



УДК: 535:541.13(06)

В. В. Брюханов, В. А. Слежкин, Н. С. Тихомирова, Р. В. Горлов

ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ В ПОЛИМЕРЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Исследован синтезированный коллоидный раствор наночастиц серебра в воде, обладающий устойчивостью, с плазмонным резонансом на длине волны $\lambda = 430$ нм. Обнаружено усиление флуоресценции молекул родамина 6Ж в присутствии наночастиц серебра на поверхности силохрома. Показано усиление флуоресценции молекул Р6Ж в матрице поливинилового спирта на серебряных пленках, полученных электроосаждением. Обнаружено, что на шероховатых серебряных пленках проявляется плазмонный резонанс на длине волны $\lambda \sim 400$ нм.

It has been found that in the synthesised hydrosol of silver plasmon resonance on lengths of waves $\lambda = 430$ nm has. It has been observed that in the presence of silver nanoparticles on a surface of silochrom increases the fluorescence of rhodamine 6G molecules. Fluorescence enhancement rhodamine 6G molecules in matrix of polyvinyl alcohol on the silver films received by electrodeposited reduction has been investigated. It is found that on rough silver films it is manifested plasmon resonance on lengths of waves of $\lambda \sim 400$ nm.

Ключевые слова: усиление флуоресценции, плазмонный резонанс, шероховатые серебряные пленки, электроосаждение серебра, силохром, пленки поливинилового спирта с родамином 6Ж, гидрозоль серебра, наночастицы серебра.

Key words: fluorescence enhancement, plasmon resonance, rough silver films, electrodeposited, films of polyvinyl alcohol with rhodamine 6G, silochrom, of silver nanoparticles, silver hydrosol.

Металлические наноматериалы привлекают внимание исследователей и практиков из-за их уникальных физических и химических свойств [1–3]. Наночастицы серебра обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом (ППР) [4], который имеет практическое применение в наноплазмонике и нанофотонике [5]. За последнее десятилетие много усилий было приложено к созданию синтетических методов подготовки металлических наноструктур с различными формами [6–9]. Полученные наноструктуры используются для усиления флуоресценции красителей. Так, в работе [10] приводятся сведения, что с ростом количества наночастиц золота на поверхности кремнезема интенсивность спектра поглощения родамина 6Ж (Р6Ж) увеличивается более чем в два раза. В этой связи представляет интерес исследование закономерности ППР в адсорбированных наночастицах серебра на фрактальной поверхности кремнезема (силохрома). Пористые среды и материалы имеют широкое применение в разных областях науки и технике и поэтому



интенсивно изучаются с целью создания, например, сенсорных наноматериалов на основе нанопористых кремнезёмов [11].

В настоящей работе был исследован перенос электронной энергии ППР на электронные состояния адсорбатов молекул Р6Ж на серебряных пленках с различной шероховатостью и в присутствии гидрозоля наночастиц серебра, полученного по оригинальной методике [12; 13], на поверхности кремнезема (силохром)

Для выделения наночастиц металлов в водных растворах широко используются методы химического восстановления. Методика получения гидрозоля наночастиц серебра подробно описана в работе [12].

Спектры поглощения гидрозолей серебра регистрировали на спектрофотометре СФ-2000, используя кюветы толщиной 10 мм; в канал сравнения помещали кювету с дистиллированной водой. Методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) были определены средние размеры и коэффициенты диффузии полученных наночастиц [14].

Спектры флуоресценции объектов исследовали на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама». Образцы располагали так, что световой поток был направлен к нормали поверхности под углом 45°. Устройство позволяло менять угол возбуждения флуоресценции. Возбуждение осуществлялось неполяризованным излучением ксеноновой лампы высокого давления монохроматора спектрофлуориметра. Программное обеспечение прибора «Panorama Pro» позволяло строить спектры с нормированием в программе «Эксел».

В работе использовали кремнезём – силохром С-80 с удельной площадью поверхности 80 м²/г, диаметром пор 40 нм, размером фракций 0,2–0,35 мм. В качестве люминесцентного зонда на силохроме применяли краситель Р6Ж. Адсорбцию серебра из гидрозоля на поверхность силикагеля осуществляли при 20 °С в течение 24 ч. Затем силохром окрашивали в водном растворе Р6Ж с концентрацией 1 · 10⁻⁵ М. Образцы сушили в печи при температуре 60 °С в течение 30 мин.

Серебряные пленки готовили по методике, подробно описанной в работе [15], электрохимически восстанавливая серебро на медной поверхности из селендистороданистого электролита. Шероховатость одной части матовой поверхности серебра (толщина пленки серебра 5 мк), полученного электрохимическим восстановлением, изменяли путем анодного растворения на слой толщиной 0,18 и 0,25 мкм. На поверхность серебра наносили водный раствор Р6Ж с поливиниловым спиртом (ПВС). Образцы высушивали при 60 °С в течение суток. В образовавшемся слое полимерной пленки ПВС толщиной примерно 25 мкм концентрация родамина 6Ж составляла 1,5 · 10⁻³ М.

Поверхностные, или оптические, плазмоны ($\lambda > 400$ нм) возникают в металле на границе «металл – диэлектрик», и волновой вектор k_s электрического поля в плоскости поверхности удовлетворяет дисперсионному соотношению

$$k_s = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (1)$$

где $\kappa_0 = \omega/c$, c – скорость света в вакууме, ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости сред, причем различных знаков [4]. Среда 1 – диэлектрик, в который проникает электромагнитное поле и быстро затухает [16; 17]. В научной литературе хорошо изучены эффекты усиления гигантского комбинационного рассеяния молекул, адсорбированных на пористых поверхностях серебряных пленок [18], в результате резонансного переноса электромагнитной энергии (1) на электронные состояния молекулы. В случае наличия наночастиц серебра в окружении люминесцирующей молекулы необходимо установить резонансное совпадение полос поглощения поверхностных плазмонов и люминесцирующей молекулы. В первой серии экспериментов были изучены спектры плазморезонансного поглощения гидрозоля серебра при $\text{pH} = 7,0$, спектр после двукратного разбавления представлен на рисунке 1. На спектре, зарегистрированном через 1 ч после синтеза, имеется интенсивный пик плазмонного поглощения наночастиц серебра на $\lambda = 425$ нм с оптической плотностью 1,94. В процессе старения в течение 14 сут происходит незначительное изменение свойств гидрозоля: уменьшение оптической плотности до 1,85 вследствие некоторого оседания частиц и смещение пика плазмонного резонанса в область больших длин волн, который соответствовал 432 нм. Как известно, положение максимума плазмонного резонанса зависит от размера частиц. Следует отметить, что спектр поглощения ППР синтезированного золь-геля серебра совпадает с одним из типов коллоидных кристаллов, состоящих из плазмонно-резонансных наночастиц серебра, изученных в работе [19].

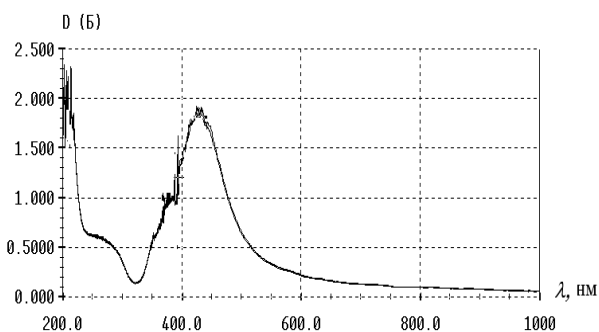


Рис. 1. Спектр плазморезонансного поглощения гидрозоля серебра при старении 14 сут после двукратного разбавления, $\text{pH}=7,0$

Характеристики синтезированного гидрозоля были изучены на установке ФКС ($\lambda = 632$ нм) и приведены в таблице. Данные подтверждают, что с увеличением размеров наночастиц серебра уменьшается коэффициент диффузии наночастиц и одновременно происходит смещение пика плазмонного резонанса в длинноволновую область, что соответствует литературным данным. Устойчивость синтезированного золя обеспечивается цитрат-ионами, адсорбированными на поверхности частиц серебра, которые в результате оказываются заряженными отрицательно.



Характеристики гидрозоля серебра

Длительность старения золя, ч	Радиус наночастиц серебра, нм	Коэффициент диффузии наночастиц серебра, см ² /с	Оптическая плотность гидрозоля	Максимум плазмонного резонанса (длина волны), нм
1	32,04	$1,033 \cdot 10^{-7}$	1,94	425
2	32,69	$1,012 \cdot 10^{-7}$	1,92	425,9
3	32,9	$1,001 \cdot 10^{-7}$	1,90	430
24	35,4	$0,934 \cdot 10^{-7}$	1,91	434
14 сут	34,2	$0,9570 \cdot 10^{-7}$	1,85	433

Спектр поглощения раствора, полученный после частичной адсорбции частиц в течение 24 ч на поверхности силохрома С-80, представлен на рисунке 2. На нем видно, что на спектральной кривой поглощения имеются два максимума – при $\lambda = 265$ и $\lambda = 430$ нм. Возникновение полосы поглощения в области $\lambda = 265$ нм, возможно, обусловлено присутствием малоатомных серебряных кластеров размерами меньше 1 нм [20], поэтому плазмонная полоса поглощения сдвигается в УФ-область спектра [4]. Действительно, в результате адсорбции больших кристаллов происходит относительное увеличение количества малоразмерных кристаллов, состоящих из плазмонно-резонансных наночастиц серебра, которые остаются в растворе. При этом появляется новый максимум резонансного поглощения на фоне уменьшения основного поглощения на $\lambda = 430$ нм вследствие увеличения дисперсности адсорбированных кристаллов. Необходимы дальнейшие исследования для подтверждения этого результата.

55

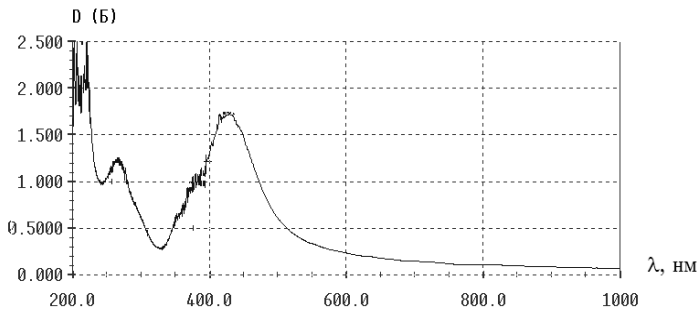


Рис. 2. Спектр плазморезонансного поглощения гидрозоля серебра при рН = 7,0 после адсорбции наночастиц серебра на силохроме С-80 в течение 24 ч

Таким образом, устойчивый коллоидный водный раствор наночастиц серебра позволяет наблюдать их плазмонный резонанс, т.е. возникновение специфических полос поглощения раствора в видимой области спектра, обусловленных наличием наночастиц серебра (кластеров). Во второй серии экспериментов были изучены люминесцентные свойства адсорбатов молекул Р6Ж на силохроме в присутствии наночастиц серебра.



На рисунке 3 представлены спектры флуоресценции родамина 6Ж на силихроме С-80 с адсорбированными наночастицами серебра при различных длинах волн возбуждения (кривые 1, 3, 5, 7) и без наночастиц серебра (кривые 2, 4, 6, 8). Можно сделать вывод, что в присутствии наночастиц серебра происходит усиление интенсивности флуоресценции молекул Р6Ж как при возбуждении в УФ-области спектра, так и в видимой области. Причем наибольшее усиление происходит на длинах волн 337 и 450 нм (рис. 4), на которых существует плазмонное поглощение наночастиц серебра. Следовательно, изменение вероятностей излучательных электронных переходов в молекулах Р6Ж происходит в результате переноса энергии с поверхностной электромагнитной волны, распространяющейся в серебряных частицах, на электронные состояния молекул красителя.

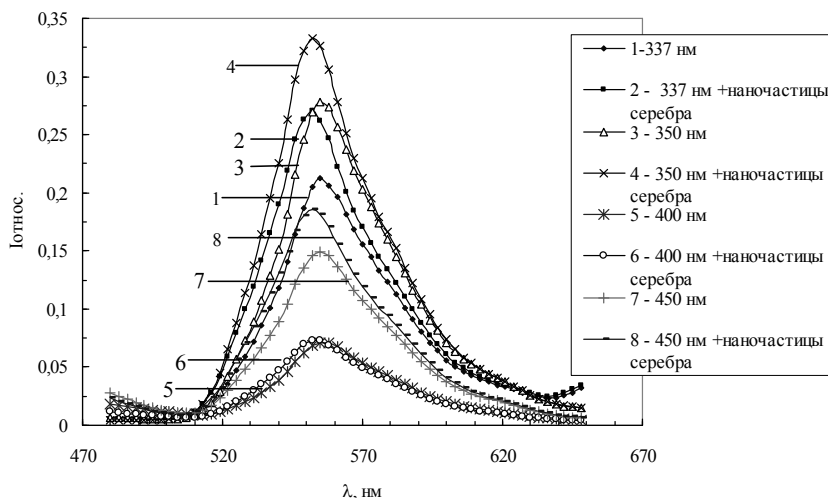


Рис. 3. Спектры флуоресценции молекул родамина 6Ж на силихроме С-80 при различных длинах волн возбуждения: четные номера соответствуют поверхности силихрома с частицами серебра, нечетные – без частиц серебра

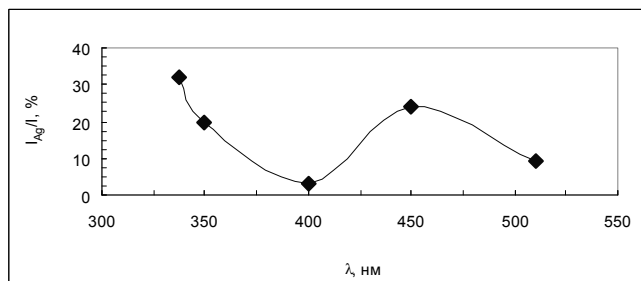


Рис. 4. Изменение интенсивности флуоресценции молекул родамина 6Ж на силихроме С-80 в результате адсорбции наночастиц серебра в зависимости от длины волны возбуждения



В третьей серии экспериментов была исследована флуоресценция молекул Р6Ж в пленке ПВС, осажденной на шероховатую поверхность серебряной пленки. Спектры, представленные на рисунке 5, свидетельствуют о том, что интенсивность флуоресценции зависит от шероховатости и пористости серебряных пленок, повышающихся вследствие анодного растворения поверхности матового серебра, что приводит к ослаблению флуоресценции молекул родамина 6Ж в пленке ПВС. Это обусловлено увеличением расстояния от электромагнитной волны ППР и уменьшением вероятности ферстеровского переноса энергии [4]. Вышесказанное иллюстрируется на рисунках 5 и 6. Причем максимум влияния на флуоресценцию молекул родамина 6Ж в ПВС приходится на длину волны возбуждения 400 нм, при которой наблюдается максимум плазмонного резонанса.

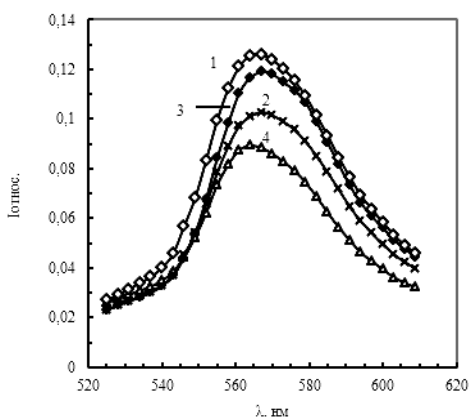


Рис. 5. Спектры флуоресценции молекул Р6Ж ($C = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) в пленке ПВС ($d \sim 25 \text{ мкм}$):

спектры 1 и 2 – для ПВС без наночастиц серебра; 3 и 4 – для ПВС с наночастицами серебра; 1 и 3 – серебро матовое; 2 и 4 – серебро шероховатое (анодное растворение 0,25 и 0,18 мкм); длина волны возбуждения – 400 нм

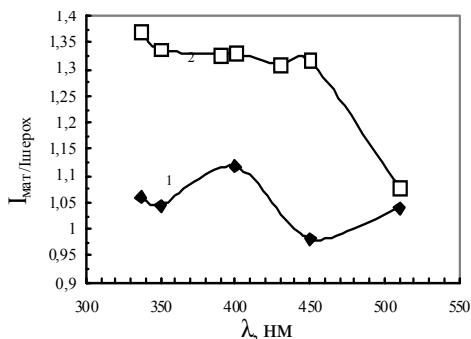


Рис. 6. Отношение интенсивностей флуоресценции молекул Р6Ж ($C = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) в пленке ПВС ($d \sim 25 \text{ мкм}$) на матовой серебряной пленке к интенсивности на шероховатой (после анодного растворения) серебряной пленке:

1 – ПВС без серебра, анодное растворение 0,25 мкм; 2 – ПВС с наночастицами серебра, анодное растворение 0,18 мкм



Таким образом, синтезированный коллоидный раствор наночастиц серебра в воде, обладающий устойчивостью, позволяет наблюдать плазмонный резонанс в коллоидных кристаллах, состоящих из плазмонно-резонансных наночастиц серебра, имеющих специфические полосы поглощения при длинах 265 и 430 нм. Обнаружено, что при совместной сорбции такого раствора на поверхности силохрома с молекулами Р6Ж можно наблюдать плазмонный перенос энергии на электронные состояния адсорбатов молекул Р6Ж, проявляющийся в усилении флуоресценции данных молекул. Также показано, что аналогичный эффект переноса энергии плазмонного возбуждения наблюдается и в усилении флуоресценции молекул Р6Ж в диэлектрической пленке ПВХ при возбуждении ППР длиной волны 400 нм.

Список литературы

1. Cao Y. C., Jin R., Mirkin C. A. Nanoparticles with raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection // *Science*. 2002. № 297. P. 1536.
2. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M. The chemistry and properties of nanocrystals of different shape // *Chem. Rev.* 2005. № 105. P. 1025.
3. Rosi N., Mirkin C. Nanostructures in Biodiagnostics // *Chem. Rev.* 2005. № 105. P. 1547.
4. Климов В. В. Наноплазмоника. М., 2010. С. 480.
5. *Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения* / ред. Е. Е. Демидова. М., 2009.
6. Jin R., Cao Y., Hao E., Metraux G. *et al.* Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation // *Nature*. 2003. № 425. P. 487.
7. Sun X., Dong S., Wang E. High-yield synthesis of large single-crystalline gold nanoplates through a polyamine process // *Langmuir*. 2005. № 21. P. 4710.
8. Bakshi M. S., Possmayer F., Petersen N. O. Aqueous-phase room-temperature synthesis of gold nanoribbons: soft template effect of a gemini surfactant // *Phys J. Chem.* 2008. № 112. P. 8259.
9. Vigneshwaran N., Ashtaputre N., Varadarajan P. *et al.* Biological synthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus flavus* // *Mater. Lett.* 2007. № 61. P. 1413.
10. Муха Ю. П., Еременко А. М., Смирнова Н. П. *и др.* Усиление поглощения и флуоресценции молекул родамина 6Ж вблизи наночастиц золота в матрице SiO₂ // *Химия, физика и технология поверхности*. 2011. № 2(3). С. 284–288.
11. Durr M., Obermaier M., Yasuda A., Nelles G. Adsorption-desorption-limited diffusion of porphyrin molecules in nano-porous TiO₂ networks // *Chem. Phys. Lett.* 2009. Vol. 467, №4. P. 358–360.
12. Брюханов В. В., Тихомирова Н. С., Горлов Р. В., Слежкин В. А. Взаимодействие поверхностных плазмонов наночастиц серебра на силохроме с электронно-возбужденными адсорбатами молекул родамина 6Ж // *Известия КГТУ*. 2011. № 23. С. 11–17.
13. Сальседо К. А., Цветков В. В., Ягодовский В. Д. Адсорбция из растворов на поверхности частиц серебра // *Журнал физической химии*. 1989. Т. 63, № 12. С. 3295–3299.



14. Мыслицкая Н.А., Хитрин А.В., Иванов А.М. и др. Динамика коллоидных наночастиц серебра в испаряющейся капле воды // Известия вузов. Физика. 2011. Т. 54, №11. С. 95–99.

15. Слежкин В.А., Горлов Р.В. Плазмонный резонанс в сплошных серебряных электрохимических и химических пленках и его проявление в спектрах флуоресценции молекул родамина 6Ж в тонких пленках поливинилового спирта // Известия КГТУ. 2011. №20. С. 115–122.

16. Герман А.Е., Гачко Г.А. Зависимость усиления ГКР и флуоресценции от расстояния между адсорбируемой молекулой и металлической поверхностью // ЖПС. 2001. Т. 68, №6. С. 757–760.

17. Vaffou G. et al. Molecular quenching and relaxation in a plasmonic tunable system // Nphys. Rev B77. 2008. 77, №12. P. 121101-1-10.

18. Емельянов В.И., Коротеев Н.И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния молекулами, адсорбированными на металле // УФН. 1981. Т. 135, №2. С. 345–361.

19. Карпов С.Е., Исаев И.Л., Герасимов В.С., Грачев А.С. Влияние дефектов плазмонно-резонансных коллоидных кристаллов на их спектры экстинкции // Опт. и спектр. 2010. Т. 109, №3. С. 413–419.

20. 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.

Об авторах

Валерий Вениаминович Брюханов — д-р физ.-мат. наук, проф., Балтийский федеральный университет им. И. Канга, Калининград.

E-mail: bryukhanov_v.v@mail.ru

Василий Анатольевич Слежкин — канд. хим. наук, Калининградский государственный технический университет.

E-mail: vslezhkin@mail.ru

Роман Владимирович Горлов — асп., Калининградский государственный технический университет.

E-mail: r_gorlov_1986@mail.ru

Надежда Степановна Тихомирова — асп., Калининградский государственный технический университет.

E-mail: bellaktriss@mail.ru

About authors

Valery Bryukhanov — Dr, professor, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: bryukhanov_v.v@mail.ru

Vasily Slezhkin — PhD, associate professor, Kaliningrad State Technical University.

E-mail: vslezhkin@mail.ru

Roman Gorlov — PhD student, Kaliningrad State Technical University.

E-mail: r_gorlov_1986@mail.ru

Nadezhda Tikhomirova — PhD student, Kaliningrad State Technical University.

E-mail: bellaktriss@mail.ru