителя-наночастицы» / В.А. Донченко [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – №4. – С. 88–94.
17. Булыгин, А.Д. Теоретическое описание спектра излучения из капилляра раствора родамина 6Ж в этаноле при фемтосекундном лазерном воздействии / А.Д. Булыгин, А.А. Землянов, Ал.А. Землянов // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – Т.24. – №11. – С. 954–959.
18. Харенков, В.А. Влияние агломерации наночастиц на эффективность лазерной генерации / В.А. Харенков, В.А. Донченко, Ал.А. Землянов // Изв. Вузов Физика. – 2012. – №8/2. – С. 244–246.
19. Особенности суперлюминесценции в растворах 6Ж с агломерированными металлическими наночастицами / В.А. Донченко // Изв. Вузов Физика. – 2013. – Т. 56. – №8. – С. 9–15.
20. Землянов, Ал. А. Взаимодействие лазерных импульсов нано- и фемтосекундной длительности с микро- и нанодисперсными средами / Ал.А. Землянов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Томск. – 2013. – 38 с.
21. Ландау, Л.Д. Квантовая электродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука. – 1989. – Т.IV. – 728 с.
22. Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2003. – Т. VIII. – 656 с.

Сведения об авторах:

Зейниденов Асылбек Калкенович, докторант Карагандинского государственного университета им.

Е.А. Букетова (Казахстан)

Ибраев Ниязбек Хамзаулы, директор Института молекулярной нанофотоники

Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова (Казахстан),

доктор физико-математических наук, профессор

Кучеренко Михаил Геннадьевич, директор Центра лазерной и информационной биофизики

Оренбургского государственного университета, заведующий кафедрой радиофизики и электроники,

доктор физико-математических наук, профессор

460018, пр-т Победы, 13, тел.: (3532) 560529, 364653, 372457, e-mail: rphys@mail.osu.ru