

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ

Исследование объектов и систем, структурированных в нанометровом масштабе, вызывает большой интерес у исследователей вследствие наличия у них специфических физических свойств. Вследствие значительных экспериментальных сложностей и ограниченности теоретических подходов, основное внимание сейчас уделяется изучению сравнительно простых нанообъектов для которых имеются подходящие экспериментальные методы, известны методики синтеза и разработаны физические модели для теоретического описания их свойств.

В качестве такой системы рассмотрены коллоидные растворы наночастиц (НЧ) металла и наночастицы внедренные в полимерные пленки. Влияние металлических НЧ на молекулярное окружение определяется наличием в них плазмонных колебаний плотности электронного газа, что изменяет эффективность взаимодействия близлежащих молекул с внешним электромагнитным полем и скорость фотоиндуцированных процессов в данной области.

Исследовано влияние различных концентраций НЧ серебра на спектры поглощения молекул органических красителей в водных растворах и пленках поливинилового спирта. Обнаружено, что с увеличением концентрации НЧ металла оптическая плотность полимерных растворов и пленок в полосе 380–450 нм монотонно увеличивается, а в полосе 490–570 нм ведет себя немонотонно: при малых концентрациях НЧ возрастает, а при больших – уменьшается. Максимальное усиление поглощения красителя наблюдается при концентрации НЧ порядка 10^{-9} моль/л.

На основе модели влияния металлической наночастицы на взаимодействие молекулы органического красителя с линейно поляризованным монохроматическим электромагнитным полем рассчитаны пространственные, ориентационные и частотные зависимости вероятности перехода в молекуле красителя вблизи НЧ. Показано качественное согласие расчетных частотных зависимостей с экспериментальными результатами концентрационного эффекта влияния НЧ серебра на интенсивность поглощения молекул красителей в различных спектральных диапазонах.

Ключевые слова: наночастица серебра, органический краситель, спектр поглощения, вынужденные переходы

Влияние металлических наночастиц (НЧ), в частности, НЧ серебра, на оптические свойства молекулярных систем, определяется наличием в них плазмонных колебаний плотности электронов. Эти колебания искажают локальное электромагнитное поле вблизи поверхности НЧ, что приводит к изменению скорости фотоиндуцированных процессов в данной области [1], [2] и, тем самым, влияет на структуру ближайшего к частице молекулярного окружения [3], [4]. Последнее обстоятельство позволяет использовать НЧ металла в качестве активаторов, управляющих процессами в молекулярных наносистемах, и активно исследуется многими научными группами [5], [6], [7]. При этом, большое число экспериментальных работ по данной тематике нуждается в детальном анализе, что не всегда удается сделать в рамках существующих теоретических подходов.

В данной работе рассмотрено влияние металлических НЧ на электронно-колебательные спектры поглощения молекул органических

красителей, внедренных в полимерные пленки и водные растворы поливинилового спирта (ПВС), и предложено объяснение ряда наблюдаемых экспериментальных зависимостей на основе модели вынужденных электродипольных переходов в молекуле, находящейся вблизи металлических наночастиц.

Экспериментальная часть

Коллоидные водные растворы наночастиц серебра синтезировались методом химического восстановления ионов металла из соли нитрата серебра в водном растворе борогидрида натрия [8], [9], [10], [11], [12], [13]



при интенсивном перемешивании.

Синтезированные НЧ исследовались методами атомно-силовой микроскопии (SMM–2000), что позволило оценить размеры наночастиц в 30–40 нм (см. рисунок 1).

Полученные данные согласуются с результатами лазерной корреляционной спектроскопии (Photocor Compact) (см. рисунок 2), причем из приведенных зависимостей видно, что увеличение концентрации восстановителя в реакции синтеза НЧ приводит к уменьшению их средних размеров и изменяет их оптические характеристики.

Так в спектрах оптической плотности исследуемых растворов с уменьшением размеров частиц растет амплитуда максимума спектра поглощения, а сам максимум сдвигается в область более коротких волн. Кроме того в диапа-

зоне длин волн 420–500 нм заметно падение оптической плотности, что связано со снижением интенсивности некогерентного рассеяния света наночастицами при уменьшении их размеров.

Для экспериментальной оценки влияния металлических НЧ на поглощение молекул красителя были приготовлены парные образцы полимерных растворов и пленок поливинилового спирта (ПВС) с различными концентрациями наночастиц серебра, как окрашенные молекулами органических красителей, так и без окраски. Это позволило эксперименталь-

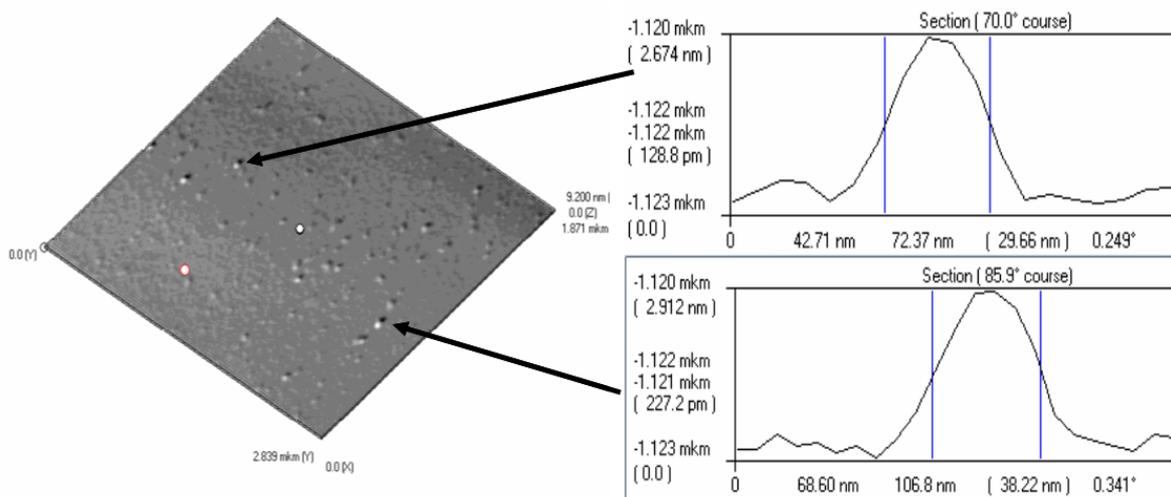


Рисунок 1. Микрофотография поверхности слюды с высаженными наночастицами серебра (слева) и профиль некоторых НЧ (справа)

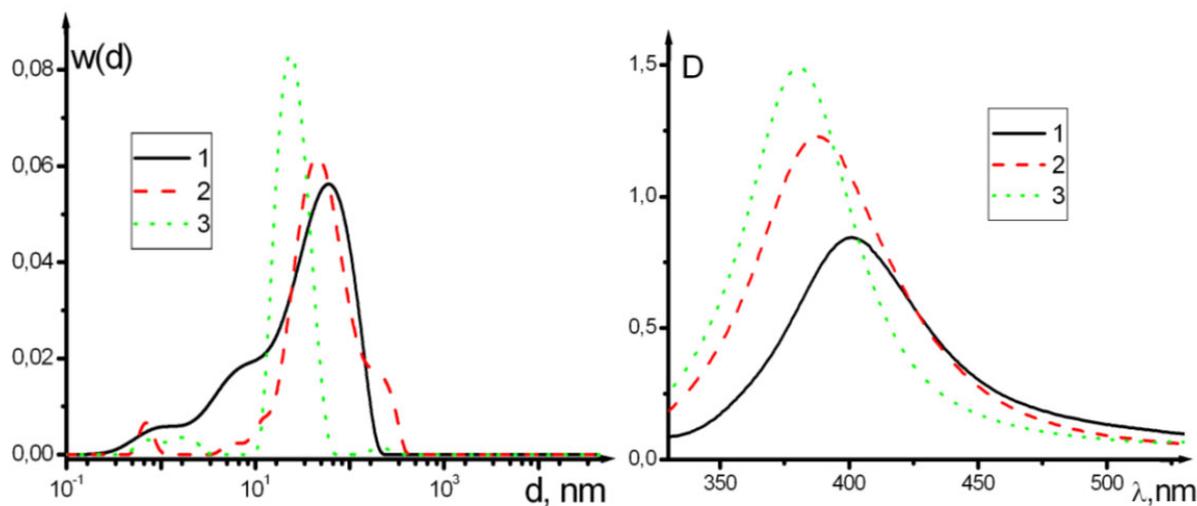


Рисунок 2. Распределение наночастиц по размерам (слева) и оптическая плотность растворов наночастиц при различных концентрациях восстановителя (NaBH_4): 1 – 0.3; 2 – 1; 3 – 30 ($\times 10^{-3}$ М). Концентрация AgNO_3 – 10^{-3} (М).

но оценить вклад поглощения молекул красителя в оптическую плотность образцов, содержащих и НЧ и краситель, вычитая из последней оптическую плотность соответствующих образцов без красителя. При этом в спектрах оптической плотности образцов содержащих НЧ и молекулы красителя, приведенных на рисунке 3, можно выделить две полосы поглощения: первая полоса отвечает вкладу НЧ серебра (380–450 нм), вторая – поглощению молекул красителя (490–570 нм). Образцы, содержащие только НЧ металла, в спектрах оптической плотности имеют только первый пик (рисунк 3), а разностный спектр (рис. 4) показывает изменение поглощения молекул красителя в зависимости от концентрации НЧ в

образце. Анализируя данные спектры можно отметить, что с увеличением концентрации металла оптическая плотность растворов в полосе 380–450 нм монотонно увеличивается, а в полосе 490–570 нм ведет себя немонотонно: при малых концентрациях НЧ наночастиц возрастает, а при больших – уменьшается. Более наглядно это представлено на рисунке 5, где в качестве параметра, отражающего эффективность поглощения молекул красителя в зависимости от концентрации НЧ металла в растворе, были использованы как максимум спектра, так и суммарное поглощение в полосе 490–570 нм.

Аналогичные эксперименты были проведены с полимерными пленками ПВС, из которых

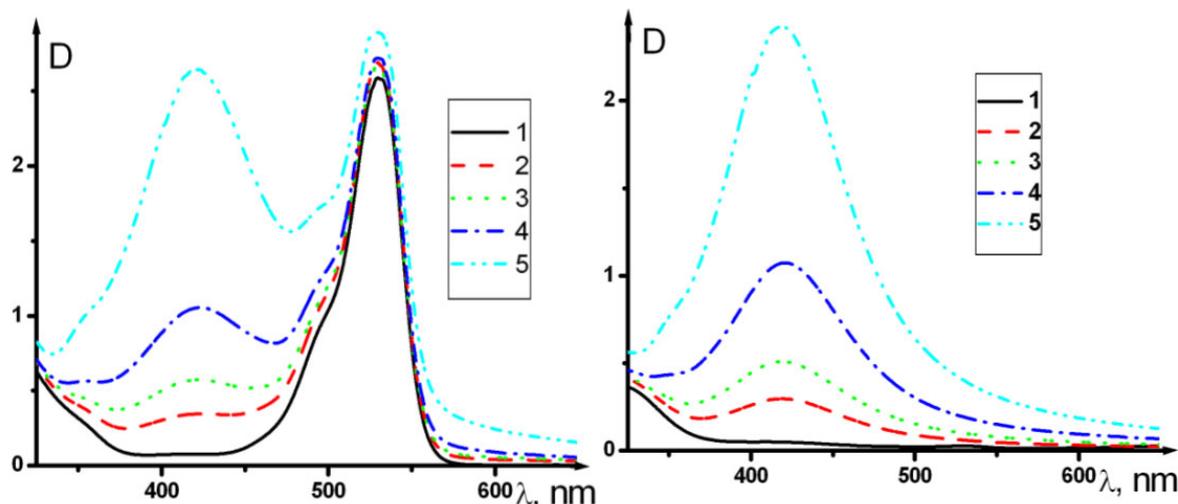


Рисунок 3. Оптическая плотность водных растворов ПВС окрашенных эритрозином (слева) и без красителя (справа) с разными концентрациями НЧ серебра 1 – 0; 2 – 2.5; 3 – 5; 4 – 10, 5 – 25 ($\times 10^{-10}$ М). Концентрация эритрозина $5 \cdot 10^{-4}$ (М)

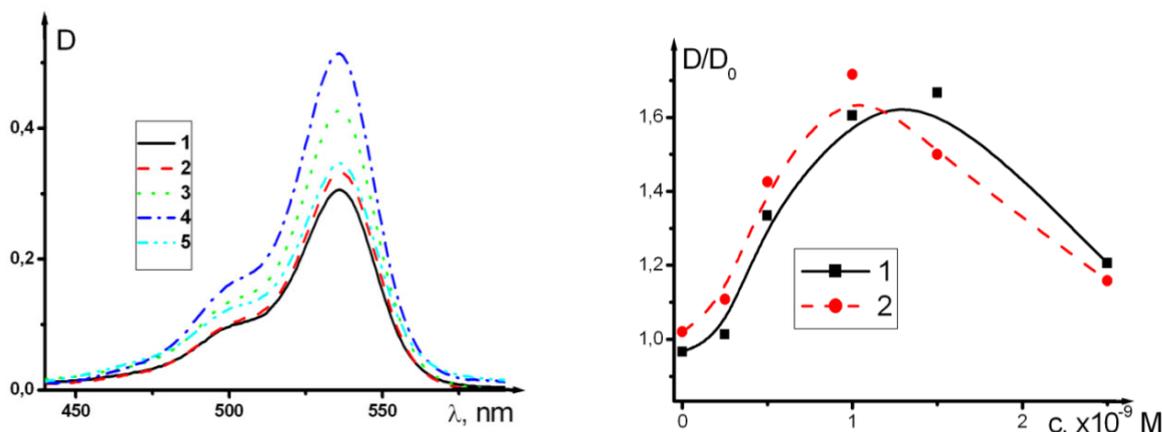


Рисунок 4. Разностный спектр, отвечающий поглощению молекул эритрозина при разных концентрациях НЧ серебра 1 – 0; 2 – 2.5; 3 – 5; 4 – 10, 5 – 25 ($\times 10^{-10}$ М). Концентрация эритрозина $5 \cdot 10^{-4}$ (М)

Рисунок 5. Зависимость интегрального поглощения эритрозина в полосе 490–570 нм – 1 и максимума поглощения – 2 от концентрации НЧ серебра в растворе ПВС

следует, что поглощение красителя ведет себя немонотонно (рис. 6) и максимальное усиление поглощения красителя наблюдается при концентрации НЧ порядка 10^{-9} М (рис. 7).

Теоретическая часть

Для описания наблюдаемых эффектов предложена модель влияния металлической наночастицы на взаимодействие молекулы органического красителя (фотохром) с линейно поляризованным монохроматическим электромагнитным полем $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$ в дипольном приближении [5].

В отсутствие НЧ для электродипольного перехода вероятность индуцированного поглощения/излучения зависит только от взаимной ориентации векторов \mathbf{E}_0 и $\mathbf{p} = \langle i | \hat{\mathbf{p}} | f \rangle$ (электронного дипольного момента перехода между начальным i и конечным f состояниями в молекуле красителя). Тогда вероятность перехода будет определяться выражением [14],[15]

$$w(\omega) = 2 \frac{|\mathbf{pE}|^2}{\hbar^2} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma_D^2} \quad (1)$$

где ω_{if} – резонансная частота перехода $i \rightarrow f$; γ_D – ширина лоренцева контура полосы поглощения молекулы.

При внесении металлической НЧ в рассматриваемую систему локальное электромагнитное поле \mathbf{E}' , действующее на молекулу, изменяется (или, что равнозначно, можно считать что система «наночастица-молекула» приобретает дипольный момент \mathbf{p}'), и вероятность перехода запишется как [5]

$$w(\omega) = 2 \frac{|\mathbf{p} [\tilde{\mathbf{I}} + \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \tilde{\alpha}(\omega)] \mathbf{E}_0|^2}{\hbar^2} \frac{\gamma_D}{(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma_D^2} \quad (2)$$

Здесь $\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ – статическая диадическая функция Грина точечного дипольного источника:

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

$\tilde{\alpha}(\omega)$ – тензор поляризуемости наночастицы, для случая изотропной сферической частицы сводящийся к скалярной функции [16]

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} R^3 = R^3 \left\{ 1 - \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right\}, \quad (3)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{NP}},$$

где ω_p , γ_{NP} – частота плазмонного резонанса и коэффициент затухания в металле соответственно, ε_m – диэлектрическая проницаемость среды, R – радиус НЧ. Определяя частоту плазмонного резонанса наночастицы в среде с проницаемостью ε_m как $\omega_{pr} = \omega_p / \sqrt{1 + 2\varepsilon_m}$ выражение (3) можно переписать в виде

$$\alpha(\omega) = R^3 \left\{ 1 - \frac{3\varepsilon_m}{1 + 2\varepsilon_m} \cdot \frac{\omega^2 + i\omega\gamma_{NP}}{\omega^2 - \omega_{pr}^2 + i\omega\gamma_{NP}} \right\} \quad (4)$$

Для задания взаимной ориентации пары «наночастица-молекула» относительно внешнего поля введем сферические координаты с полярной осью вдоль направления вектора \mathbf{E}_0 и полюсом в центре наночастицы. Тогда про-

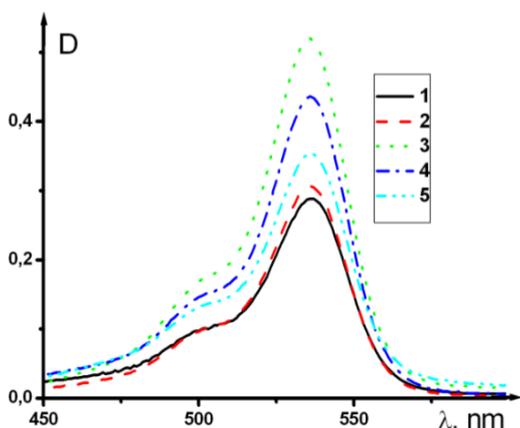


Рисунок 6. Разностный спектр, отвечающий поглощению молекул эритрозина при разных концентрациях НЧ серебра 1 – 0; 2 – 2.5; 3 – 5; 4 – 10, 5 – 25 ($\times 10^{-9}$ М). Концентрация эритрозина $5 \cdot 10^{-3}$ (М)

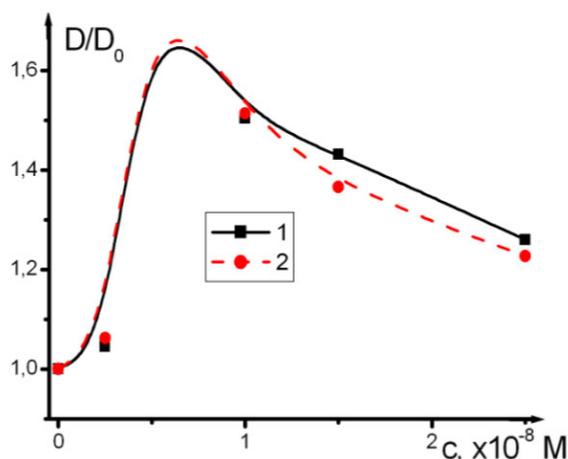


Рисунок 7. Зависимость интегрального поглощения эритрозина в полосе 490–570 нм – 1 и максимума поглощения – 2 от концентрации НЧ серебра в растворе ПВС

пространственная конфигурация системы определяется радиусом r и 3-мя углами $\theta_1, \varphi_1, \theta_2$. В выбранных координатах вектор $\mathbf{E}_0 = E_0 \{0, 0, 1\}$ напряженности электромагнитного поля и вектор дипольного момента

$$\mathbf{p}(\theta_2, \varphi_2) = p \{ \sin \theta_2 \cos \varphi_2, \sin \theta_2 \sin \varphi_2, \cos \theta_2 \}.$$

Записывая в явном виде диадическую функцию Грина получим выражение для вероятности перехода

$$w(\omega, r, \theta_1, \theta_2, \varphi_1) = \left(\frac{pE_0}{\hbar} \right)^2 \frac{2\gamma_D}{(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma_D^2} \times \left(\cos^2 \theta_2 + \frac{\text{Re} \alpha(\omega)}{r^3} \left\{ \cos^2 \theta_2 + 3 \cos^2 \theta_2 \cos 2\theta_1 + \frac{3}{2} \sin 2\theta_2 \sin 2\theta_1 \cos \varphi_1 \right\} + \frac{|\alpha(\omega)|^2}{4r^6} \left\{ \cos \theta_2 + 3 \cos \theta_2 \cos 2\theta_1 + 3 \sin \theta_2 \sin 2\theta_1 \cos \varphi_1 \right\}^2 \right). \quad (6)$$

Выражение (6) позволяет проанализировать зависимость скорости перехода w от геометрических и частотных параметров модели.

Очевидно, первое слагаемое в скобках отвечает случаю поглощения света молекулой в отсутствие НЧ [14]

$$w_0(\omega, \theta_2) = \left(\frac{pE_0}{\hbar} \right)^2 \frac{2\gamma_D}{(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma_D^2} \cos^2 \theta_2.$$

Два других слагаемых отражают влияние НЧ на вероятность перехода и с ростом r быстро спадают по величине. Частотные зависимости

показывают, что в спектре поглощения системы «наночастица-молекула» имеют место два пика поглощения в окрестностях частот ω_{if} и ω_{pr} . При этом амплитуды этих пиков сложным образом зависят от угловых параметров, задающих ориентацию системы в пространстве. Так на частоте резонансного перехода ω_{if} вероятность перехода увеличивается вблизи полярной области наночастицы $\theta_1 \sim 0, \pi$ и уменьшается в окрестности ее экватора $\theta_1 \sim \pi/2$ относительно невозмущенной скорости перехода $w_0(\omega)$. На частоте плазмонного резонанса ω_{pr} вероятность перехода лишь увеличивается в областях $\theta_1 \sim 0, \pi$ и $\theta_1 \sim \pi/2$.

Из рисунка 9 видно, что с увеличением угла θ_2 между векторами \mathbf{E} и \mathbf{p} уменьшается амплитуда эффекта и ориентация пространственной зависимости вероятности перехода в молекуле красителя меняется так, что область максимального усиления направлена вдоль луча с углом $\theta_2/2$.

Также интересна зависимость вероятности поглощения света при различных соотношениях ω_{if} и ω_{pr} . Из графика на рисунке 10 видно, что поглощение красителя возрастает при условии $\omega_{if} < \omega_{pr}$ и уменьшается при $\omega_{if} > \omega_{pr}$. Отдельного рассмотрения заслуживает случай $\omega_{if} \sim \omega_{pr}$, когда имеет место многократное усиление изучаемого эффекта (увеличение поглощения красителя вблизи наночастицы). Из выражения (5) следует что, при $\omega \rightarrow \omega_{if} \sim \omega_{pr}$ $w(\omega_{if}, \omega_{pr}) / w_0(\omega_{if}) \sim \omega_{pr}^2 / \gamma_{NP}^2$. Так как в большинстве случаев $\gamma_{NP} \ll \omega_{pr}$, то и усиление при резонансе будет также велико.

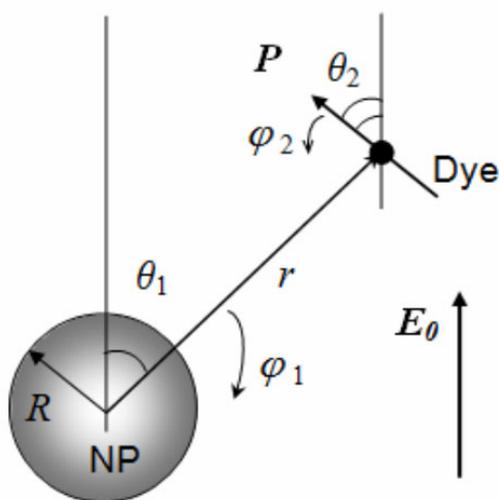


Рисунок 8. Расположение наночастицы и молекулы красителя в сферических координатах

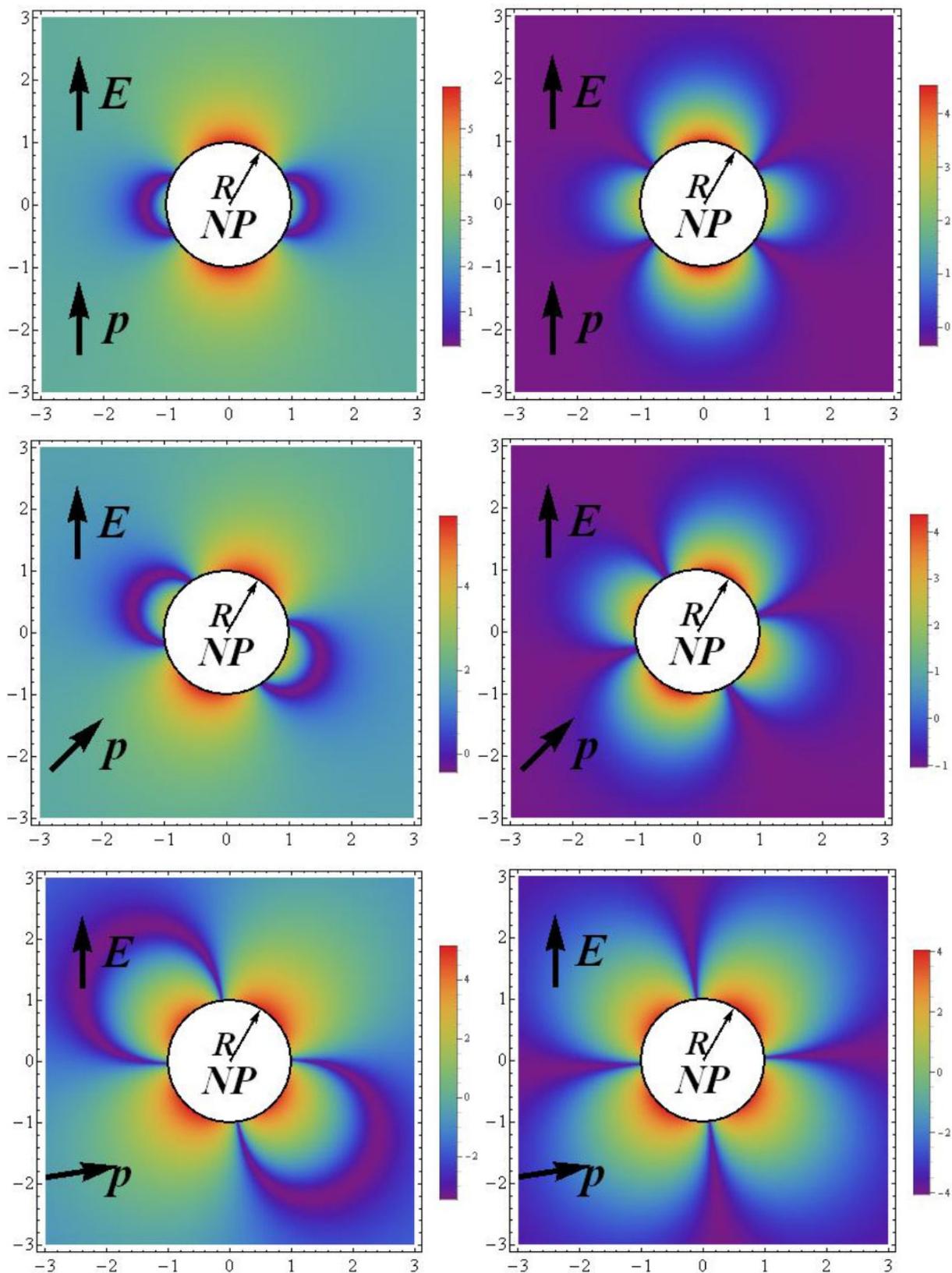


Рисунок 9. Зависимость логарифма вероятности перехода в молекуле красителя в зависимости от ее пространственного положения относительно НЧ на частоте максимума поглощения молекулы ω_f (слева) и на частоте плазмонного резонанса наночастицы ω_{pr} (справа). Стрелками показаны ориентации внешнего электромагнитного поля и дипольного момента молекулы

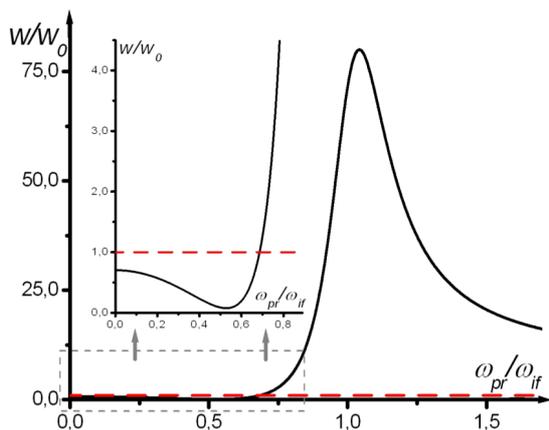


Рисунок 10. Относительное изменение вероятности перехода на его резонансной частоте в присутствии наночастицы при различных соотношениях ω_{pr}/ω_{ff}

Данная теоретическая зависимость получила качественное подтверждение в эксперименте (см. рисунок 11), где исследовалось концентрационное влияние наночастиц серебра на эффективность поглощения молекул красителей в различных спектральных диапазонах: эритрозина ($\lambda_{Max} = 530$ нм), метилового оранжевого ($\lambda_{Max} = 500$ нм) и флуоресцеина ($\lambda_{Max} = 470$ нм). Как видно из рисунка величина эффекта усиления поглощения наночастицами тем больше, чем ближе λ_{Max} к длине волны плазмонного резонанса наночастиц $\lambda_{pr} = 400$ нм.

Заключение

В работе исследовано влияние различных концентраций НЧ серебра на спектры поглощения молекул органических красителей в водных растворах и пленках поливинилового спирта.

Обнаружено, что с увеличением концентрации НЧ металла оптическая плотность полимерных растворов и пленок в полосе 380–450 нм

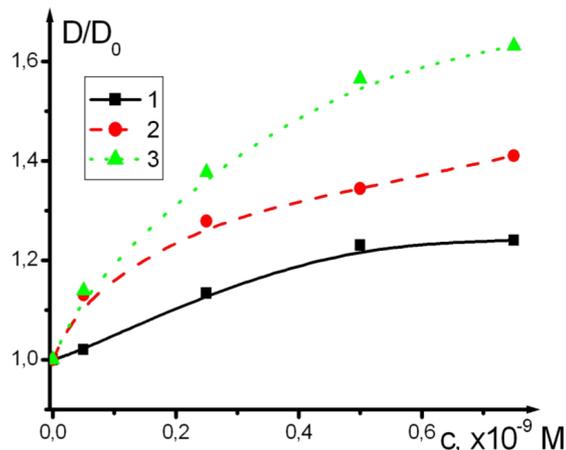


Рисунок 11. Зависимость максимума поглощения молекул красителей от концентрации НЧ серебра в растворе ПВС для 1 – эритрозина, 2 – метилового оранжевого и 3 – флуоресцеина.

монотонно увеличивается, а в полосе 490–570 нм ведет себя немонотонно: при малых концентрациях НЧ возрастает, а при больших – уменьшается. Максимальное усиление поглощения красителя наблюдается при концентрации НЧ порядка 10^{-9} моль/л.

На основе модели влияния металлической наночастицы на взаимодействие молекулы органического красителя с линейно поляризованным монохроматическим электромагнитным полем в дипольном приближении рассчитаны пространственные, ориентационные и частотные зависимости вероятности перехода в молекуле красителя вблизи НЧ.

Показано качественное согласие расчетных частотных зависимостей с экспериментальными результатами концентрационного эффекта влияния НЧ серебра на интенсивность поглощения молекул красителей в различных спектральных диапазонах.

07.10.2015

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Оренбургской области проект № 14-02-97000), а также Министерства образования и науки РФ (Госзадание № 233).

Список литературы:

1. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: Физматлит, 2009. – 480 с. – ISBN 978-5-9221-1030-3.
2. A. Delga, J. Feist, J. Bravo-Abad and F.J. Garcia-Vidal Theory of strong coupling between quantum emitters and localized surface plasmons. // Journal of Optics. – 2014. – V.16, – 114018 (8 pp).
3. Наночастицы металлов в полимерах. / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е.Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
4. Кособукин В.А. Анизотропные эффекты локального поля наночастиц в плазмонной оптике и магнитооптике. // Физика твердого тела. – 2012. – № 12. Т.54. С. 2340-2348.
5. Зейниденов А.К., Ибраев Н.Х., Кучеренко М.Г. Влияние наночастиц серебра на электронные переходы в молекулах красителей и генерационные характеристики жидкостных лазеров на их основе. // Вестник ОГУ. – 2014. – № 9. Т.170, – С. 96-102.

6. Суворова Т.И., Балбекова А.Н., Клюев В.Г. и др. Усиление люминесценции молекул красителей в присутствии серебряных наночастиц. // Оптический журнал. – 2012. – Т. 79. – № 1. – С. 79–82.
7. Long-De Wang, Tong Zhang, Xiao-Yang Zhang et.al. Optical properties of Ag nanoparticle-polymer composite film based on two-dimensional Au nanoparticle array film. // Nanoscale Research Letters. – 2014. – № 9, P. 155.
8. Solomon S.D. et.al. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. // Journal of Chemical Education. – 2007. – Vol. 84. – № 2. – P. 322–324.
9. Porel S., Venkatram N., Narayana Rao D., Radhakrishnan T.P. In situ synthesis of metal nanoparticles in polymer matrix and optical limiting. // Application Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2007. – Vol.7. – P. 1–6.
10. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
11. Рогач А.Л., Хвалюк В.Н., Гурин В.С. Образование высокодисперсного серебра при восстановлении ионов Ag⁺ в водных растворах. // Коллоидный журнал. – 1994. – Т.56. – №12. – С. 276–278.
12. Khlebtsov N.G., Mel'nikov A.G., Bogatyrev V.A. et.al. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 13578.
13. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А. Оленин А.Ю. и др. Синтез и свойства наночастиц. // Успехи химии. – 2008. – № 77. Т.3. – С. 242–269.
14. Клышко Д.Н. Физические основы квантовой электроники: Учеб. руководство. / под ред. А.А. Рухадзе. – М.: Наука. 1986. – 296 с.
15. Ландау Л.Д., Лифшиц. Е.М. Квантовая электродинамика. Т. IV. М.: Наука. 1989. – 728 с.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц. Е.М. Электродинамика сплошных сред. Т. VIII. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003. – 656 с.

Сведения об авторах:

Русинов Александр Петрович, доцент кафедры радиофизики и электроники физического факультета, старший научный сотрудник Центра лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент
E-mail: Sano232@mail.osu.ru

Кучеренко Михаил Геннадьевич, директор Центра лазерной и информационной биофизики, заведующий кафедрой радиофизики и электроники физического факультета Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор
E-mail: Rphys@mail.osu.ru

460018, пр-т Победы, 13, ОГУ, физический факультет, кафедра радиофизики и электроники,
тел.: (3532) 372457