

УДК 535.371, 535.621, 621.373, 544.032

А.К. Зейниденов^{1*}, А.К. Аймуханов¹, Н.Х. Ибраев¹, С.Е. Кудайбергенов²

¹Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Республика Казахстан, г. Караганда

²Институт полимерных материалов и технологий, Республика Казахстан, г. Алматы

*E-mail: asyl-zeinidenov@mail.ru

Исследование генерационных характеристик родамина бж в растворах полимер-протектированных наночастиц серебра

В работе исследованы генерационные характеристики красителя родамина бж в присутствии полимер-протектированных наночастиц серебра. Синтез полимер-протектированных наночастиц серебра осуществлялся в водно-спиртовом растворе. В качестве стабилизатора и восстановителя использовался гидрофильный полимер поли-N-винилпирролидон. Размер наночастиц серебра составлял 40–50 нм. Генерационные характеристики были изучены при возбуждении образцов второй гармоникой Nd:YAG лазера $\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс в поперечном варианте. Установлено что при плотности мощности источника накачки 10 МВт/см^2 наблюдается спектр генерации лазерного излучения красителя родамин бж в растворе ПВП на длине волне равной $\lambda_{ген} = 566$ нм. При добавлении в раствор красителя полимер-протектированных наночастиц серебра наблюдается рост интенсивности излучения и сужение линии генерации. Кроме того, присутствие полимер-протектированных наночастиц серебра приводит к понижению порога уровня генерации.

Ключевые слова: полимер-протектированные наночастицы серебра, генерационные характеристики, вынужденное излучение красителя, пороговый уровень генерации.

A.K. Zeinidenov, A.K. Aimukhanov, N.Kh. Ibrayev, S.E. Kudaibergenov

The study of lasing properties of rhodamine 6g in solutions of polymer-coated silver nanoparticles

We studied the lasing characteristics of Rhodamine 6G in the presence of polymer-coated silver nanoparticles. Synthesis of the polymer-coated silver nanoparticles was carried out in a aqueous alcohol solution. As the stabilizer and reducing agent the hydrophilic polymer poly-N-vinylpyrrolidone (PVP, Sigma-Aldrich) was used. The size of silver nanoparticles is equal to 40-50 nm. Stimulated emission of Rhodamine 6G molecules in aqueous alcohol solution of PVP with a concentration of dye equal to 10^{-3} mol/l was obtained in the long-wavelength fluorescence band upon photoexcitation with second harmonic of Nd:YAG laser $\lambda_{ген} = 532$ nm, $E_{имп} = 90$ mJ, $\tau = 10$ ns in the transversely form. Ascertained that the power density of the pump source 10 MW/cm^2 observed lasing spectrum of the dye Rhodamine 6G in solution of PVP at a wavelength equal to $\lambda_{ген} = 566$ nm. When added to a solution of the dye-polymer-coated silver nanoparticles observed increase in intensity and a narrowing of the laser line. Furthermore, the presence of polymer-coated silver nanoparticles lowers the threshold level of generation.

Keywords: polymer-coated silver nanoparticles, lasing characteristics, stimulated emission of the dye, threshold lasing.

А.Қ. Зейниденов, А.Қ. Аймуханов, Н.Х. Ибраев, С.Е. Кудайбергенов

Полимер-протектирленген күміс нанобөлшектерінің ерітіндісінде родамин бж бояғышының генерациялық сипаттамаларын зерттеу

Жұмыста родамин бж бояғышының құрамында полимер-протектирленген күміс нанобөлшектері болған кездегі бояғыштың генерациялық сипаттамалары зерттелді. Полимер-протектирленген күміс нанобөлшектерінің синтезі су – спирт ерітіндісінде жасалды. Стабилизатор және қалпына келтіруші ретінде гидрофильді полимер поли-N-винилпирролидон қолданылды. Күміс нанобөлшектерінің өлшемі 40-50 нм құрады. Генерациялық сипаттамалар үлгілерді Nd:YAG лазерінде $\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс көлденең нұсқада екінші гармоникамен қоздыру кезінде зерттелді. Толтыру көзі қуатының тығыздығы 10 МВт/см^2 болған кезде родамин бж бояғышының ПВП ерітіндісіндегі лазерлік сәулелендіруі $\lambda_{ген} = 566$ нм толқын ұзындыққа тең генерация спектрі байқалды. Бояғыш ерітіндісіне

полимер – протектирленген күміс нанобөлшектерін қосқан кезде сәуле шығарудың интенсивтілігі өсуі және генерация сызықтарының сығылуы байқалады. Сонымен қатар ерітіндіде полимер-протектирленген күміс нанобөлшектерінің болуы генерация деңгейі табалдырығының төмендеуіне әкеледі.

Түйін сөздер: полимер-протектирленген күміс нанобөлшектері, генерациялық сипаттамалар, бояғыштың еріксіз сәуле шығаруы, генерацияның табалдырық деңгейі.

Введение

Изучение фотофизических процессов проходящих вблизи поверхности благородных металлов является одной из актуальных задач современной оптической спектроскопии и люминесценции. Интерес к этим процессам обусловлен тем, что при помещении в ближнее поле плазмонных наночастиц наблюдается ряд изменений в спектрах поглощения и флуоресценции органических красителей [1].

Изучение флуоресцентных свойств органических красителей вблизи поверхности наночастиц металлов проводилось в работах [2, 3, 4]. При помещении органических красителей вблизи наночастиц металлов могут одновременно реализоваться несколько эффектов: увеличение интенсивности флуоресценции за счет появления сильных локальных полей вследствие плазмонного резонанса в металле, приводящих к более эффективному возбуждению флуорофора; сокращение время жизни возбужденного состояния вследствие безызлучательного переноса энергии на металл, и, следовательно, тушение флуоресценции; изменение времени жизни возбужденного состояния вследствие изменения плотности фотонных состояний на частоте испускания. Этот эффект может приводить как к уменьшению, так и к увеличению интенсивности флуоресценции.

Изучение свойств металлических наноструктур с плазмонным эффектом представляет большой интерес как для фундаментальной науки, так и для прикладных областей с перспективой их применения в нанoeлектронике, для создания сенсоров и других устройств. В работе [5] рассматриваются варианты создания нанолазеров на основе плазмонных наночастиц металлов. Однако экспериментальные исследования пока не подтвердили данную гипотезу. Тем не менее, уже было обнаружено существенное увеличение флуоресценции [6], которое может быть связано не с ускорением скорости спонтанных распадов вблизи наночастиц металлов, а с увеличением оптических локальных полей и

ускорением накачки [7].

В настоящей работе представлены результаты исследования генерационных характеристик родамина 6Ж в растворах полимер-протектированных наночастиц серебра.

Экспериментальная часть

Коллоидные растворы полимер-протектированных наночастиц серебра были синтезированы в водно-спиртовом растворе, в качестве стабилизатора и восстановителя использовался гидрофильный полимер поли-N-винилпирролидон (ПВП, Sigma-Aldrich). Для этого предварительно приготовленный полимер ПВП ($M = 40000$) набухали в водном растворе, после смешивали водный раствор нитрата серебра и этиловый спирт. Полученную реакционную смесь кипятили в течение 2 часов на водяной бане с обратным холодильником. 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.

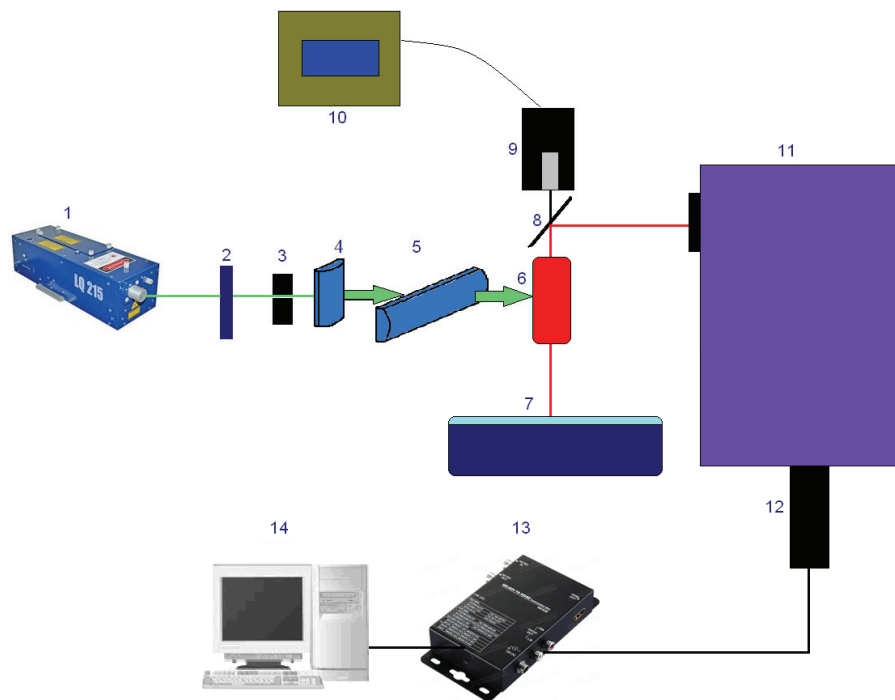
Регистрация спектров поглощения исследуемых образцов осуществлялось на спектрометре Solar CM2203. Спектры поглощения были измерены при комнатной температуре с использованием кварцевой кюветы толщиной 1 мм.

Для анализа размеров частиц в коллоидных растворах привлекался метод динамического рассеяния света с использованием анализатора размера субмикронных частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern). Данный метод позволяет найти функцию распределения исследуемых частиц по размерам в результате сканирования диаграммы рассеяния излучения лазера, зондирующего коллоидный раствор.

Измерения спектральных и энергетических характеристик лазерного излучения родамина 6Ж в растворах полимер-протектированных наночастиц серебра проводились на установке, блок-схема которой приведена на рисунке 1.

Генерационные характеристики были изучены при возбуждении образцов второй гармоникой Nd:YAG лазера (1) (SOLAR LQ 215, $\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс) в поперечном варианте. Резонатор был образован между

глухим зеркалом (7) и передней гранью самой кюветы (6), излучение накачки пройдя диафрагму (2) с помощью цилиндрических линз (4,5) фокусировалось на боковую грань кюветы в полоску площадью $0,07\text{см}^2$.



1 – лазер LQ 215; 2 – нейтральные фильтры; 3 – диафрагма; 4, 5 – цилиндрические линзы; 6 – исследуемый образец; 7 – глухое зеркало; 8 – поворотное зеркало; 9 – измерительная головка ИКТ-1Н; 10 – блок измерения энергии излучения; 11 – монохроматор МДР-23; 12 – фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79; 13 – аналогово-цифровой преобразователь; 14 – компьютер

Рисунок 1 – Схема установки для исследования генерационных характеристик молекулярных систем

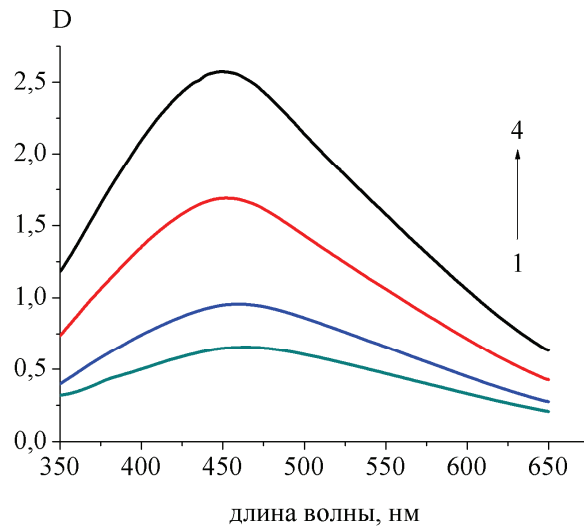
Плотность мощности накачки варьировалась с помощью нейтральных фильтров (2) и составляла $0,1-60$ МВт/см². Спектры генерации были измерены автоматизированном спектрофлуориметре, собранном на базе монохроматора МДР-23 (11) и фотоэлектронного умножителя (12) с выводом информации на компьютер (13,14), энергетические характеристики определяли измерителями энергии ИКТ-1Н (9,10). Относительная погрешность определения энергетических характеристик составляет 1,5%, спектральных 3%, соответственно.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 показаны спектры поглощения полимер-протектированных наночастиц серебра в водно-спиртовом растворе, полу-

ченные при разных концентрациях. Образование наночастиц серебра приводит к появлению полосы поглощения на длине волне равной $\lambda=448$ нм, расположение спектра соответствует резонансному поглощению плазмонов. В таблице 1 приведены характеристики спектров поглощения полимер-протектированных наночастиц серебра в водно-спиртовом растворе.

Результаты измерения полимер-протектированных наночастиц серебра (при $T=25$ °С) методом динамического рассеяния света в образце представлены на рисунке 3. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что средний размер частиц серебра составил 48 нм. Представленные данные свидетельствуют о том, что разброс полученных значений по дисперсности частиц серебра минимальный и находится в пределах от 5 нм до 10 нм.



1- $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2- $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3- $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 4- $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рисунок 2 – Спектры поглощения полимер-протектированных наночастиц серебра в водно-спиртовом растворе

Таблица 1 – Характеристики спектров поглощения полимер-протектированных наночастиц серебра в водно-спиртовом растворе

Образец	C_{Ag} , моль/л	D_{max} , $\lambda=448$ нм	λ_{max}^{noz} , нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{noz}$, нм
1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,6	448	247
2	$8 \cdot 10^{-3}$	1,6	448	232
3	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,9	448	222
4	$3 \cdot 10^{-2}$	0,6	448	221

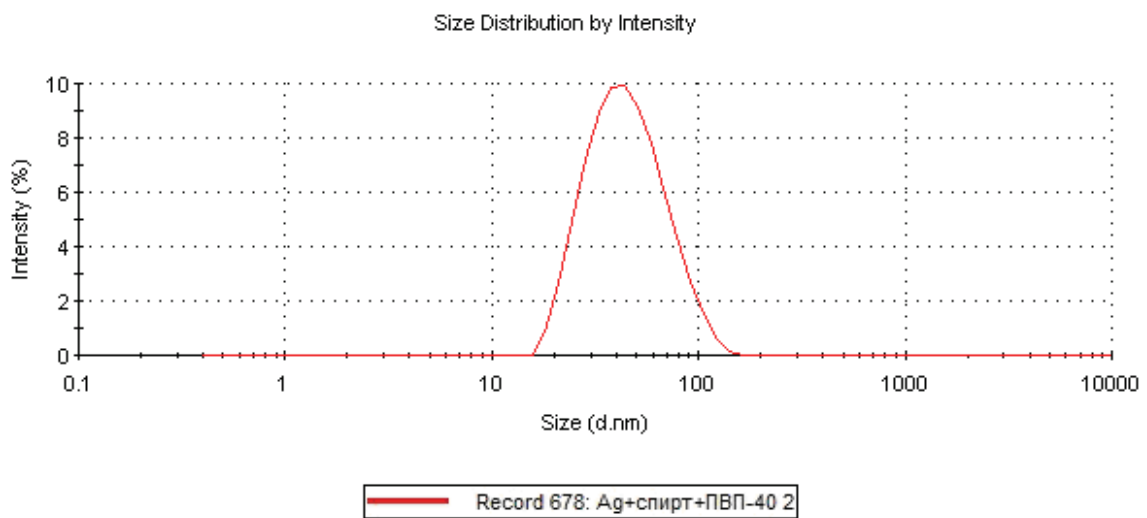


Рисунок 3 – Распределение размеров полимер-протектированных наночастиц серебра

На рисунке 4 показаны спектры поглощения и флуоресценции молекул родамина 6Ж в растворе ПВП. Из рисунка видно, что полоса поглощения красителя имеет максимум на длине волне $\lambda_{\text{макс}}=530$ нм. Фотовозбуждение

флуоресценции красителя осуществлялось на крае полосы поглощения люминофора на длине волне равной $\lambda=510$ нм. Спектр флуоресценции имеет максимум на длине волне $\lambda=562$ нм.

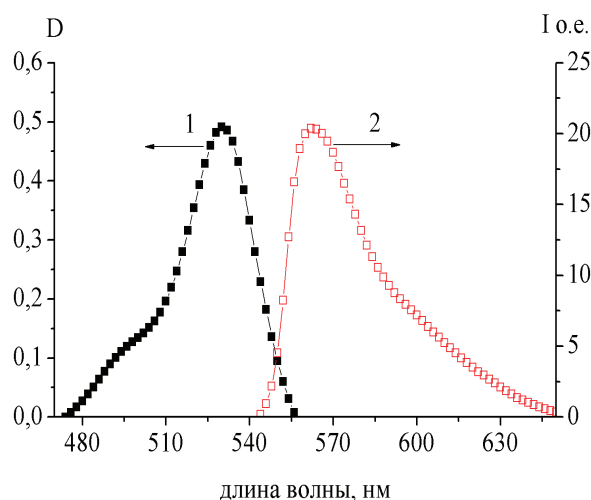
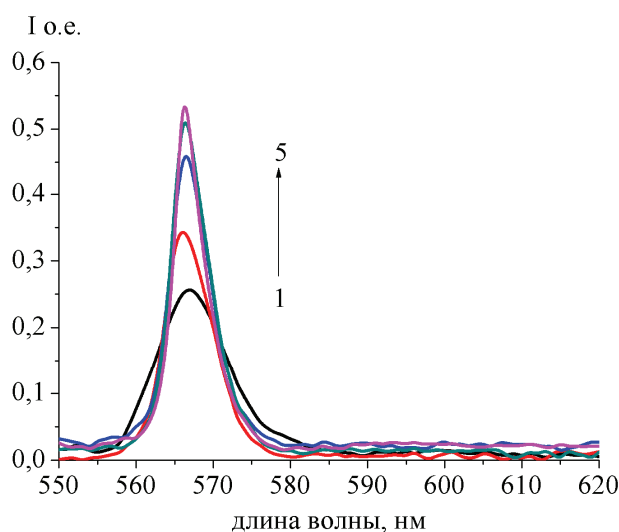


Рисунок 4 – Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) родамина 6Ж в растворе ПВП

Генерация вынужденного излучения молекул красителя в растворе ПВП получена в длинноволновой полосе флуоресценции (рисунок 5). Как видно из рисунка 5, при плотности мощности источника накачки 10 МВт/см^2 мы наблюдаем спектр генерации лазерного излучения красителя в растворе ПВП на длине волне равной $\lambda_{\text{ген}} = 566$ нм. При этом незначительное длинноволновое смещение полосы генерации обусловлено эффектом реабсорбции самим красителем, которая приводит к выполнению условий возникновения вынужденного излучения

именно в этой спектральной области [8].

При добавлении в раствор красителя полимер-протектированных наночастиц серебра наблюдается рост интенсивности излучения и сужение линии генерации. Кроме того, увеличение концентрации полимер-протектированных наночастиц серебра приводит к понижению порогового уровня плотности мощности накачки. Сужение полосы излучения с ростом концентрации полимер-протектированных наночастиц серебра свидетельствует о понижении порога генерации.



1-0, 2- $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3- $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
4- $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 5- $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рисунок 5 – Зависимость спектра генерации родамина 6Ж ($C=10^{-3}$ моль/л) от концентрации наночастиц серебра при постоянной плотности мощности накачки ($P=10 \text{ МВт/см}^2$)

Из полученных в ходе эксперимента спектров свечения были построены зависимости полуширины линии генерации родамина 6Ж от концентрации полимер-протектированных наночастиц серебра (рис. 6).

Наблюдаемое уменьшение полуширины линии генерации с возрастанием концентрации полимер-протектированных наночастиц серебра свидетельствует о понижении порога возникновения спектров генерации.

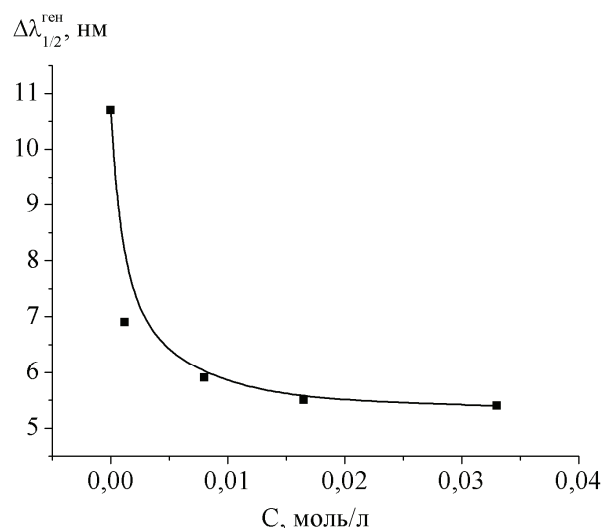


Рисунок 6 – Зависимость полуширины линии генерации родамина 6Ж от концентрации полимер-протектированных наночастиц серебра ($P=10 \text{ МВт/см}^2$)

На рисунке 7 представлены полученные зависимости интенсивности излучения от энергии накачки для чистого раствора родамина 6Ж (кривая 1) и раствора, содержащего полимер-протектированные наночастицы серебра (кривая 2). Пороговый уровень генерации родамина 6Ж в растворах полимер-протектированных наночастиц серебра при возбуждении $\lambda_{ген} = 532 \text{ нм}$ составляет в среднем значения $2,5 \text{ МВт/см}^2$. Обращает на себя внимание, что порог возникновения генерации

в растворах с наночастицами серебра ($2,5 \text{ МВт/см}^2$) существенно меньше, чем порог генерации в чистом растворе красителя родамина 6Ж (10 МВт/см^2). Значения порога генерации определялись по резкому изменению скорости роста интенсивности свечения растворов.

В таблице 2 приведены зависимости генерационных характеристик родамина 6Ж от концентрации полимер-протектированных наночастиц серебра.

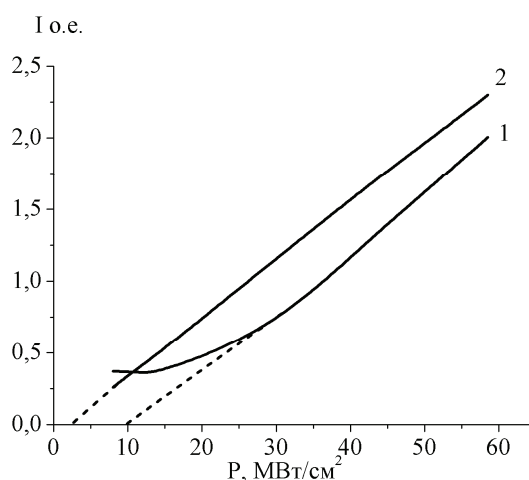


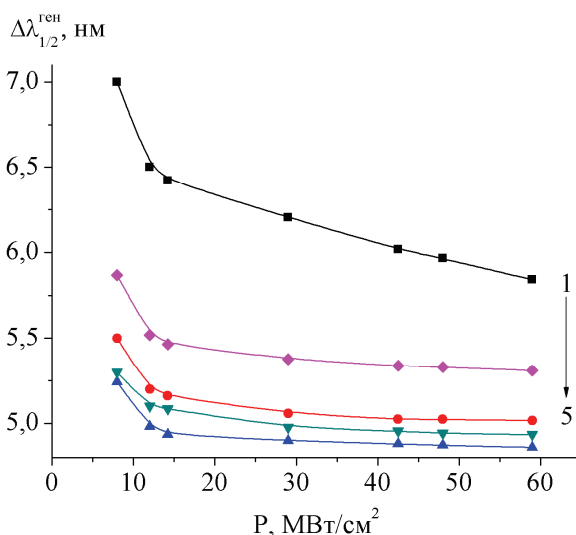
Рисунок 7 – Зависимость интенсивности излучения от энергии накачки для родамина 6Ж в растворе ПВП (1) и родамина 6Ж с наночастиц серебра (2) ($C = 3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$) в растворе ПВП

Таблица 2 – Зависимость генерационных характеристик родамина бж от концентрации полимер-протектированных наночастиц серебра

Образец	C_{Ag} , моль/л	$I_{ген}$, о.е., $\lambda=560$ нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{ген}$, нм	Порог генерации МВт/см ²
1	0	0,25	10,7	10
2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,35	6,9	8,2
3	$8 \cdot 10^{-3}$	0,46	5,9	5,6
4	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,52	5,5	3,4
5	$3 \cdot 10^{-2}$	0,57	4,2	2,5

На рисунке 8 показана зависимость полуширины линии генерации родамина бж от плотности мощности накачки при разных концентрациях наночастиц серебра в растворе

ПВП. Исследования показали, что зависимость полуширины линии генерации от плотности мощности источника накачки зависит от концентрации наночастиц серебра.



1-0, 2- $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3- $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 4- $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 5- $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рисунок 8 – Зависимость полуширины линии генерации Родамина бж ($C=10^{-3}$ моль/л, $\lambda_{воз}=532$ нм) от плотности мощности накачки при разных концентрациях наночастиц серебра в растворе ПВП

Наибольшее изменение претерпевает раствор родамина бж в ПВП, не содержащий наночастиц серебра $\Delta\lambda_{1/2}^{ген} = 5,8$ нм. При добавлении возрастающей концентрации наночастиц серебра эта зависимость уменьшается до предельного значения $\Delta\lambda_{1/2}^{ген} = 4,5$ нм (рисунок 8). Уменьшение полуширины линии генерации при максимальной плотности мощности источника накачки с возрастанием концентрации полимер-протектированных наночастиц серебра свидетельствует о понижении порога возникновения генерации до предельного значения $P_{порог}=2,5$ МВт/см².

Закключение

Таким образом, проведенные исследование

показали, что средний размер синтезированных полимер-протектированных наночастиц серебра составляет 48 нм. Генерация вынужденного излучения молекул красителя родамин бж в растворе ПВП получена в длинноволновой полосе флуоресценции. Определен порог генерации по резкому изменению скорости роста интенсивности свечения растворов. Установлено, что порог возникновения генерации в растворах с наночастицами серебра (2,5 МВт/см²) существенно меньше, чем порог генерации в чистом растворе красителя (10 МВт/см²). Пороговый уровень генерации родамина бж в растворах полимер-протектированных наночастиц серебра при возбуждении $\lambda_{ген}=532$ нм составляет в среднем значения 2,5 МВт/см².

References

- 1 Maier S.A. Plasmonics: Fundamentals and Applications; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2007.
- 2 Annealed Silver–Island Films for Applications in Metal–Enhanced Fluorescence: Interpretation in Terms of Radiating Plasmons / K. Aslan [et al.] // *J. of Fluorescence*. – 2005. – Vol. 15, № 5. – P. 643–654.
- 3 Garoff S. et al. Electrodynamics at rough metal surfaces: photochemistry and luminescence of adsorbates near metal – island films // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 81, № 11. – P.51895200.
- 4 Calander N. Surface plasmon–coupled emission and Fabry–Perot resonance in the sample layer: a theoretical approach // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109, № 29. – P. 13957–13963.
- 5 Protsenko I.E., Uskov A.V., Zaimidoroga O.A., Samoilov V.N., O'Reilly E.P., 2005, Dipole nanolaser, *Phys. Rev. A*, 71, 063812.
- 6 Noginov M.A., Zhu G., Drachev V.P., Shalaev V.M., 2007, Surface plasmon and gain media in Nanophotonics with Surface Plasmons, V.M. Shalaev and S.Kawata (Editors), 143-169.
- 7 Klimov V.V. Nanoplasmonics. – М.: Fizmatlit. 2009. – 480 p.
- 8 Drexhage K.H., Hansch T.W. et. al. Лазеры на красителях / под ред. Ф.П. Шефера. – М.: Мир, 1976. – 330 с.