

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Калининградский государственный технический университет»**

На правах рукописи

Цибульникова Анна Владимировна

**Плазмонное усиление фотопроцессов в молекулах люминофоров и
их комплексах под влиянием наночастиц серебра и золота в
полимерных пленках**

Специальность 01.04.05 – Оптика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
Доктор физ.-мат. наук,
профессор Брюханов В.В.

Калининград, 2015 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ НА ПРОЦЕССЫ ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНО- ФОРАХ И ИХ КОМПЛЕКСАХ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ.....	14
1.1 Усиление люминесценции молекул вблизи сферических нано- частиц металлов.....	19
1.2 Процессы передачи электронной энергии между молекулами при резонансном фотовозбуждении локальных поверхностных плазмонов в наночастицах металлов.....	29
1.3 Влияние локальной плазмонной энергии наночастиц на обменные процессы в молекулярных комплексах различной спиновой мультиплетности.....	36
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ.....	44
2.1 Получение гидрозолей серебра и золота. Исследование их спектральных характеристик.....	45
2.1.1 Получение наночастиц серебра и золота методом лазерной абляции в водных и спиртовых растворах.....	45
2.1.2 Получение наночастиц серебра методом химического восстановления из исходного раствора.....	46
2.1.3. Исследование размеров наночастиц металлов в водных и спиртовых растворах.....	47
2.2 Получение серебряных поверхностей методом электрохимического осаждения.....	50
2.3. Методика приготовления пленок красителей на основе поливи- нилового спирта и поливинилбутираля.....	52
2.4 Методика измерения спектров поглощения растворов коллоид- ных наночастиц и пленок красителей.....	53

2.5 Проведение люминесцентных и кинетических измерений пленок с молекулами красителей.....	55
2.6 Методика спектроскопии рамановского рассеяния серебряных пленок. Исследование поверхностей металлических пленок методом сканирующей зондовой микроскопии.....	58
2.7 Измерение функции диэлектрической проницаемости методом эллипсометрии.....	59
ГЛАВА 3. ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ФОТОПРОЦЕССОВ В МОЛЕКУЛАХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА.....	63
3.1 Плазмонный резонанс в электрохимически осажденных серебряных пленках и его проявление во флуоресценции и гигантском комбинационном рассеянии света молекулами родамина 6Ж в толстых пленках поливинилового спирта.....	63
3.2 Влияние пористости поверхности серебра и толщины пленок ПВС с родамином 6Ж на интенсивность гигантского комбинационного рассеяния.....	77
3.3 Плазмонное воздействие на энерго-кинетические процессы в молекулах родамина 6Ж в толстых пленках ПВС на пористых серебряных поверхностях при возбуждении s- и p-поляризованным светом	87
3.4 Плазмонное усиление и тушение флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей в полимерных пленках.....	105
3.5 Влияние наночастиц серебра на динамику синглет-синглетного переноса энергии люминофоров в пленках поливинилового спирта в донорно-акцепторной паре эозин-метиленовый голубой.....	115
3.6 Ускорение межмолекулярного диполь-дипольного переноса в донорно-акцепторной паре эозин-метиленовый голубой вблизи поляризованной наночастицы серебра.....	127
ГЛАВА 4. СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В СИСТЕМЕ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ РОДАМИН 6Ж - АКРИФЛАВИН В ПРИСУТСТВИИ	

НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА И ВНЕШНИХ ТЯЖЕЛЫХ АТОМОВ В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА.....	135
4.1 Синглет-триплет-триплетный перенос энергии в системе ор- гаинофоров Родамин 6Ж-акрифлавин. Моделирование процессов переноса и дезактивации возбужденных состояний молекул Р6Ж и акрифлавина.....	137
4.2 Влияние локальных поверхностных плазмонов на динамику синглет- триплетного переноса энергии в донорно-акцепторной паре Родамин 6Ж- акрифлавин.....	144
4.3 Влияние поверхностных плазмонов, генерируемых в абляцион- ных наночастицах золота, на процесс синглет-триплетного переноса энергии в паре Родамин 6Ж – акрифлавин.....	148
4.4 Влияние эффекта внешнего тяжелого атома на процесс дезакти- вации триплетных состояний акцептора в донорно-акцепторной паре Родамин 6Ж- акрифлавин в поливиниловом спирте.....	154
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОННЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ НА ПРОЦЕСС СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ АННИГИЛЯЦИИ МОЛЕКУЛ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА И ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ.....	159
5.1 Синглет-триплетная аннигиляция молекул синглетного кисло- рода ($^1\Delta_g$) и триплетных молекул эозина в пленках поливинилбутираля. Моделирование дезактивации энергии процесса синглет-триплетной аннигиляции.....	160
5.2 Влияние абляционных наночастиц золота на константу скорости дезактивации синглетного кислорода в пленках эозина. Исследование механизмов влияния поверхностных плазмонов на контактный комплекс	167
5.3 Анализ электронных механизмов синглет-триплетной аннигиля- ции кислорода и эозина с участием плазмонной энергии.....	172
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	177
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	180

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АКР	акрифлавин
АНЧ	абляционные наночастицы
АР	анодное растворение
БФ	быстрая флуоресценция
ВЗМО	верхняя занятая молекулярная орбиталь
ВТА	внешний тяжелый атом
ГКРС	гигантское комбинационное рассеяние света
ЗФ	замедленная флуоресценция
КВ	конфигурационное взаимодействие
КР	комбинационное рассеяние
КРС	комбинационное рассеяние света
ЛПП	локальные поверхностные плазмоны
МГ	метиленовый голубой
МО	молекулярная орбиталь
НЧ	наночастицы
ПВБ	поливинилбутираль
ПВС	поливиниловый спирт
ПММА	полиметилметакрилат
ПП	поверхностные плазмоны
СОВ	спин-орбитальное взаимодействие
СПЗ	состояния с переносом заряда
Э	эозин
Р6Ж	родамин бж

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований.

Современное развитие молекулярной спектроскопии непосредственно связано с проблемой управления фотофизическими и фотохимическими процессами в молекулярных системах нанометрового диапазона, причем самыми перспективными являются исследования в области нано- и молекулярной электроники, нанофотоники и наноплазмоники. При этом не ослабевает научный интерес к исследованию наноструктур благородных металлов с возможностью возбуждения в них поверхностных плазмонов-поляритонов, имеющих практическое применение.

Высокая локализация плазмонных полей на металлических наноструктурах (наночастицах (НЧ) различных форм и размеров, кластерах, нанопористых поверхностях) в виде локального поверхностного плазмонного резонанса притягивает пристальное внимание исследователей и практиков в связи с возможностью его использования в нанофотонике, применения в гибридных и полимерных фотовольтаических преобразователях, оптоэлектронных приборах и оптических сенсорах, при создании дипольных нанолазеров с наноантенной.

Важнейшим и актуальным направлением оптической нанофотоники является использование полимерных материалов в различных оптоэлектронных датчиках и биологических сенсорах. Например, в полимерных матрицах, содержащих НЧ Ag или Au, можно целенаправленно увеличивать эффективность переноса электронной энергии с участием молекулярных люминофоров, металлоорганических комплексов и кластеров, при этом изменяя не только оптические свойства полимерной матрицы, но и ее структурные и релаксационные свойства. Следует отметить, что особое значение в преобразовании энергии электронного возбуждения в отдельных молекулах, металлических НЧ, кластерах и комплексах различной орбитальной и спиновой

структуры будут иметь важнейшие обменно-резонансные и диполь-дипольные взаимодействия, влияющие на вероятности переходов в молекулах и комплексах.

В данной диссертационной работе проведены экспериментальные спектрально-кинетические исследования процессов переноса и обмена энергией электронного возбуждения в молекулах и комплексах с металлическими НЧ и кластерами, внедренными в полимерные матрицы.

Цель работы – установить спектрально-кинетические особенности обмена электронной энергией резонансно-возбужденных металлических наночастиц и кластеров с молекулярными комплексами в полимерных матрицах различной физико-химической природы.

В соответствии с целью были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать плазмонный резонанс в электрохимически осажденных серебряных пленках с различной нанопористостью и его проявление в гигантском комбинационном рассеянии и молекулярной флуоресценции молекул родамина 6Ж (Р6Ж) в пленках поливинилового спирта (ПВС) микронной толщины.
2. Изучить изменение интенсивности сигнала по спектрам гигантского стоксового комбинационного рассеяния в микронных пленках ПВС с красителем, осажденных на серебряные поверхности различной пористости, в зависимости от толщины полимерной пленки ($d \leq 5 \mu\text{м}$).
3. Проанализировать спектрально-энергетические особенности плазмонного усиления молекулярной флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей в полимерных пленках ПВС; исследовать динамическое взаимодействие НЧ Ag с цитрат-ионами и катионами молекул Р6Ж по реакции обмена катионов Na^+ на катионы красителя.
4. Экспериментально исследовать влияние поверхностных плазмонов НЧ Ag различных размеров, внедренных в пленки ПВС, на спектрально-временную динамику и эффективность синглет-синглетного переноса в донорно-акцепторной

паре эозин-метиленовый голубой при электронной поляризации НЧ Ag и поляризации флуоресценции молекул красителя.

5. Исследовать и смоделировать синглет-триплет-триплетный и синглет-триплетный перенос электронной энергии между молекулами Р6Ж и акрифлавина, запрещенный спиновыми правилами отбора, при наличии в полимере НЧ Ag.

6. Провести математическое моделирование влияния поверхностных плазмонов НЧ Au, синтезированных при фемтосекундной лазерной абляции, на эффективность синглет-триплетного переноса энергии в паре молекул Р6Ж – акрифлавин в пленках ПВС и определить константы синглет-триплетного переноса энергии при спектральной электронной поляризации НЧ Au.

7. Провести спектрально-кинетическое исследование обменно-резонансных взаимодействий в присутствии эффекта внешнего тяжелого атома на процесс дезактивации триплетных состояний акцептора в донорно-акцепторной паре Р6Ж с акрифлавином в отсутствие плазмонных взаимодействий с НЧ Ag.

8. Исследовать спектрально-динамические процессы переноса электронной плазмонной энергии от абляционных наночастиц золота в контактных комплексах молекул синглетного кислорода и триплетных молекул эозина в пленках поливинилбутираля (ПВБ) и провести математическое моделирование процессов.

9. Провести квантово-механический анализ электронных механизмов синглет-триплетной аннигиляции комплексов молекул кислорода и эозина с участием плазмонной энергии в полимерных матрицах.

Объектом исследования служили молекулы люминофоров в синглетном и триплетном состояниях и их комплексы с НЧ Ag и Au в полимерных пленках ПВС и ПВБ.

Предметом исследования являлись механизмы резонансного возбуждения поверхностных плазмонов наночастиц благородных металлов в полосе поглощения электронной энергии и индуктивно-резонансного диполь-дипольного переноса энергии в молекулах люминофоров и комплексах в полимерных матрицах различной химической природы.

Методы исследований. Все измерения проводились на современном оптическом оборудовании. Основные спектрально-кинетические экспериментальные результаты получены на оптическом модульном комплексе Fluorolog-3 и фемтосекундном лазерном комплексе с компрессором излучения марки ТЕТА-Х (ТЕТА Yb amplifier system (AVESTA, Россия). Программное обеспечение оптических приборов с высокой точностью позволяло из кривых затухания, полученных в режиме реального времени методом счета фотонов, определять длительность существования возбужденных состояний молекул люминофоров. При измерении оптических характеристик серебряных и золотых поверхностей использовались методы эллипсометрии. Экспериментально-теоретический метод позволил составить систему дифференциальных уравнений. С использованием программы MathCad проводили численное решение дифференциальных уравнений.

Научная новизна полученных в диссертационной работе результатов состоит в следующем:

1. Экспериментально исследован плазмонный резонанс в электрохимически осажденных нанопористых серебряных поверхностях с сорбированными различной толщины микронными пленками ПВС с молекулами Р6Ж и его проявление в спектрах гигантского комбинационного рассеяния молекул красителя при изменении угла падения s- и p-поляризованного света и времени жизни молекулярной флуоресценции.
2. Проанализированы спектрально-кинетические особенности и эффективность плазмонного усиления флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей в полимерных пленках ПВС при реакции динамического взаимодействия НЧ Ag с цитрат-ионами и катионами молекул Р6Ж по реакции обмена катионов Na^+ на катионы красителя.
3. Исследовано влияние локальных поверхностных плазмонов наночастиц серебра различных размеров в пленках ПВС на спектрально-временную динамику и константы скорости синглет-синглетного переноса в донорно-

акцепторной паре красителей при спектральной электронной поляризации НЧ Ag и поляризации флуоресценции молекул красителей.

4. Построена и апробирована математическая модель синглет-триплет-триплетного и синглет-триплетного переноса электронной энергии между молекулами Р6Ж и акрифлавина, запрещенного спиновыми правилами отбора, при учете плазмонных свойств серебра в ПВС.

5. Экспериментально установлено влияние поверхностных плазмонов НЧ Au, синтезированных при фемтосекундной лазерной абляции, на эффективность синглет-триплетного переноса энергии в паре молекул Р6Ж – акрифлавин в пленках ПВС и определены константы синглет-триплетного переноса энергии при спектральной электронной поляризации НЧ Au.

6. Проведено моделирование спектрально-кинетических обменно-резонансных взаимодействий в присутствии эффекта внешнего тяжелого атома и синглет-триплетного переноса энергии в донорно-акцепторной паре Р6Ж с акрифлавином в отсутствие плазмонных взаимодействий с НЧ Ag.

7. Изучены спектрально-динамические характеристики переноса плазмонной энергии от НЧ Au в контактных комплексах молекул синглетного кислорода и триплетных молекул эозина в пленках поливинилбутираля.

8. Проведен квантово-механический анализ электронных механизмов синглет-триплетной аннигиляции комплексов молекул кислорода и эозина с участием плазмонной энергии НЧ Au в полимерных матрицах.

Практическая значимость работы.

Научно-практическая значимость диссертационной работы:

- установленные спектрально-кинетические закономерности эффективности плазмонного усиления процессов переноса электронной энергии в молекулярных комплексах красителей в полимерных матрицах с НЧ и пористыми пленками Ag и Au позволяют использовать полученные экспериментальные данные в виде модельных объектов передачи и преобразования электронной энергии в различных функциональных элементах для записи, передачи и воспроизведения информации в различных элементах и приборах нанофотоники;

- проведен анализ результатов глубины проникновения плазмонного поля в диэлектрик, что позволяет использовать полученные данные при формировании наногетероструктур для различных сенсорных устройств;
- получены результаты исследований кинетики обменно-резонансных процессов переноса энергии в системах с запрещенными спиновыми правилами отбора при наличии плазмонных полей НЧ в пленках полимеров с люминофорами с целью управления скоростью интеркомбинационных переходов в молекулах люминофоров, что представляет интерес для фотобиологии и медицины;
- проделано численное моделирование процессов синглет-триплетной аннигиляции молекул кислорода и триплетных молекул сенсibilизаторов при наличии в среде полимера с н НЧ благородных металлов, что позволяет применить полученные результаты о дезактивации энергии синглетного кислорода в практической медицине.

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизмы переноса энергии локального плазмонного резонанса в электроосажденных пористых серебряных пленках и НЧ, внедренных в пленки ПВС с молекулами красителей и комплексами, при спектральном проявлении ГКР с поляризованным светом и временной зависимостью тушения флуоресценции.
2. Закономерности и роль плазмонного взаимодействия анионных и катионных красителей при реакции динамического взаимодействия НЧ Ag с цитрат-ионами и красителями.
3. Спектрально-кинетические характеристики взаимодействия локальных поверхностных плазмонов НЧ Ag различных размеров в пленках ПВС на скорость синглет-синглетного диполь-дипольного переноса в паре катионных красителей при спектральной электронной поляризации НЧ Ag и поляризации флуоресценции молекул красителей.
4. Математическая модель спектроскопической динамики обменно-резонансных и диполь-дипольных взаимодействий синглет-триплет-триплетного и синглет-

триплетного переноса электронной энергии между молекулами Р6Ж и акрифлавина в полимерных пленках, при учете плазмонных свойств НЧ Ag и Au.

5. Квантово-механическое моделирование, кинетический анализ диффузионных процессов в кислородопроницаемых системах и выявление особенностей переноса электронной и плазмонной энергии от НЧ Au в контактных комплексах синглетного кислорода и триплетных молекул.

Степень достоверности результатов проведенных исследований подтверждается глубокой проработкой литературных источников по теме диссертации, постановкой необходимых научно-обоснованных оригинальных спектрально-кинетических экспериментов, применением современных инструментальных методов оптического анализа, публикацией основных положений диссертации в ведущих журналах по оптике. Для математической обработки результатов исследований использованы прикладные компьютерные программы.

Апробация результатов работы.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 26 работах, включающих в себя 7 статей в рецензируемых научных изданиях (из них 5 статей по Перечню ВАК). Материалы работы были представлены на следующих конференциях: Российская молодежная конференция по физике и астрономии (Санкт-Петербург. 2012, 2013, 2014), Всероссийская конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар: 2013, 2014, 2015), XXI и XXII Международные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов–2014» и «Ломоносов–2015» (Москва. 2014, 2015), Материалы за X международна научна практична конференция «Новината за напреднали наука – 2014» (София. 2014), XIII Международная научная конференция «Инновации в науке, образовании и предпринимательстве» (Калининград: 2013, 2014, 2015), XI International scientific and practical conference «Modern scientific potential –2015» (Sheffield. 2015), The X International Research and Practice Conference «European Science and Technology» (München. 2015).

Автором получена грамота за лучший доклад на XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов–2014» (Москва. 2014).

ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ НА ПРОЦЕССЫ ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРАХ И ИХ КОМПЛЕКСАХ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Оптика металлов является классическим разделом физической оптики со своей особой историей, которая начала своё развитие ещё в начале прошлого века [1]. В 1956 году David Pines [2] исследовал коллективные осцилляции свободного электронного газа в металле, которые впоследствии назвал плазмонами. D. Pines а также R.H. Ritchie [3] сделали первые попытки оценить потери энергии электронами в металле. В конце 70-х годов были открыты оптические эффекты взаимодействия света с поверхностью металлов, которые могут быть объяснены в рамках классической электродинамики. Эти эффекты заключаются в увеличении эффективности поглощения, люминесценции, комбинационного рассеяния в различных металлических структурах или при их непосредственном участии. Особую роль эти эффекты стали играть в развитии нанотехнологий после открытия ГКР (гигантского комбинационного рассеяния) – гигантского усиления оптических параметров молекул, адсорбированных на поверхности наночастиц (НЧ).

В связи с развитием нанотехнологий и применением их в различных сферах человеческой деятельности возникла необходимость в исследовании свойств и возможностей нанообъектов, а также механизмов взаимодействия происходящих между нанообъектами и другими структурами [4]. Особый интерес для нанотехнологий представляют НЧ благородных металлов ввиду их определенных фотофизических свойств: высокая электропроводимость, возможность получения плазмонных волн, наличие полосы поглощения в видимой области спектра. К наночастицам относятся так же и квантовые точки, которые представляют немалый интерес в силу своих квантовых свойств. Особое внимание исследователей и практиков привлекают именно НЧ металлов, поскольку они

нашли свое широкое применение во многих сферах человеческой деятельности: в электронике, оптоэлектронике, биологии и медицине [5,6]. Свойства НЧ металлов во многом зависят от их происхождения и способа получения. Известны такие способы получения НЧ металлов как: лазерная абляция металлов в жидкость [7,8], метод химического восстановления солей из исходного раствора [9,10]. К способам получения серебряных поверхностей можно отнести: метод осаждения серебра на подложку при сверхвысоком вакууме [11], электрохимический способ осаждения [12], атомная нанолитография [13]. Очень важным моментом в процессе получения НЧ и в процессе их исследования является фактор стабильности. Наночастицы активно взаимодействуют с окружающими объектами: молекулами, клетками, биологическими структурами. Известно так же применение наночастиц в солнечных батареях на основе нанокристаллического TiO_2 [14]. Благодаря особой чувствительности НЧ благородных металлов они активно применяются в оптических наносенсорах [15] с целью определения параметров среды. Исследованию строения, физических и оптических свойств НЧ различной морфологии посвящен ряд работ [16-20], в которых проводились эксперименты по определению максимумов плазмонного поглощения в различных растворителях. Исследовались спектры молярной экстинкции серебряных тонких пленок, осажденных в высоком вакууме на кварцевую подложку с прогреванием при $T = 473 \text{ K}$ и без дополнительного прогревания [16] (в результате нагревания спектры сужаются). В работе [21] проводилось исследование размеров синтезированных цитратных НЧ золота. По данным спектров поглощения, наблюдалось два максимума плазмонного резонанса: на $\lambda = 400 \text{ nm}$ и на $\lambda = 545 \text{ nm}$, что говорит о наличии частиц двух сортов.

Рассмотрим общие причины и механизм влияния металлической поверхности и, возникающих в ней под действием внешнего излучения, плазмонных колебаний на изменение электронных процессов в близко расположенной, в том числе и адсорбированной, молекуле. При падении электромагнитной волны на металлическую поверхность наблюдается не только поле отраженной волны, но и возникает локальное электрическое поле, модифицированное шероховатой

поверхностью металла или наночастицы металла с размерами много меньше длины волны λ падающего света.

Возникающее локальное поле вблизи элемента неровности металлической поверхности или НЧ металла усиливает поле E_0 :

$$E_{loc}(\omega) = L(\omega)E_0, \quad (1.1)$$

где $L(\omega)$ – фактор локального поля, описывается следующим выражением:

$$L(\omega_{res}) = \frac{|\epsilon'_m(\omega)|}{\epsilon''_m(\omega)}, \quad (1.2)$$

в котором ϵ'_m , ϵ''_m – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости металлической сферы соответственно; E_0 – напряженность поля падающей электромагнитной волны. Для серебра, например, последнее соотношение может достигать 10-20 [22]. Схема возникновения локального поля вблизи окрестности пористой поверхности или НЧ, показана на рисунке 1.1, заимствованном из [22].

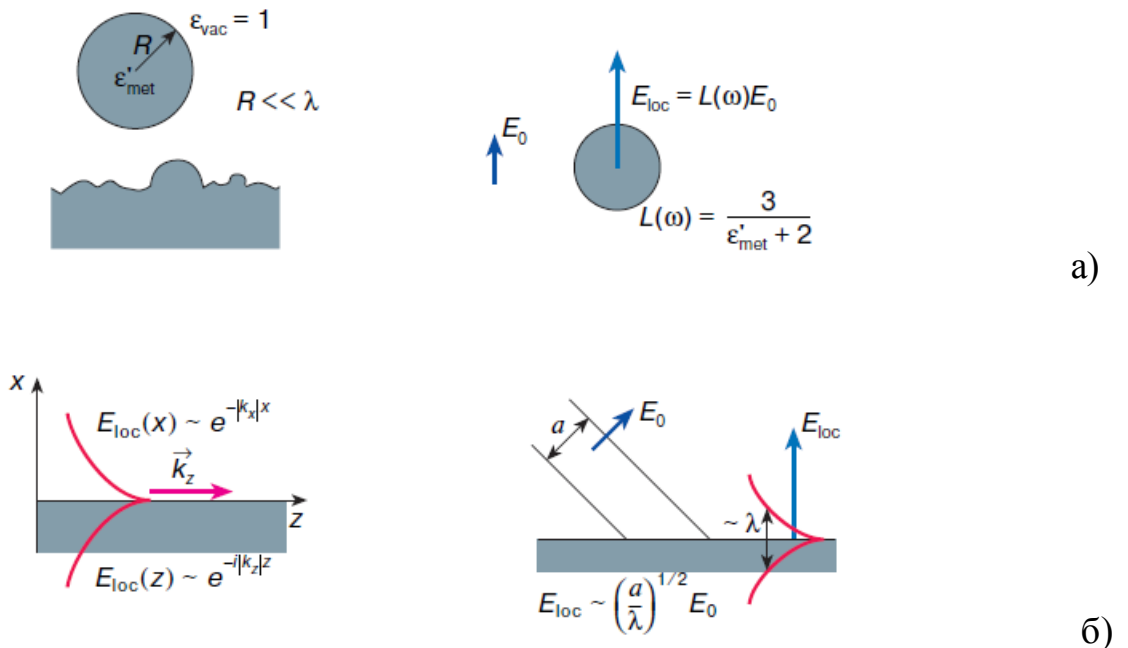


Рисунок 1.1 – Элемент поверхности или наночастица (а); поверхность с генерацией и распространением поверхностных плазмонов, поле которых убывает в диэлектрике (б)

Вне частицы величина фактора локального поля быстро спадает с увеличением расстояния от НЧ, поскольку в целом определяется полем колебаний свободных электронов, возбужденных падающим излучением. Известно, что в отсутствие потерь в металле на тепловые эффекты, энергия поверхностного плазмона (ПП) сконцентрирована на расстоянии порядка длины волны λ , хотя расчеты некоторых авторов (см. ниже) показывают, что глубина проникновения ПП в диэлектрик может достигать ≈ 10 мкм. При полном преобразовании падающей волны в ПП плотность локального поля может возрасти до $10^2 - 10^3$ степени. Еще одним фактором усиления локального поля может быть так называемый эффект громоотвода для острых элементов поверхности металла.

Таким образом, зная фотофизические свойства и механизмы взаимодействия НЧ с разными объектами и адсорбированными молекулами, появляется возможность управлять различными процессами переноса энергии между ними. Однако в химических и фотофизических процессах участвуют непосредственно не сами частицы металлов, а генерируемые в них в оптическом диапазоне квазичастицы – плазмоны, так называемые плазменные колебания свободных электронов [23]. Именно плазменные колебания образуют электрическое поле. Частота резонансного поглощения плазмонов, генерируемых, например, в наночастицах серебра, находится в видимой области на $\lambda \approx 400 - 420$ нм. Частота плазмонных колебаний определяется по формуле (1.3):

$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m}}, \quad (1.3)$$

где N , e , m – концентрация, заряд и масса электронов соответственно.

В НЧ плазмонные колебания проявляются на поверхности, поэтому огромное значение имеет геометрия и морфология НЧ. Следует отметить, что плазмонные волны распространяются только в присутствии диэлектрика, поэтому важное значение имеют его оптические свойства.

Максимум плазмонного резонанса (ПР) так же зависит от размеров и формы НЧ, шероховатости металлической поверхности или формы элементов

шероховатости. Последнее трудно учесть и смоделировать. Согласно [13] максимум плазмонного резонанса для НЧ серебра сферической геометрии проявляется на $\lambda=410$ нм, а увеличение числа граней приводит к сдвигу максимума плазмонного поглощения в более коротковолновую область. Автор также утверждает, что с увеличением размеров НЧ максимум плазмонного поглощения смещается в длинноволновую область. Скорость распространения плазмонных волн и время релаксации зависят от среды, в которой осуществляется генерация плазмонов.

Таким образом, к основным параметрам, которые влияют на плазмонный резонанс можно отнести:

- форму и размеры НЧ;
- функции действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости металла, которые определяются выражениями:

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\omega) &= 1 - \frac{\omega_{pl}^2 \cdot \tau^2}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{\omega_{pl}^2 \cdot \tau^2}{\omega(1 + \omega^2 \cdot \tau^2)},\end{aligned}\quad (1.4)$$

где τ – время релаксации (10^{-14} с);

- функция диэлектрической проницаемости среды, в которой распространяются ПП.

Согласно [13] обязательными условиями существования плазмонной волны возбуждения являются:

$$\begin{aligned}\varepsilon_m(\omega) \cdot \varepsilon_d(\omega) &< 0 \\ \varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d(\omega) &< 0,\end{aligned}\quad (1.5)$$

где $\varepsilon_m(\omega)$, $\varepsilon_d(\omega)$ – функции диэлектрической проницаемости металла и диэлектрика соответственно. Именно благодаря плазмонной энергии происходит ускорение химических и фотохимических реакций, что приводит к возрастанию эффективности переноса энергии в отдельных системах.

Большой интерес для исследования влияния плазмонной энергии в радиочастотных устройствах, биомедицине и нанотехнологии представляют

именно ПП, которые могут возникать только на шероховатых поверхностях. Поэтому большое внимание уделяется исследованию влияния поверхностных плазмонов на излучательные и безизлучательные процессы в молекулах и различных комплексах [24]. Известно, что органолюминофоры широко применяются в медицине как наномаркеры для диагностики функционирования и строения клеток, тканей и т.п. [25]. В данной работе будут рассматриваться проблемы, которые свойственны взаимодействию поверхностных плазмонов с молекулярными объектами.

Раздел 1.1 Усиление люминесценции молекул вблизи сферических наночастиц металлов

За последние 10 лет учеными проведено большое количество исследований по изучению взаимодействия плазмонных волн с молекулярными структурами. Проводились эксперименты по исследованию влияния плазмонов на спектры люминесценции и поглощения различных органических соединений в видимой области спектра. Перенос энергии от НЧ к молекуле может осуществляться как при резонансном, так и нерезонансном фотовозбуждении. При резонансном фотовозбуждении энергию излучения источника поглощает и НЧ, и молекула. При нерезонансном возбуждении (см. рисунок 1.1) полученная молекулой энергия передается наночастице. Наиболее эффективный механизм переноса энергии – резонансный. Начальные исследования плазмонных взаимодействий можно отнести к 1985 году [26].

С тех пор появилось немало работ по данному явлению, которые можно разделить по способу возбуждения поверхностных плазмонов в различных средах. Выделим два отдельных механизма взаимодействия флуоресцирующих молекул с поверхностными плазмонами, возникающими на шероховатой металлической поверхности или на НЧ металла. С точки зрения выявления

механизма взаимодействия ПП с молекулярной системой приходится учитывать различное описание процессов передачи энергии.

Процесс резонансной передачи энергии при взаимодействии с ПП поверхности иллюстрируется рисунком 1.2.

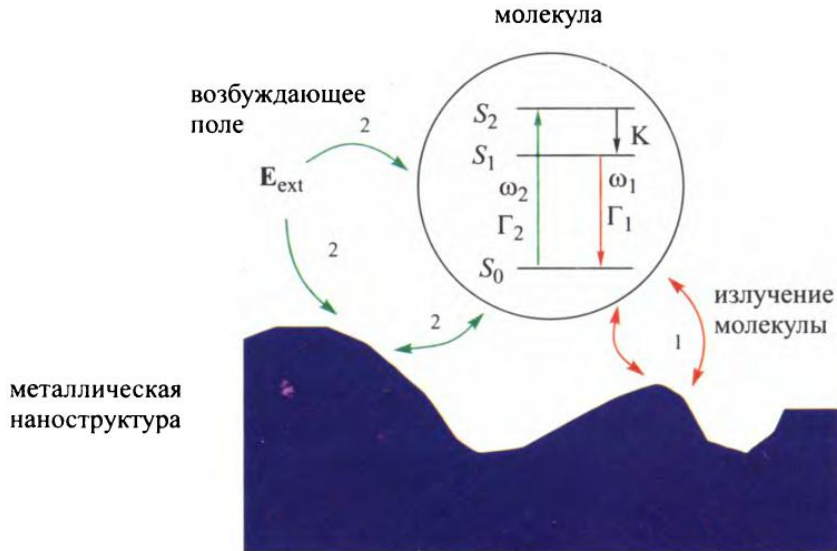


Рисунок 1.2 – Упрощенная схема взаимодействия возбуждающего излучения с молекулой и металлической наноструктурой на частотах ω_1 и ω_2 . S_0 , S_1 , S_2 – основное и возбужденные синглетные состояния молекулы

При этом на поверхности под влиянием возбуждающего излучения возникает бегущая электромагнитная волна ПП (см. рисунок 1б), которая распространяется вдоль по поверхности и углубляется в диэлектрическую среду. Длина распространения поля ПП – δ_{sp} и глубина проникновения поля ПП в диэлектрик – δ_d могут быть рассчитаны на основе теории Друде для не слишком высоких частот:

$$\delta_{sp} = \frac{1}{2k_{sp}''} \approx \frac{c}{\omega} \left(\frac{\epsilon_m' + \epsilon_d}{\epsilon_m' \epsilon_d} \right)^{3/2} \frac{\epsilon_m'^2}{\epsilon_m''} \quad (1.6)$$

$$\delta_d = \frac{1}{|k_{zd}|}, \quad (1.7)$$

где

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega) \cdot \varepsilon_d(\omega)}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d(\omega)}} \quad (1.8)$$

Продольный волновой вектор k_{zd} является явной функцией частоты. Все остальные параметры можно определить на рисунке 1.3.

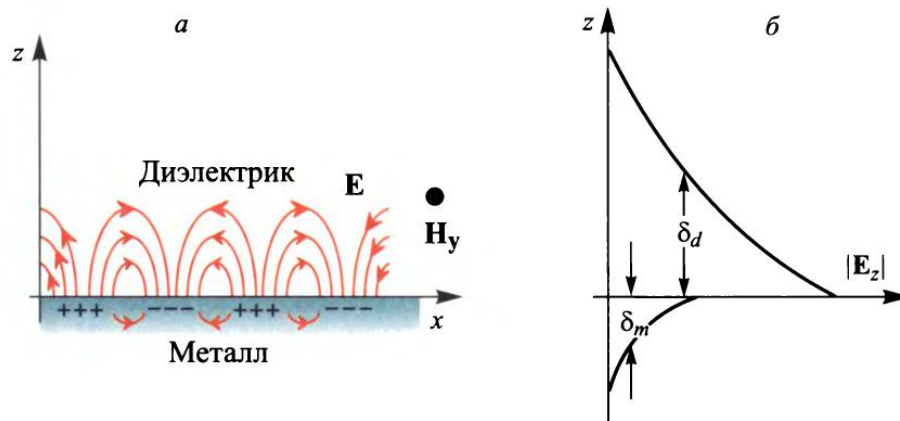


Рисунок 1.3 – Иллюстрация распределения полей поверхностных плазмонов.

Заимствовано из [13]

Расчеты по формулам 1.6 и 1.7 автором [13] дают значения для границы «серебро-воздух» $\delta_{sp} = 16$ мкм и $\delta_d = 180$ нм на длине волны в вакууме $\lambda = 450$ нм. Вместе с тем, как показывают наши расчеты, приведенные в главе 3, величина распространения и глубина проникновения ПП в диэлектрик в сильной степени зависит от состояния и шероховатости поверхности серебра и физико-химической природы диэлектрика. На расстоянии d происходит резонансное возбуждение молекул, участвующих в гигантском комбинационном рассеянии или фотолюминесценции (см. рисунок 1.2).

Механизм взаимодействия ПП наночастиц с возбужденной молекулой или невозбужденной иллюстрируется рисунком 1.4. для отдельной наночастицы.

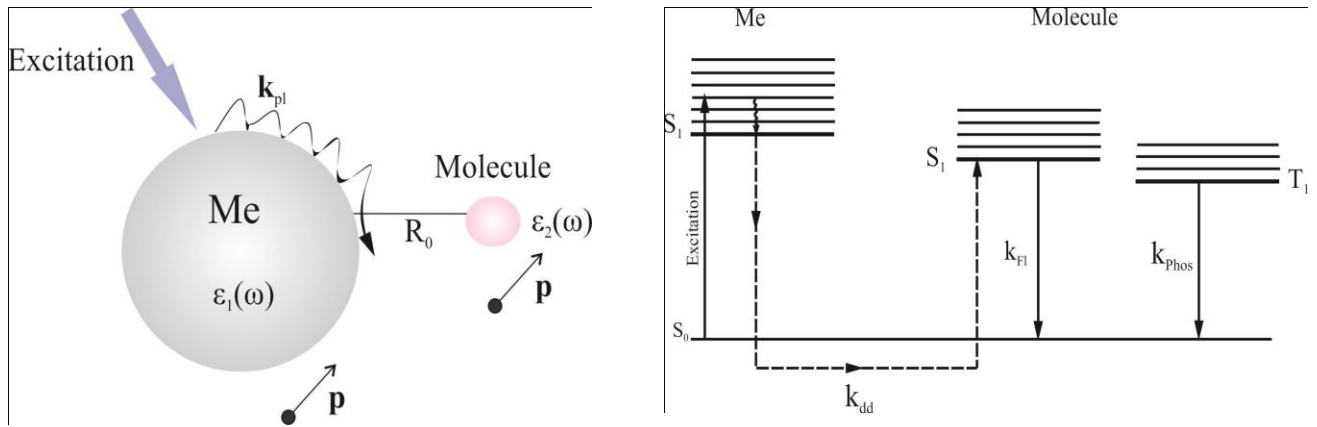


Рисунок 1.4 – Схема диполь-дипольного переноса энергии от металлической наночастицы к молекуле

Физическая сущность процесса усиления флуоресценции молекулы (поглощения) основана на безызлучательном диполь-дипольном переносе электромагнитной энергии между НЧ и невозбужденными и возбужденными состояниями близко расположенной молекулы. В наночастице возбуждающим полем наводятся мультипольные колебания зарядов, из которых самое важное значение имеют дипольные, которые и принимают участие в переносе энергии на диполь молекулы. Скорость диполь-дипольного переноса энергии в единицу времени согласно теории Фёрстера определяется следующим выражением:

$$W = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_A \tau_{D0} n^4 R^6} \int F_D(\omega) \varepsilon(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}, \quad (1.9)$$

где χ^2 – ориентационный фактор; N_A – концентрация акцептора; τ – время жизни возбужденного состояния донора энергии в отсутствие акцептора; n – показатель преломления среды; $F(\omega)$ – спектр люминесценции донора; $\varepsilon(\omega)$ – спектр поглощения акцептора в единицах молярной экстинкции.

Таким образом, существующие два механизма усиления флуоресценции молекул вблизи поверхности металла или поверхности металлической наночастицы, могут по-разному усиливать флуоресценцию или ГКРС. Здесь мы не отмечаем влияние ПП на излучательное время молекул, этому уделим

внимание при рассмотрении экспериментальных результатов, полученных в диссертации.

Сделаем небольшой обзор литературы по проблемам влияния ПП наночастиц металлов на флуоресценцию молекул.

Выше было показано, что плазмонные волны могут распространяться по поверхности наночастицы в любой среде, поэтому при наблюдении плазмонных волн возникает возможность использовать конфигурацию Кречмана (рисунок 1.5). Поле поверхностных плазмонов, возбуждаемых электромагнитным излучением, распространяется на границе металл-диэлектрик и убывает по экспоненциальному закону. Эффект заключается в том, что люминесценция красителя, расположенного на поверхности диэлектрической прослойки, спровоцирована не возбуждающим излучением, а полем поверхностных плазмонов. Поверхностные плазмоны возбуждаются благодаря большому угловому моменту фотона в призме и полному внутреннему отражению [27].

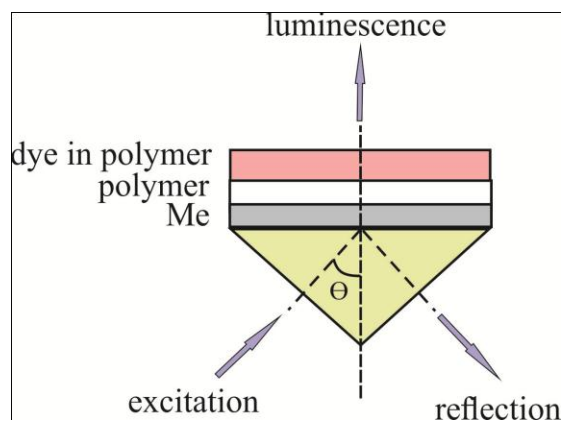


Рисунок 1.5 – Схема возбуждения поверхностных плазмонов в конфигурации Кречмана

Таким образом, в работе [12] получено плазмонное усиление интенсивности флуоресценции родамина В на островковой пленке серебра толщиной 40 нм на меди при углах возбуждения 57, 56, 53 и 52°. Длина волны возбуждения $\lambda = 532$ нм. Позже [28] были проведены эксперименты по прохождению плазмонных мод через слой диэлектрика (полиметилметакрилат-ПММА) в слой, где находился краситель родамин 6Ж в ПВС при различной интенсивности возбуждающего

излучения ($W=0,5-10$ мJ) по схеме Кречмана. Получено усиление сигнала люминесценции красителя в присутствии плазмонной энергии.

Существуют работы и по исследованию переноса плазмонной энергии в растворах. Например, в статье [29] получено усиление поглощательной способности пирена в циклогексане в 2,3 раза в присутствии НЧ серебра, полученных методом химического синтеза [30]. Согласно результатам, время люминесценции эксимеров пирена под действием ПП уменьшается примерно в 5 раз. Усиление эффективности люминесценции эксимеров пирена в присутствии пленок серебра составляло 25%. В работе [31] получено усиление интенсивности люминесценции Р6Ж в водном растворе с коллоидными наночастицами золота. НЧ были получены цитратным способом и имели средний диаметр 18 нм. Размеры исследовались методами электронной микроскопии. Максимум плазмонного резонанса приходился на $\lambda = 520$ нм. НЧ окружены отрицательно заряженной оболочкой. Молекулы Р6Ж адсорбировались на поверхности НЧ. Было зафиксировано усиление интенсивности люминесценции в 2,8 раза. В работе [32] наночастицы серебра так же были получены методом синтеза (боргидридный метод). Авторы исследовали спектры поглощения растворов НЧ с различным содержанием нитрата серебра. Показано, что с увеличением AgNO_3 максимум плазмонного поглощения смещается на 2-3 нм в красную область, а оптическая плотность возрастает. Получено тушение люминесценции соединения DMMAD (1,4-dimethoxy-3-methylanthracene-9,10-dione) в метаноле в присутствии НЧ серебра. Рассчитаны константы тушения Штерна-Фольмера.

В работе [33] авторами исследовано влияние НЧ золота, полученных методом синтеза различных форм: сфера (диаметром 100 нм), стержни (длиной 180 нм), многогранники на флуоресценцию красителя indocyanine green (IR-125) в метаноле с 1% содержанием поливинилового спирта. Максимум плазмонного поглощения для сферических наночастиц золота составлял $\lambda = 550$ нм. Размеры определялись сканирующим ближнепольным микроскопом. Среднее значение фактора усиления интенсивности люминесценции было равно 4 для частиц

сферической геометрии. При взаимодействии наностержней с красителем наблюдается тушение люминесценции.

Рассматривались так же и твердые растворы: в работе [34] было получено усиление интенсивности люминесценции комплекса Eu в пленках на островковой серебряной поверхности. Усиление равнялось 5. Коэффициент усиления был найден из кривых затухания по времени жизни комплекса Eu, однако, численных значений времени жизни люминесценции не приводилось. В [35] исследовали влияние НЧ золота на спектральные свойства молекул вещества diindoperylene (DIP) в твердом растворе. Показано, что рамановский сигнал сильнее в 5 раз, если возбуждение радиально поляризовано. Длина волны возбуждения $\lambda = 633$ нм влияет на эффективность плазмонного резонанса сильнее, чем возбуждение $\lambda = 488$ нм.

Эффективность переноса плазмонной энергии может быть оценена из данных по временам испускания. Так, авторами [36] были проведены эксперименты по исследованию органического комплекса самария с НЧ серебра, полученными методом лазерной абляции в воде, в пленках ПВХ при комнатной температуре. Длины волн возбуждения - 355 и 400 нм. Радиус частиц был найден по формуле:

$$r = \frac{AV_F}{2\pi c \frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_p^2}}, \quad (1.10)$$

где A – константа линейного расширения ($\sim 1,2$); V_F – скорость Ферми, равная $1,39 \cdot 10^6$ м/с для серебряных частиц; c – скорость света; λ_p – длина волны плазмонного резонанса, $\Delta\lambda$ – полуширина максимума пика плазмонного резонанса НЧ серебра. Пик плазмонного поглощения приходился на $\lambda = 402$ нм.

По экспериментальным данным этой работы времени жизни люминесценции комплекса самария в отсутствие НЧ серебра составило $\tau = 194$ μ s, а в их присутствии – $\tau = 241$ μ s. Там же показано, что эффективность усиления испускания комплекса самария больше в случае возбуждения $\lambda = 355$ нм, чем $\lambda = 400$ нм. Авторы объясняют это взаимодействием поля плазмонов НЧ серебра с ионами Sm^{3+} .

В работе [37] получено усиление люминесценции кумарина ПП НЧ серебра и золота в ПММА. Диаметры НЧ составляли для Ag 60 нм и 100 нм – для Au. Усиление равнялось 2,6 для серебряных НЧ и ≈ 4 для золотых НЧ.

Особое место в исследовании ПР занимает задача усиления люминесценции на серебряной поверхности. Так, в работе [38] было исследовано усиление сигнала флуоресценции флуоресцеин изотиоционата, связанного с альбумином вблизи серебряной островковой пленки. Авторы говорят о значительном уменьшении длительности существования флуоресценции вблизи металлической поверхности по сравнению с диэлектрической средой. В данной диссертационной работе показано, что длительность люминесценции молекул, адсорбированных на пористой серебряной поверхности, возрастает по сравнению с молекулами расположенными на полированном стекле. Так же будет проведено подробное исследование влияния пористости металлической поверхности на интенсивность сигнала гигантского комбинационного рассеяния молекулами вблизи серебряной электрохимически осажденной пленки.

В предлагаемой диссертационной работе так же будут представлены данные по усилению интенсивности люминесценции красителей в полимерной матрице в присутствии наночастиц серебра и золота. [39]. Однако в отличие от работ предыдущих авторов, по нашим экспериментальным данным, времена жизни люминесценции красителей возрастают в присутствии НЧ серебра (см. главу 3).

В определенных случаях наличие наночастиц металлов может и тушить люминесценцию органических соединений. Так, например, в работе [40] наблюдается тушения флуоресценции красителя SYBR Green в комплексе с ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) в присутствии НЧ золота. Интенсивное тушение флуоресценции наблюдалось при концентрации НЧ $C = 10^{-7}$ М. Это свидетельствовало о статическом механизме тушения внутри комплекса НЧ с красителем (перенос электрона внутри комплекса с ДНК). Там же были исследованы и времена жизни люминесценции красителя в отсутствие и в присутствии НЧ золота. Показано, что времена жизни в присутствии НЧ практически не изменялись. Времена люминесценции располагались в пределах τ

= 4,8 нс. Тушение люминесценции красителя, внедренного в состав ДНК авторами было объяснено процессом ускорения интеркомбинационного перехода в триплетное состояние красителя под действием внешнего тяжелого атома НЧ золота.

Существует ряд работ по теоретическому исследованию взаимодействия молекул, находящихся вблизи проводящих нанотел [41,42].

Несмотря на большой объем экспериментально-теоретических результатов, полученных учеными по исследованию механизмов взаимодействия между ПП и отдельными молекулами, существует много нерешенных проблем и отсутствуют важнейшие параметры и физически важные экспериментальные характеристики для объяснения процессов. Анализируя исследования, представленные в литературе, мы полагаем, что некоторые вопросы взаимодействия ПП, генерируемых в НЧ различных размеров, не получили своего должного освещения.

1. Вышеприведенный анализ литературных источников показал, что отсутствуют данные по измерению функций диэлектрической проницаемости среды и металла. Лишь в одной работе [43], приведены результаты функций диэлектрической проницаемости для образцов, представляющих собой серебряную поверхность, полученную вакуумным напылением. Поэтому в нашей работе будут представлены экспериментальные результаты функций для чистых серебряной и золотой поверхностей (чистота 99,99), для серебряной поверхности, полученной путем химического осаждения и для наночастиц внедренных в пленки поливинилового спирта.
2. В научной литературе отсутствуют так же результаты по исследованию влияния плазмонной энергии на люминесценцию красителей в большом диапазоне концентраций НЧ (от самых малых $C = 0,001 \cdot 10^{-8}$ М до $C = 10^{-8}$ М). В нашей работе будет показано, что на разных участках концентрационной зависимости интенсивности люминесценции красителей (эозин, родамин) от НЧ серебра

реализуются различные механизмы взаимодействия: как усиление интенсивности флуоресценции в спектре молекул, так и тушение, которое носит характер зависимости Штерна-Фольмера [44].

3. В литературе так же не проведен экспериментальный анализ расстояний между НЧ и молекулой, что является важным фактором для эффективности переноса плазмонной энергии, поскольку плазмонная волна распространяется на расстояниях до 10 мкм вглубь диэлектрика. Поэтому в нашей работе была сделана попытка учесть и оценить фактор дистанционной зависимости.
4. Следует отметить, что мало изучены механизмы влияния ПП на кинетику и спектры замедленной флуоресценции и фосфоресценции молекул в различных средах. Нам известна только одна работа [45], в которой на призме Кречмана было получено возрастание времени жизни фосфоресценции соединения 2,3,7,8,12,17,18-octaethyl-21H,23H-porphyrin platinum II в присутствии золотой пленки, сопровождающееся спадом времени жизни флуоресценции. Времена жизни фосфоресценции составляли десятки микросекунд. Поэтому в данной диссертации будут представлены спектрально-кинетические данные – спектры и времена жизни быстрой флуоресценции (БФ), фосфоресценции и замедленной флуоресценции (ЗФ) в присутствии резонансно-возбужденных локальных поверхностных плазмонов (ЛПП), а также данные квантовых выходов флуоресценции красителей в отсутствие и в присутствии поверхностных плазмонов в полимерных пленках.

Раздел 1.2 Процессы передачи электронной энергии между молекулами при резонансном фотовозбуждении локальных поверхностных плазмонов в наночастицах металлов

В последние годы внимание ученых стали привлекать механизмы переноса энергии в донорно-акцепторных парах в различных средах с участием поверхностных плазмонов. Один из главных механизмов безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения был предложен Ферстером [46]. Согласно Ферстеру, перенос энергии возбуждения в бинарной системе осуществляется только в случае близких расстояний двух взаимодействующих молекул (до 1000 Å) при обязательном условии перекрывания их волновых функций: спектра испускания донора и спектра поглощения акцептора. Природа взаимодействия носит диполь-дипольный характер и определяется константой резонансного переноса или критическим расстоянием переноса, при котором перенос энергии и спонтанная дезактивация донора наиболее вероятны. Величина критического расстояния будет возрастать по мере увеличения степени перекрывания спектров взаимодействующих молекул.

По теории Ферстера критический радиус переноса может быть вычислен по формуле :

$$R_0 = 0,2108 \cdot \left[\varphi \cdot \chi^2 \cdot \frac{1}{n^4} \int_0^\infty f(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \right]^{1/6}, \quad (1.11)$$

где $S_{da} = \int_0^\infty f(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda$ – интеграл перекрывания спектров флуоресценции молекул донора и спектра поглощения молекул акцептора; φ – квантовый выход флуоресценции донора; χ – ориентационный фактор, для твердых сред составляет $2/3 \cdot 0,84$; $f(\lambda)$ – спектр флуоресценции донора нормируемый на 1: $\int_0^\infty f(\lambda) d\lambda = 1$; $\varepsilon(\lambda)$ – молярный коэффициент экстинкции акцептора, который выражается формулой

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{D(\lambda)}{C \cdot l}, \quad (1.11)$$

где $D(\lambda)$ – оптическая плотность; C – концентрация в М; l – толщина в см; λ – длина волны; n – показатель преломления среды.

Эффективность переноса может быть вычислена по формуле

$$E^* = 1 - \frac{\tau_{da}}{\tau_d}, \quad (1.12)$$

где τ_{da} , τ_d – средние времена жизни флуоресценции молекул донора в присутствии и в отсутствие акцептора и АНЧ серебра, измеренные экспериментально.

Константа скорости d-d-переноса вычисляется по формуле

$$K_{dd} = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (1.13)$$

где R – среднее расстояние между молекулами донора и акцептора; R_0 – критический радиус переноса.

Поскольку диполь-дипольный механизм переноса может быть реализован между различными молекулярными и биологическими объектами в жидких и твердых средах, то возникает необходимость определить способы и возможности ускорения переноса электронной энергии от донора к акцептору. Таким элементом, ускоряющим безызлучательный перенос электронной энергии возбуждения между молекулами, может стать наличие резонансной плазмонной энергии, совпадающей со спектром поглощения или излучения молекул донора. Впервые теорию данного явления ускорения процессов безызлучательного диполь-дипольного переноса проделали авторы [47], которые провели теоретические исследования процесса переноса по Ферстеру между двумя полупроводниковыми молекулами и металлической наночастицей. Численные теоретические расчеты показали, что ферстеровский перенос энергии может быть ускорен в присутствии металлической НЧ с фактором ускорения 4^2 . В работе [48] был получен резонансный перенос энергии электронного возбуждения по Ферстеру в донорно-акцепторной паре Eu III и Cyanine 5. В присутствии

поверхностных плазмонов, генерируемых в НЧ серебра, было зафиксировано усиление в спектрах донора и акцептора в 8,6 и 3,5 раз соответственно. НЧ были получены методом электронно-лучевой литографии. НЧ в форме диска имели диаметр 30-80 нм. Усиление интенсивности люминесценции чистого донора с НЧ серебра – 7-кратное, акцептора с НЧ серебра – 2,7-кратное. Все данные по усилению интенсивностей люминесценции обоих компонентов пары получены в результате численного моделирования.

Достаточно полное теоретическое представление влияния ПП НЧ на эффективность диполь-дипольного переноса энергии между молекулами люминофоров было разработано в научной школе Кучеренко М.Г. [49]. Сложное аналитическое выражение для потенциала безызлучательного переноса энергии в донорно-акцепторной паре вблизи проводящей поверхности представлено в работе авторов [50]. Схема расположения диполей донора и акцептора вблизи металлической поверхности представлена на рисунке 1.6.

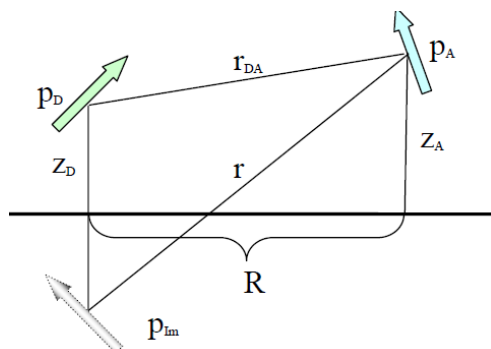


Рисунок 1.6 – Пространственная конфигурация молекулярных диполей донора \mathbf{p}_D , акцептора \mathbf{p}_A и диполя-изображения \mathbf{p}_{Im} вблизи поверхности проводника

Выражение для скорости переноса было приведено к виду, содержащему лишь экспериментально измеряемые спектральные характеристики:

$$\begin{aligned}
 U(z_D, z_A, R, \Omega_{DA}) = & \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D \varepsilon_1^2} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{[(z_D - z_A)^2 + R^2]^3} \times \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} + \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D \varepsilon_1^2} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{[(z_D + z_A)^2 + R^2]^3} \times \\
 & \times \int \left[\left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right|^2 + 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right] \frac{\chi(\Omega_{DA})}{\chi(\Omega_{ImA})} \left(\frac{(z_D + z_A)^2 + R^2}{(z_D - z_A)^2 + R^2} \right)^{3/2} \right] F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}
 \end{aligned} \quad (1.14)$$

где ε_1 – диэлектрическая проницаемость среды над проводником; $\varepsilon_2(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость металла; n_A – концентрация молекул акцептора над поверхностью металла; τ_D – время жизни возбужденного состояния донора; F_D и μ_A – спектры испускания донора и поглощения акцептора. Для простоты принято, что среднее значение углового фактора составляет $\chi^2(\Omega_{DA})=2/3$. Второй интеграл в выражении (1.14) содержит плазмонно-резонансный фактор.

По аналогичному рассмотрению автором [51] была решена задача для влияния наведенного диполя в НЧ металла на эффективность диполь-дипольного безызлучательного переноса между молекулами в присутствии НЧ. На рисунке 1.7 изображена графическая постановка задачи. Возбуждение донора осуществляется резонансно возбуждению металлической НЧ. Энергия электронного возбуждения безызлучательно передается к акцептору вместе с энергией ПП, генерируемых в НЧ.

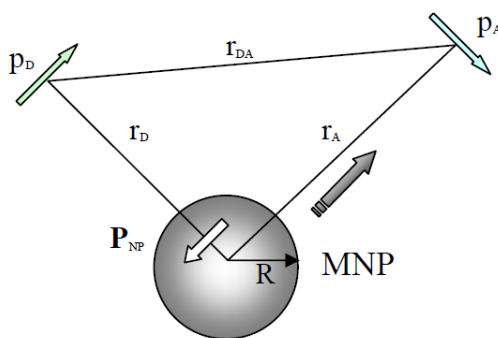


Рисунок 1.7 – Пространственная конфигурация молекулярных диполей донора, акцептора и наведенного диполя в наночастице

Представители научной школы Кучеренко М.Г. в указанных работах и более поздних исследованиях представили обширный материал по исследованию плазмонного эффекта усиления дипольных взаимодействий между молекулами и ПП.

Критически рассмотрим накопленный экспериментальный материал.

Авторами [52] был рассмотрен перенос энергии электронного возбуждения в донорно-акцепторной системе N,N-diethylaniline и 1,4-dicyanobenzene в неполярном растворе methylcyclohexane. Возбуждали синглетные состояния

донора с последующей дезактивацией энергии в триплетное состояние, затем на триплетный уровень акцептора и дезактивацией ЗФ типа E. Замедленная флуоресценция типа E [53] у акцептора рассматривалась в диапазоне температур от $T=-60^{\circ}$ до $T=50^{\circ}\text{C}$. Временная зависимость замедленной флуоресценции акцептора от температуры носит экспоненциальный характер и составляет несколько десятков микросекунд. В нашей работе [54] представлены результаты по синглет-триплетному переносу энергии в донорно-акцепторной паре родамин 6Ж - акрифлавин в условиях плазмонного переноса энергии и в присутствии внешнего спин-орбитально возмущения. Отметим, что свидетельством переноса энергии в выбранной паре является высвечивание замедленной флуоресценции по типу E у акцептора.

Существует ряд работ по Ферстеровскому переносу энергии с участием биологических объектов. Так, например, в работе [55] наблюдался перенос энергии в паре HSA-MB (Human Serum Albumin-Methylene Blue). Авторы считают, что механизм взаимодействия между HSA и MB может быть рассмотрен как статический процесс тушения, обусловленный комплексообразованием донора и акцептора внутри гидрофобной оболочки альбумина. Расстояние переноса энергии составляло $R = 2,06$ нм. Константы тушения Штерна-Фольмера по порядку величины составляют $K_{sv} = 10^4$ (л · моль⁻¹ · с⁻¹). В работе [56] получен перенос энергии по Ферстеру в паре luminol-KdTe quantum dots. Квантовые точки были различных размеров, в связи с этим, как утверждают авторы, максимум люминесценции смещался в красную область. В работе приведены спектры люминесценции КТ различных размеров в присутствии донора. С уменьшением концентрации донора наблюдался рост интенсивности люминесценции акцептора. К сожалению, величина эффективности переноса не указана. Существует работа [57], посвященная исследованию спектрально-кинетических характеристик и параметров безызлучательных переносов между люминесцентными зондами, связанными с белками.

Существует ряд теоретических работ по анализу безызлучательного переноса в парах дипольных молекул в присутствии металлических нанобъектов:

цилиндров, пластин, наносфер. В [50,58,59] приведена теоретическая модель переноса энергии в донорно-акцепторной паре, находящейся вблизи проводящей поверхности и вблизи металлической наночастицы, на что указывалось выше. Именно в этих работах с точки зрения теоретических расчетов учтены функции диэлектрической проницаемости металла и количественно оценен вклад плазмонной энергии в интеграл перекрытия. Функции диэлектрической проницаемости были заимствованы авторами из [43] и значения диэлектрической проницаемости для плоской серебряной поверхности металла распространены на диэлектрические свойства наночастиц, что, на наш взгляд, не совсем корректно. По данным теоретических расчетов установлено что, в зависимости от свойств окружающей среды и материала металла можно получить как замедление процесса переноса энергии на 1-2 порядка, так и ускорение на 1-3 порядка. В случае безызлучательного переноса энергии в присутствии металлической НЧ получено увеличение скорости передачи энергии на 2-3 порядка. По данным авторов, максимальный коэффициент усиления получается когда молекулы донора и акцептора находятся в диаметрально противоположных точках на поверхности частицы. И равен 0, когда угол между молекулами относительно НЧ равен 90° .

В диссертационной работе будет представлено исследование переноса энергии с экспериментально измеренными функциями диэлектрической проницаемости и получены точные значения коэффициентов усиления переноса энергии между молекулами в присутствии плазмонной энергии. Важным фактором в данном вопросе остается выбор донорно-акцепторной пары.

В работе [60] исследовался безызлучательный перенос энергии в донорно-акцепторной паре акридиновый оранжевый – бенгальский розовый с НЧ серебра в водном пуле обратных мицелл. Квантовый выход исследовали на основании разложения спектров флуоресценции донора и акцептора по методу Аленцева-Фока. Показано, что с увеличением концентрации акцептора квантовый выход донора уменьшается. Присутствие серебряных НЧ приводило к тому, что квантовый выход акцептора возрастал почти в 2 раза по сравнению с образцами

без частиц. Проведено моделирование процессов кинетики затухания флуоресценции донора и акцептора. В результате для пары получено, что амплитуда кинетических кривых затухания возрастает при наличии НЧ. В работе [61] так же проведено моделирование процессов диполь-дипольного переноса энергии в паре бенгальский розовый-акридиновый оранжевый с выбранными значениями таких параметров как: расстояние между молекулами и наночастицей, время свечения донора и акцептора. Авторы говорят о хорошем совпадении экспериментальных данных и теоретических расчетов, но экспериментальные значения эффективности переноса не указаны.

В нашей работе, результаты которой опубликованы в [62] была выбрана пара эозин – метиленовый голубой. Показано, что процессы переноса плазмонной энергии с абляционных НЧ серебра во многом сказываются на увеличении скорости $d-d$ -переноса энергии между молекулами эозина и метиленового голубого, причем наибольший эффект наблюдается при возбуждении пленок р-поляризованным светом. Экспериментально исследовано влияние плазмонной энергии на вероятность синглет-синглетных и триплет-синглетных электронных переходов в органических люминофорах.

Следует заметить, что экспериментальных работ по переносу энергии электронного возбуждения в литературе очень мало. В литературе отсутствуют или недостаточно представлены данные:

- по деградации энергии по триплетным уровням;
- по временам жизни и интенсивности ЗФ и ФОС в донорно- акцепторных парах;
- значения квантовых выходов люминесценции донора и акцептора;
- особенности функций диэлектрической проницаемости металла, НЧ которого участвуют в плазмонном переносе энергии в выбранной паре взаимодействующих молекул.

Поэтому в нашей работе с экспериментальной точки зрения мы попытаемся оценить вклад плазмонной энергии в каналы дезактивации электронного возбуждения донора и акцептора в паре, а так же оценим эффективность влияния ПП на долгоживущие состояния молекул в присутствии диполь-дипольного

переноса энергии с учетом экспериментально измеренных функций диэлектрической проницаемости металла.

Раздел 1.3 Влияние локальной плазмонной энергии наночастиц на обменные процессы в молекулярных комплексах различной спиновой мультиплетности

Теоретическая и экспериментальная проблема переноса электронной энергии при наличии изменения спиновой мультиплетности является очень сложной, поскольку на изменение электронной конфигурации молекул влияет множество факторов: строение молекулы, ее спиновое состояние, среда, температура и т.п. Перенос энергии, связанный с изменением спиновой мультиплетности может происходить по диполь-дипольному механизму или по обменно-резонансному, но при наличии сильного спин-орбитального взаимодействия (СОВ). Спин-орбитальное взаимодействие является взаимодействием двух орбитальных моментов, вызванных относительным движением ядра и спином электрона. Результатом такого процесса является расщепление мультиплетных состояний атомов и молекул на систему близко расположенных уровней [63]. Благодаря такому расщеплению частично снимаются спиновые запреты, а переходы между уровнями различной мультиплетности становятся возможными. Так, например, поглощение $T_1 \leftarrow S_0$ в молекулах будет осуществляться при наличии спин-орбитальной связи.

В современной литературе работ по исследованию СОВ не так много. Отметим некоторые из них. Так, например, в работе [64] исследовано влияние СОВ в тонких пленках висмута. Показано, что время спин-орбитального взаимодействия много меньше времени фазовой релаксации электронов. Авторы утверждают, что сильная спин-орбитальная релаксация связана с поверхностным рассеянием электронов. Так же с ростом толщины пленки висмута интенсивность СОВ

должна ослабляться, что подтверждается ростом значений времени спин-орбитального рассеяния. Существуют работы и по исследованию СОВ в полупроводниковых квантовых точках и квантовых ямах [65,66].

Отметим, что существует эффект внешнего и внутреннего тяжелого атома. В том случае, когда сложная органическая молекула в своей структуре содержит тяжелые атомы, данный эффект проявляется в сильном тушении флуоресценции молекулы и ускорении безызлучательного интеркомбинационного перехода $S_1 \rightarrow T_1$. Эффект внешнего тяжелого атома (ВТА) проявляется, когда тяжелые атомы, такие как, например, I, Br, находятся в среде. Он может быть вызван образованием контактного комплекса с переносом заряда. Как результат: смешение волновых функций и частичное снятие спиновых запретов.

По участию ВТА в процессах плазмонного усиления или ослабления флуоресценции сложных органических молекул можно отметить лишь несколько работ. Следует сказать, что экспериментальные исследования и интерпретация результатов, как правило, значительно затруднены, вследствие наложения двух сложных эффектов межмолекулярного взаимодействия. Так, например, в работе [40] процесс тушения красителя SYBR Green в двухцепочечной ДНК в присутствии НЧ золота был объяснен эффектом тяжелого атома НЧ золота, что для нас не совсем понятно. Помимо этого авторы говорят об отсутствии временной зависимости люминесценции красителя от концентрации тушителя. В качестве внешнего тяжелого атома выступали атомы наночастиц золота, которые служили причиной ускорения интеркомбинационных переходов в триплетное состояние молекул красителя. Получено «супертушение» флуоресценции красителя даже при очень малых концентрациях НЧ. Авторы объясняют такое тушение образованием комплексов. Механизм тушения – статический. Авторы говорят об отсутствии временной зависимости от концентрации. Даже при самых малых концентрациях наночастиц времена люминесценции красителя не изменяются. Данные предположения с нашей точки требуют дополнительных измерений, поскольку комплексы с переносом заряда в силу торможения дезактивации энергии синглетных состояний должны приводить к значительному

спаду по времени жизни. Авторы так же утверждают, что наличие СОВ, вызванного присутствием ВТА (атомы НЧ золота) приводят к ускорению интеркомбинационного перехода в триплетное состояние и это триплетное состояние может так же вступить в реакцию с образованием комплекса переноса заряда.

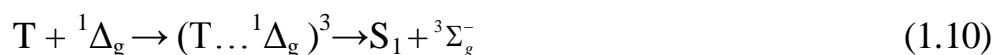
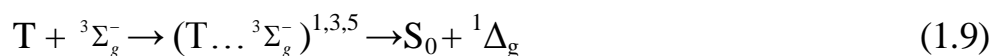
В одной из современных работ впервые [67] рассматривался триплет-синглетный перенос энергии от молекул эритрозина к молекуле метиленового голубого в пленках ПВХ на серебряной поверхности. Перенос энергии осуществляется по индуктивно-резонансному механизму с триплетного уровня донора на синглетный уровень акцептора. О наличии переноса авторы судят по данным кинетики затухания флуоресценции донора. С увеличением концентрации акцептора скорость переноса уменьшается. Авторами было получено уменьшение времени жизни флуоресценции донора в присутствии слоя серебра в паре. Обнаружено уменьшение эффективности переноса энергии в паре при наличии слоя серебра. Авторы объясняют это наличием двух каналов переноса – прямого диполь-дипольного и плазмонного, связанного с возбуждением соответствующих колебательных мод в металле.

В научной литературе очень мало экспериментальных работ по исследованию скорости дезактивации энергии между уровнями разной мультиплетности в присутствии внешнего тяжелого атома (ВТА) и, тем более, нет исследований по комбинированному влиянию плазмонных полей и ВТА на процессы дезактивации возбужденных состояний молекул.

В данной работе [54] будет рассмотрен запрещенный по спину синглет-триплетный перенос энергии в паре родамин 6Ж - акрифлавин. Ранее такого рода исследование проводилось в работе [68], когда донор и акцептор (эозин, флуорантен) энергии находятся в клетке растворителя и свидетельством, запрещенного по спину, переноса энергии являлось высвечивание замедленной флуоресценции молекул акцептора. С тех пор подобные исследования проводились в основном при азотных температурах. Поэтому в данной работе будут приведены результаты экспериментальных исследований процессов

быстрой флуоресценции и замедленной флуоресценции донора (РБЖ) и акцептора (АКР) при стационарном и импульсном фотовозбуждении на длине волны $\lambda=530$ нм в присутствии наночастиц золота и внешнего тяжелого атома – КИ. В работе будет показано, что распространение в молекулярной системе электромагнитных волн локальных поверхностных плазмонов НЧ Au в большей мере сказывается на изменении времени жизни триплетных состояний и эффективности $S \rightarrow T$ -переноса энергии. А эффект ВТА, как было выяснено, приводит к значительному росту интенсивности ЗФ акцептора в паре и к примерному равенству времен $\tau_{\text{ДП}}$ донора и акцептора.

Не менее интересной задачей, связанной с рассмотрением дезактивации энергии в контактных комплексах различной спиновой мультиплетности в присутствии плазмонных взаимодействий, является задача взаимодействия синглетного кислорода с сенсibilизатором. Все фотофизические процессы протекают в контактных комплексах и связаны с изменением спина. В научной литературе особое внимание уделяется рассмотрению электронного строения молекулы O_2 и механизмам преодоления спинового запрета в электронных переходах как молекуле кислорода, так и ее комплексах с органическими молекулами [69,70]. Основным механизмом переноса энергии от сенсibilизатора к кислороду является процесс тушения триплетных состояний донора согласно нижеприведенным уравнениям:



В 1931 г. в работе Каутского [71] процесс тушения фосфоресценции молекул триафлавина, адсорбированных на силикагеле, был объяснен генерацией синглетного кислорода в ${}^1\Delta_g$ – электронном состоянии с последующей его аннигиляцией с триплетными молекулами сенсibilизатора, завершающейся высвечиванием квантов замедленной флуоресценции сенсibilизатора. Впервые время жизни люминесценции синглетного кислорода ${}^1\Delta_g$ в растворах было измерено А.А. Красновским в 1976 году [72] на длине волны $\lambda = 1272$ нм. С тех

пор не ослабевает интерес к активным формам кислорода [73], в том числе к синглетному кислороду ($^1\Delta_g$).

Большая работа по описанию процессов с участием синглетного кислорода была проделана авторами [74,75]. Именно они сделали вывод о том, что тушение возбужденных триплетных состояний молекулы сенсibilизатора кислородом в сотни раз быстрее, чем тушение обусловленное ускорением внутримолекулярных переходов. Скорость тушения триплетных состояний сенсibilизатора и длительность существования контактных комплексов сильно зависят от скорости диффузии кислорода в рассматриваемой среде. Известно, что кислород обладает высокой способностью образовывать комплекс с переносом заряда ввиду наличия пары не поделённых электронов. В работах [69] дан полный анализ механизмов электронной активации синглетного кислорода и влияние магнитных и электрических взаимодействий в комплексах столкновения молекул с кислородом во всех электронных состояниях $-^3\Sigma_g^-$; $^1\Sigma_g^+$ (13121 см^{-1}); $^1\Delta_g$ (7882 см^{-1}) соответственно триплетном основном и синглетных возбужденных состояниях. В работе [73] дан полный исторический обзор исследований по молекулярному кислороду.

Активная форма кислорода, известная благодаря своим фотофизическим и магнитным свойствам, участвует во многих процессах с молекулярными и биологическими системами [74-76], поэтому очень удивительно, что мало работ, в которых исследовалось бы влияние плазменных процессов на контактные комплексы, в которых происходит изменение спина. Данная задача является весьма актуальной, но работ в таком ключе нет, поскольку она очень сложна. Даже в условиях наличия высокоточной оптической техники синглетный кислород остается очень трудно-регистрируемым объектом. Так же с кислородом довольно сложно работать, ввиду его окислительной способности, но механизмы переноса энергии с участием кислорода продолжают интересовать ученых [79,80].

Например, в работе [81] исследовали влияние кислорода на спектры и кинетику люминесценции кремниевых нанокристаллов в водных суспензиях при

различном давлении. Образующийся синглетный кислород адсорбируется на поверхности кремния. В работе приведены зависимости эффективности генерации синглетного кислорода. Показано, что при низком давлении характер зависимости линейно возрастает, а при высоком давлении происходит сильное насыщение. Тушение экситонной люминесценции нанокристаллов с уменьшением времени релаксации в присутствии кислорода авторы объясняли передачей энергии от экситонов к молекулам кислорода, адсорбированных на поверхности нанокристаллов. Уменьшение интенсивности флуоресценции экситонов авторы так же связывают с переходом ${}^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ в молекуле кислорода и с образованием супероксидных кислородных соединений.

Обменные процессы, связанные с фотофизикой молекулярного синглетного кислорода в различных средах, с его фотобиологической активностью, продолжают интенсивно исследоваться методами кинетической спектроскопии [82-84] и являются актуальными в связи с широким применением активного кислорода в фотодинамической терапии и фотобиологии [85,86]. Основной особенностью применения молекулярного синглетного кислорода в фотобиологии и медицине является его высокая окислительная способность, которая позволяет ингибировать раковые клетки путем внедрения в пораженную зону подходящего сенсibilизатора.

Существует ряд и теоретических работ по моделированию процессов переноса энергии между сенсibilизатором и кислородом [87,88]. Теоретические исследования взаимодействия молекулярных систем с кислородом автора [88] базируются на кинетическом уравнении:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\Delta}(r, z, t) = -\frac{1}{\tau_{\Delta}} n_{\Delta}(r, z, t) + D_{\Delta} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] n_{\Delta}(r, z, t) + 4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_T(r, z, t) n_{O_2} - 4\pi r_0 D_m^{\Delta} n_T(r, z, t) n_{\Delta}(r, z, t) \quad (1.11)$$

В [89] построены математические модели кинетики крос-аннигиляционной люминесценции сенсibilизатора в пленках Ленгмюра-Блоджетт.

Важным вопросом в исследовании обменных процессов, связанных с синглетным кислородом является описание данных процессов в рамках квантово-механической теории [69]. В этом приближении синглетное дважды вырожденное

${}^1\Delta_g$ состояние молекулы кислорода в контакте с эозином (без учета возмущений) можно представить в виде:

$${}^1\psi_1 = {}^1({}^1\Delta_g S_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{\pi}x\bar{x}| - |\pi\bar{\pi}y\bar{y}|) \quad {}^1\psi_2 = {}^1({}^1\Delta'_g S_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{\pi}xy| - |\pi\bar{\pi}x\bar{y}|) \quad (1.12)$$

Здесь x, y означают две вырожденные молекулярные орбитали (МО) молекулы кислорода, занятые двумя неспаренными электронами; π означает верхнюю занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) эозина. Черточка сверху означает МО со спином β , символ без черточки – МО с α -спином.

Рассматривая электронные состояния молекулярного кислорода, в том числе синглетного кислорода, можно заметить, что при изменении внешнего локального магнитного поля, создаваемого ВТА, создав дополнительно поля резонансно возбужденных поверхностных плазмонов, можно попытаться получить новые сведения об интеркомбинационных переходах в комплексах с молекулярным кислородом. Так, в нашей работе [90] проведены спектрально-кинетические исследования взаимодействия плазмонных волн с контактными комплексами, подробно рассмотрено влияние плазмонов НЧ золота на интенсивность и время жизни люминесценции синглетного кислорода на $\lambda=1272$ нм. Исследовано влияние плазмонов на процесс синглет-триплетной аннигиляции триплетных состояний сенсibilизатора и молекул синглетного кислорода.

Возбужденное триплетное состояние молекулы эозина можно представить как π - π^* переход с верхней занятой МО на низшую вакантную (НВ) МО π^* . В нашей работе будут представлены комбинации этого триплета с различными состояниями молекулы кислорода. Все эти состояния квазивырожденные и имеют разную спиновую структуру, однако они могут смешиваться за счет обменного взаимодействия с плазмонными состояниями НЧ. Важную роль при этом играют примеси состояний с переносом заряда. В данной работе впервые будут предприняты попытки разобраться в механизмах обменных взаимодействий, протекающих в контактных комплексах с триплетными

состояниями сенсibilизатора и триплетными и синглетными состояниями кислорода в присутствии поверхностных плазмонов.

В связи с вышеизложенным, нами сформулированы следующие задачи в области спектрально-кинетических исследований по влиянию плазмонной энергии на молекулярные комплексы:

1. Исследовать роль резонансных плазмонных возбуждений в НЧ Ag цитратного гидрозольа и абляционных НЧ Au в S-T переносе электронной энергии между молекулами родамина 6Ж и акрифлавина при стационарном и импульсном фотовозбуждении.
2. Определить вклад спин орбитального взаимодействия, вызванного внесением внешнего тяжелого атома соли KI в «канал» безызлучательного переноса энергии в донорно-акцепторной паре; оценить его влияние на интенсивность и времена дезактивации замедленной флуоресценции акцептора в паре родамин 6Ж – акрифлавин.
3. Установить механизм влияния плазмонов, генерируемых в абляционных НЧ золота, на процессы переноса энергии электронного возбуждения между молекулой-сенсibilизатором и молекулой кислорода в тонких пленках поливинилбутираля (ПВБ).
4. Оценить квантовый выход люминесценции синглетного кислорода.
5. Определить механизм влияния НЧ золота на люминесценцию и время жизни синглетного кислорода, а также на константу синглет-триплетной аннигиляции триплетных молекул сенсibilизатора и молекул синглетного кислорода.
6. Сравнить экспериментальные результаты двухстадийного процесса синглет-триплетной аннигиляции с разработанной теоретической моделью.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ

В данной главе будут описаны методики получения растворов различных концентраций наночастиц благородных металлов серебра и золота.

Для получения раствора наночастиц серебра и золота был выбран метод лазерной абляции чистого металлического образца в жидкости. Данный метод был выбран так как позволяет получить частицы необходимого размера с радиусом ≈ 40 нм, а в силу того, что в процессе изготовления частиц никаких стабилизаторов не применялось по окончании абляции получался чистый коллоидный раствор НЧ без каких-либо примесей или солей. Для сравнения влияния поверхностных плазмонов, генерируемых в НЧ, на процессы переноса энергии использовались НЧ полученные методом химического восстановления из исходного раствора. Особое внимание будет уделено технологии приготовления серебряных поверхностей различной пористости.

Будут так же освещены технологии приготовления пленок красителей различных концентраций на основе поливинилового спирта и повинилбутираля марки ХЧ. Поскольку вся работа выполнена на высокоточном оптическом оборудовании, то методику проведения спектрально-кинетических измерений мы постараемся описать максимально подробно. В данной главе будет рассказано о современном методе исследования различных поверхностей - эллипсометрии, который в настоящее время нашел свое широкое применение в области исследования оптических свойств различных проводниковых гетероструктур в микроэлектронике и оптоэлектронике.

Раздел 2.1 Получение гидрозолей серебра и золота. Исследование их спектральных характеристик

2.1.1 Получение наночастиц серебра и золота методом лазерной абляции в водных и спиртовых растворах

НЧ золота изготавливали методом лазерной абляции золотой пластины (999,99) в спирте с помощью фемтосекундного лазера с компрессором марки ТЕТА-Х (ТЕТА *Yb* amplifier system) фирмы AVESTA (длительность импульса $\tau=280$ фс, с компрессором – $\tau=30$ фс), энергией накачки $W=200$ мкДж. Частоту повторения и количество импульсов задавали внешним генератором. Объем воды (спирта) в кювете с мишенью составлял $V=1,2$ мл, время абляции 5 мин; толщина слоя спирта над поверхностью золотой пластины равнялась 2 мм. Каждый пакет импульсов лазера фокусировали в новое место пластинки. Стабилизаторы коллоидного раствора НЧ не применяли, однако его устойчивость была достаточно длительной. После абляции раствор принимал розово-фиолетовый цвет.

Наночастицы серебра изготавливались методом лазерной абляции полированной серебряной пластины в воде. Использовалась бидистиллированная вода. Объем воды в кювете с мишенью составлял $V = 2,5$ мл, время абляции 8мин; толщина слоя жидкости над поверхностью полированной серебряной пластины равнялась $l=3$ мм. Каждый пакет импульсов лазера фокусировался в новое место пластинки из серебра. Стабилизаторы коллоидного раствора АНЧ серебра не применялись, однако устойчивость коллоидного раствора была достаточно длительной. После абляции раствор становился желтым.

Концентрацию полученных наночастиц в растворе определяли по потерям в массе чистого металлического образца по формуле:

$$N_{Ag} = \frac{\Delta m}{m}, \quad (2.1)$$

где Δm – разница в массе металлического образца до и после абляции; m – масса одной частицы ($m = V \cdot \rho$). Концентрация полученных абляционных наночастиц серебра в растворе составляла $C_{Ag} = 3,5 \cdot 10^{-8}$ М. Концентрация золота, рассчитанная по вышеуказанным формулам, в растворе была $C_{Au} = 0,13 \cdot 10^{-9}$ М.

2.1.2 Получение наночастиц серебра методом химического восстановления из исходного раствора

В 250 мл дистиллированной воды растворяли 22,5 мг $AgNO_3$. Раствор доводили до кипения при интенсивном перемешивании, после чего быстро по каплям добавляли 4,5 мл водного раствора цитрата натрия с концентрацией 1%, что соответствовало молярному соотношению $AgNO_3/Na_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$, равному 1:1,029. Сразу после смешения реагентов раствор принимал желто-зеленую окраску. Поскольку частицы серебра получали при некотором избытке восстановителя, то можно считать, что практически все исходное серебро восстанавливалось до металлического состояния. Концентрация полученного раствора рассчитывалась по формуле:

$$N = \frac{3m}{4\pi r^3 \rho}, \quad (2.2)$$

где m – масса серебра в растворе ($m = 57,18$ г); r – радиус наночастиц; $\rho = 10,5$ г/см³ – плотность серебра. Молярная концентрация серебра, моль/л:

$$C = \frac{N}{N_A V}, \quad (2.3)$$

где N – число частиц в растворе; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$, моль⁻¹ – постоянная Авогадро, V – объем раствора. Концентрация наночастиц серебра в растворе составляла $C_{Ag} = 10^{-8}$ М.

2.1.3 Исследование размеров наночастиц металлов в водных и спиртовых растворах

Для измерения размеров наночастиц использовался метод динамического рассеяния света (ДРС) [91,92]. Принцип измерения размеров частиц основан на измерении флуктуаций интенсивности рассеянного света на частицах находящихся в объеме в разные моменты времени. Метод ДРС позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света (см. рисунок 2.1). Затем из коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц согласно известной формуле

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_p}, \quad (2.4)$$

где I – интенсивность рассеяния света; τ – время задержки; k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура раствора; η – вязкость растворителя; R – гидродинамический радиус частиц

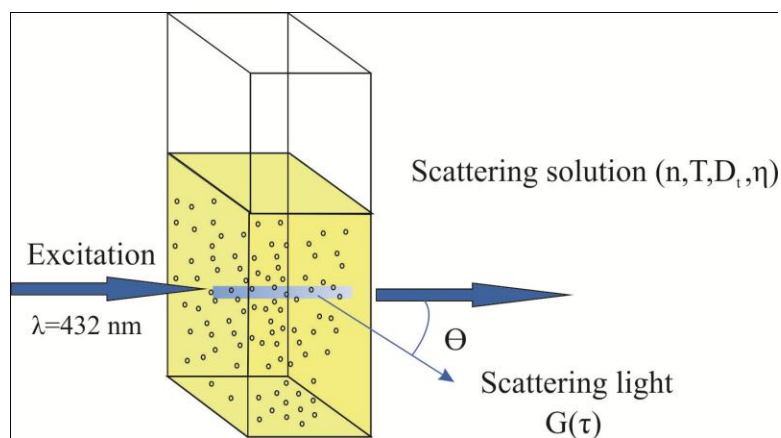


Рисунок 2.1 – Схема процесса рассеяния наночастиц в объеме

Полученные различными способами наночастицы серебра и золота были исследованы на фотокорреляционной установке Photocor – Complex (см. рисунок 2.2), которая оснащена двумя лазерами $\lambda=432$ нм и $\lambda=652$ нм. Для измерения размеров наночастиц использовался лазер длиной волны $\lambda=432$ нм.

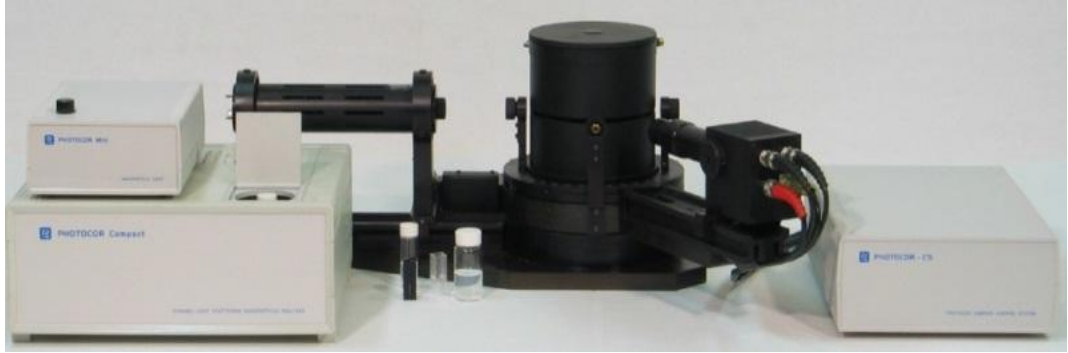


Рисунок 2.2 – Фотокорреляционная установка Photocor – Complex

Программное обеспечение Photocor – Complex рассчитывало временную автокорреляционную функцию $G(\tau)$ по формуле (2.5) и коэффициент диффузии D , который связан с радиусом рассеивающих частиц соотношением (2.4):

$$G(\tau) = \langle I(0)I(t - \tau) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} I(t)I(t - \tau) dt, \quad (2.5)$$

где интенсивность I имеет различные значения: во время t и $(t - \tau)$; t_m - время интегрирования (время накопления корреляционной функции), τ - время задержки между двумя точками во времени. Очевидно, что при $\tau = 0$, автокорреляционная функция равна среднеквадратичной интенсивности $\langle I \rangle^2$.

$$G(\tau) = \langle I \rangle^2 \quad (2.6)$$

Результатом измерений является корреляционная функция второго порядка – корреляционная функция флуктуаций интенсивности рассеянного света.

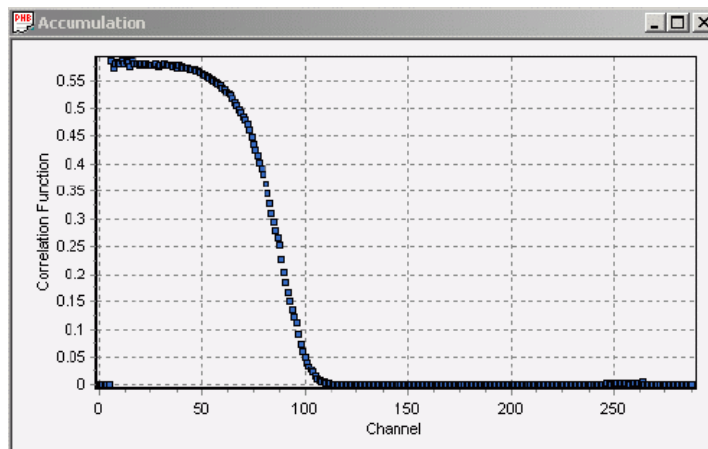


Рисунок 2.3 – Корреляционная функция флуктуаций интенсивности рассеянного света

Так, например, функция распределения интенсивности рассеянного света по размерам для абляционных НЧ серебра в водном растворе представлена на рисунке 2.4.

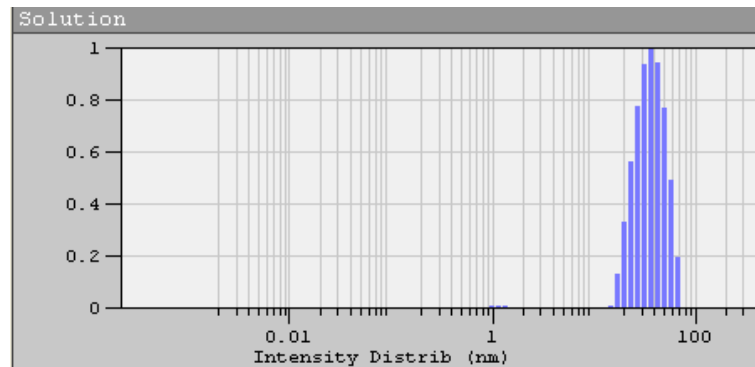


Рисунок 2.4 – Функция распределения интенсивности рассеянного света по размерам для абляционных наночастиц серебра

Данные о радиусах наночастиц серебра и золота различной морфологии представлены в таблице 2.1.

Т а б л и ц а 2 . 1 – Радиусы наночастиц металлов в различных средах согласно данным Photocor – Complex

Me в среде	Ag в воде	Au в воде	Ag в этиловом спирте	Au в этиловом спирте	Ag цитратное
r, нм	35,75	40,75	29,56	37,60	31,36

Выражаем огромную благодарность кандидату хим. наук Слежкину Василию Анатольевичу за помощь в приготовлении цитратного гидрозоля серебра.

Раздел 2.2 Получение серебряных поверхностей методом электрохимического осаждения

Электроосаждение серебра на медную подложку проводили на установке, электрическая схема которой приведена на рисунке 2.5.

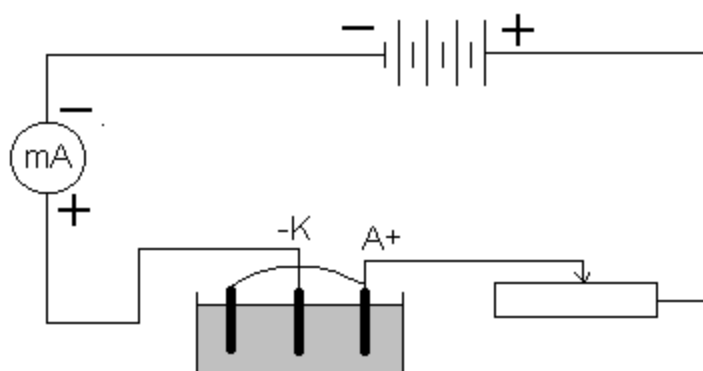


Рисунок 2.5 – Схема установки для электроосаждения серебра: К – катод – образец с медной основой, А – серебряный анод

Нами предпринята отработка методики получения серебряной поверхности с заданной шероховатостью путем анодного растворения катодного покрытия в электролите серебрения. Электролит был следующего состава, г/л: калий железистосинеродистый – 35; калий роданистый – 80; калий углекислый – 35; серебро (в пересчете на металл) – 25. По своим свойствам данный электролит близок к цианистому, так как разряд ионов серебра идет из цианистого комплекса: $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-} + e^- = \text{Ag} + 3 \text{CN}^-$, поэтому все зависимости в этом электролите идентичны цианистому, в частности, выход по току близок к 100 %.

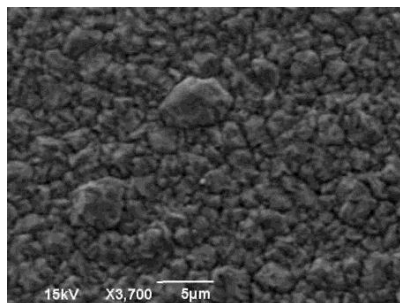
Перед серебрением медную поверхность образца полировали пастой ГОИ до металлического блеска. После полировки поверхность промывали этанолом, затем обезжировали в 5 %-ном растворе карбоната натрия и активировали поверхность в 0,25%-ном растворе азотной кислоты в течение 10–15 с. Электроосаждение серебра проводили при температуре 18–20 °С и плотности тока 0,5 А/дм² в течение 15 мин, что соответствовало матовой серебряной пленке

толщиной $\delta=5$ мкм. Длительность электролиза для получения покрытия заданной толщины рассчитывали по формуле, основанной на законах Фарадея:

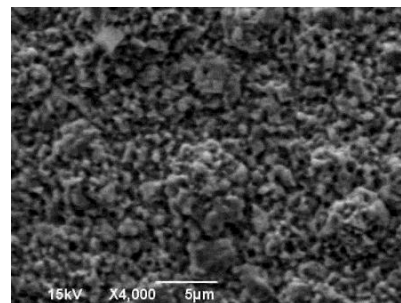
$$\tau = \frac{\delta \cdot 60 \cdot \rho}{D_k \cdot k \cdot \eta}, \quad (2.7)$$

где τ – длительность электролиза, мин; $\eta=100\%$ – выход по току; D_k – плотность тока, А/дм²; $k=4,0245$ г/(А·ч) – электрохимический эквивалент серебра; $\rho=10,5$ г/см³ – плотность серебра, г/см³; δ – толщина покрытия, мкм.

Затем изменяли шероховатость поверхности путем анодного растворения при плотности тока 5 мА/см² серебряной пленки на слой толщиной 0,5 мкм. После электролиза серебряную поверхность промывали в течение 30 мин проточной водой от солей электролита и высушивали при комнатной температуре. На рисунке 2.6 представлены сканы поверхностей серебряных пленок, из которых видно, что пленки содержат зерна размером от 0,5 до 3 мкм. Анодное растворение, например, на толщину 0,5 мкм приводит к уменьшению размера зерен до 0,3 мкм (300 нм) и менее.



а)



б)

Рисунок 2.6 – Сканы поверхности серебряных пленок: после электроосаждения (а); с анодным растворением 0,5 мкм (б)

Выражаем огромную благодарность кандидату хим. наук Слежкину Василию Анатольевичу за помощь в приготовлении серебряных поверхностей.

Раздел 2.3 Методика приготовления пленок красителей на основе поливинилового спирта и поливинилбутираля

Для решения задачи о диполь-дипольном синглет-синглетном переносе энергии с участием плазмонов была выбрана пара красителей эозин (Э)-метиленовый голубой (МГ) ввиду хорошего перекрывания спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора. Красители эозин и метиленовый голубой марки ХЧ и дополнительно были перекристаллизованы из спиртового раствора. Пленки изготавливали на основе поливинилового спирта (ПВС) марки ЧДА. Для приготовления пленок использовали спиртовой раствор эозина исходной концентрацией $C = 10^{-3}$ М и водный раствор метиленового голубого исходной концентрацией $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М и $C = 10^{-3}$ М. В данную смесь добавляли абляционные наночастицы серебра (АНЧ) концентрацией $N = 2,1 \cdot 10^{17} \text{ л}^{-1}$, $1 \cdot 10^{17} \text{ л}^{-1}$, $0,5 \cdot 10^{17} \text{ л}^{-1}$. Полученный раствор наносили на стекло и сушили при комнатной температуре. Концентрация Э в полимере выбиралась постоянной $C = 9,35 \cdot 10^{-3}$ М, МГ - $C = 1,06 \cdot 10^{-3}$ М и $2,3 \cdot 10^{-3}$ М. Толщина пленки составляла $\delta \approx 20$ мкм, была найдена из следующих известных соотношений:

$$m_{\text{ПВС}} = \omega \cdot m_p \quad V_{\text{ПВС}} = m_{\text{ПВС}} / \rho \quad \delta = V/S, \quad (2.8)$$

где ω – молярная концентрация ПВС $\omega = 6\%$; m_p – масса раствора красителя $m_p = 0,34$ г; ρ – плотность ПВС $\rho = 1,27$ г/см³; S – площадь поверхности стекла $S = 4,25$ см².

Для исследования влияния поверхностных плазмонов на безызлучательный синглет-триплетный перенос энергии была выбрана пара красителей Родамин 6G(Р6Ж) – акрифлавин(АКР). Генерацию ЛПП осуществляли фотовозбуждением НЧ цитратного гидрозоля Ag, синтезированного химическим восстановлением, и НЧ Au, полученных фемтосекундной лазерной абляцией. Для приготовления пленок ПВС использовали водные растворы Р6G и АКР исходной концентрацией $C = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М соответственно. В данную смесь добавляли НЧ Ag или Au с начальными концентрациями $C = 4,6 \cdot 10^{-11}$ и $C = 6,5 \cdot 10^{-11}$ М соответственно.

Концентрация ПВС составляла 8%. Полученный раствор наносили на стекло и сушили при комнатной температуре. Толщина пленки составляла $d \approx 20$ мкм.

В экспериментах по исследованию влияния наночастиц золота на обменные процессы в контактных комплексах использовался краситель эозин. Полимерные пленки готовили путем налива на стекло 6%-го спиртового раствора поливинилбутираля (ПВБ) марки ЧДА с последующим высушиванием при комнатной температуре. Пленки допировали эозином (Э) и НЧ золота, полученными методом лазерной абляции в спирт. Концентрация в пленках: эозина – $C = 4,3 \cdot 10^{-4}$ М, АНЧ – $C(\text{Au}_n) = 0,25 \cdot 10^{-9}$ и $0,5 \cdot 10^{-9}$ М. Толщина пленок составляла $d \approx 20$ мкм. Кислородопроницаемость пленок поливинилбутираля составляет $\Pi \approx 9,5 \cdot 10^{-10}$ см³·мм/см²·с·см рт. ст. [93].

Раздел 2.4 Методика измерения спектров поглощения растворов коллоидных наночастиц и пленок красителей

Спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600 с интегрирующей сферой в диапазоне $\lambda = 300-700$ нм.



Рисунок 2.7 – Спектрофотометр Shimadzu UV-2600

Измеряемые величины прибора: поглощение (Abs), пропускание (%T), отражение (%R), энергия (E). Программное обеспечение UVProbe позволяет работать в спектральном, фотометрическом и кинетическом режимах. Конструкция кюветного отделения позволяет устанавливать различные дополнительные приставки: интегрирующую сферы ISR-2600, дополнительное кюветное отделение MPC-2600 для образцов большого размера, кювету для порошкообразных образцов, держатель пленок. Спектральный диапазон измерений – 200-900 нм.

Полученные спектры поглощения растворов гидрозолей наночастиц золота и серебра, полученных методом лазерной абляции в воде и спирте представлены на рисунке 2.8.

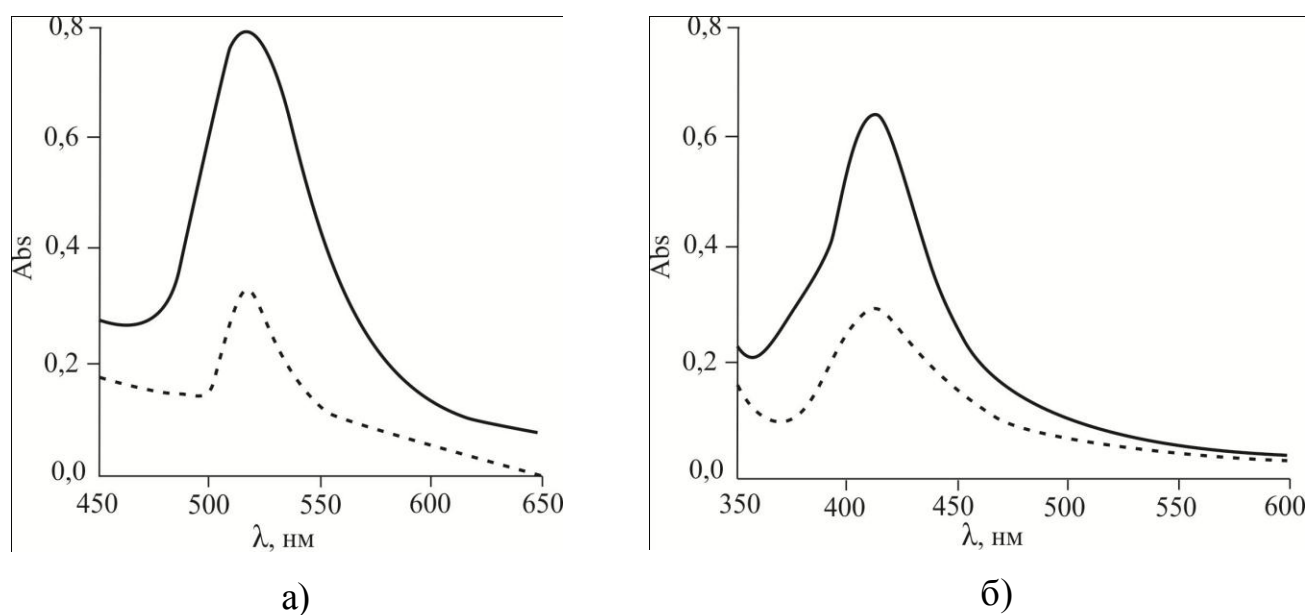


Рисунок 2.8 – Спектры поглощения растворов наночастиц золота(а) и серебра(б): сплошная кривая – в воде; пунктирная кривая – в спирте

Раздел 2.5 Проведение люминесцентных и кинетических измерений пленок с молекулами красителей

Спектрально-кинетические исследования проводили на высокоточной оптической системе Fluorolog-3 фирмы Horiba (Франция), который оснащен непрерывной и импульсной ксеноновой лампой. Установка и принципиальная схема Fluorolog-3 представлены на рисунках 2.9, 2.10.



Рисунок 2.9 – Оптическая система Fluorolog-3

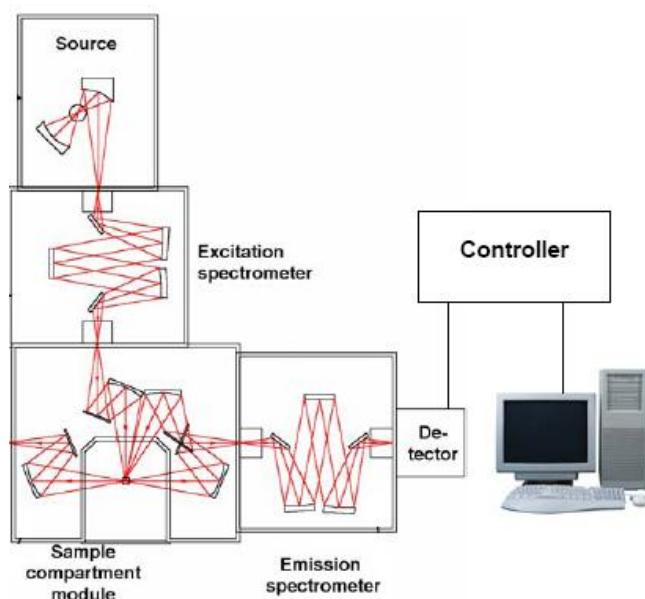


Рисунок 2.10 – Принципиальная схема установки Fluorolog-3.

Излучение проходит через спектральный блок, который направляет на образец свет одной длины волны. В камере для образцов осуществляется возбуждение люминесценции молекул красителей. Излучение от образца проходит через эмиссионный спектрометр, который передает сигнал на фотоумножитель. Спектр создается при пошаговом продвижении монохроматора в диапазоне длины волны и фиксации изменения интенсивности в зависимости от длины волны. Компоненты спектрофлуориметра подключаются к контроллеру, который передает и получает информацию от компьютера. Монохроматоры оснащены двумя решетками, что обеспечивает высокую чувствительность. Fluorolog-3 фирмы Horiba оснащен двумя детекторами S1 и S2 – для работы в видимой и ИК областях. Спектры быстрой люминесценции молекул красителей снимали при работе непрерывной Хе лампы в видимом диапазоне при комнатной температуре. Интенсивность люминесценции молекул выражена в единицах счета фотонов (CPS – Counts per second). При регистрации спектров люминесценции синглетного кислорода ($\lambda=1272$ нм) применяли охлаждаемый ИК - детектор 1427C (Horiba). С целью увеличения концентрации триплетных молекул сенсбилизатора синглетного кислорода в канал фотовозбуждения образцов в прибор Fluorolog-3 дополнительно вводили излучение непрерывного твердотельного лазера марки LCS-DTL-317 с выходной мощностью $W=100$ мДж на длине волны $\lambda=532$ нм. Все образцы возбуждали под углом $\alpha=30^\circ$.

Для измерения квантового выхода люминесценции молекул красителей применялась специальная приставка к системе Fluorolog – интегрирующая сфера (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 – Интегрирующая сфера Quanta-φ

Направленное излучение источника подается в интегральную сферу на люминесцирующий образец по оптоволоконному кабелю. Обратный отклик от образца проходит через второй кабель и возвращается в оптическую систему, далее направляется в эмиссионный монохроматор. Внутренняя часть сферы покрыта материалом Spectralon, который имеет широкий и ровный спектр отражения $R = 95\%$ в интервале длин волн $\lambda = (250-2500)$ нм.

Сначала измеряли спектр люминесценции образца, затем спектр люминесценции пустой сферы. Численно квантовый выход определяется следующим соотношением:

$$\phi = (E_c - E_a) / (L_a - L_c), \quad (2.9)$$

в котором $L = \Phi M / \pi A$; $M = \rho / (1 - \rho(1-f))$,

где E_c – интенсивность люминесценции образца, вызванная возбуждением источника; E_a – интенсивность люминесценции пустой сферы; L_a – яркость, определяемая плотностью потока излучения пустой сферы; L_c – яркость, определяемая плотностью потока излучения сферы с образцом; A – площадь освещения; π – угол отражения; ρ – коэффициент отражения $\rho \sim 0,95$; $f \sim 0,03$; M – интегральный множитель сферы (лежит в пределах от 10 до 30).

Времена жизни быстрой флуоресценции измеряли в режиме счета фотонов [94] при помощи твердотельных импульсных диодов NanoLed-451 нм с длительностью импульса $\tau = 1,2$ ps, NanoLed-505 нм с длительностью импульса $\tau < 200$ ps. Импульс источника измерялся на длине волны возбуждения и интегрально вычитался из общего контура кривой затухания. Программное обеспечение позволяло проводить расчеты с одной и более экспонентами. Погрешность расчетов времени жизни быстрой флуоресценции составляла $\Delta = 0,01$ нс. Для измерения времени жизни молекул при возбуждении поляризационным излучением ставили ручной поляризатор марки FC-OP-Pol1.

Интенсивности и времена жизни замедленной флуоресценции и фосфоресценции молекул красителей измеряли в режиме задержки сигнала при работе импульсной Хе - лампы с предварительным заданием числа импульсов,

временем одного импульса, временем между импульсами. Кривая затухания времени жизни замедленной флуоресценции и фосфоресценции измерялась кусочно. Возбуждение образца осуществлялось серией импульсов. После серии импульсов открывалось временное окно и происходило накопление фотонов. Кривая затухания – это сумма всех фотонов накопленных в окне.

Измерения r и P производились так же на установке Fluorolog-3 методом вращающихся поляризаторов в максимуме свечения флуоресценции люминофоров и вычислялись по формулам:

$$P = \frac{I_{VV} - I_{VH}}{I_{VV} + I_{VH}}$$

$$r = \frac{I_{VV} - I_{VH}}{I_{VV} + 2I_{VH}}, \quad (2.10)$$

где I_{VV} , I_{VH} – параллельная и перпендикулярные компоненты излучения флуоресценции, соответственно. Ошибка измерения составляла 7-10 %; коэффициенты спектральной чувствительности были измерены и учтены при вычислениях.

Раздел 2.6 Методика спектроскопии рамановского рассеяния серебряных пленок. Исследование поверхностей металлических пленок методом сканирующей зондовой микроскопии

Рельеф шероховатой поверхности металлических пленок, полученных методом электрохимического осаждения был исследован на оптическом комплексе Centaur, изображенном на рисунке 2.12, с использованием модуля сканирующего зондового микроскопа (СЗМ), который в основном режиме работает как атомно-силовой микроскоп.



Рисунок 2.12 – Оптический комплекс Centaur

Сканирующий зондовый модуль включает два СЗМ сканера, поэтому Centaur поддерживает две методики сканирования: сканирование зондом (используется сканирующая головка Certus) и сканирование основанием (используется сканирующее основание Ratis).

В качестве источника монохроматического света для возбуждения вторичного излучения в комплексе используются источники лазерного излучения. Регистрация спектра рамановского излучения осуществляется ПЗС матрицей с заданием времени записи в программном обеспечении прибора и длиной волны лазерного излучения. Для спектроскопии рамановского излучения использовался лазер длиной волны $\lambda = 630$ нм.

Раздел 2.7 Измерение функции диэлектрической проницаемости методом эллипсометрии

Эллипсометрические измерения основаны на изменении состояния поляризации луча, отраженного от поверхности какого-либо материала (рисунок 2.13).

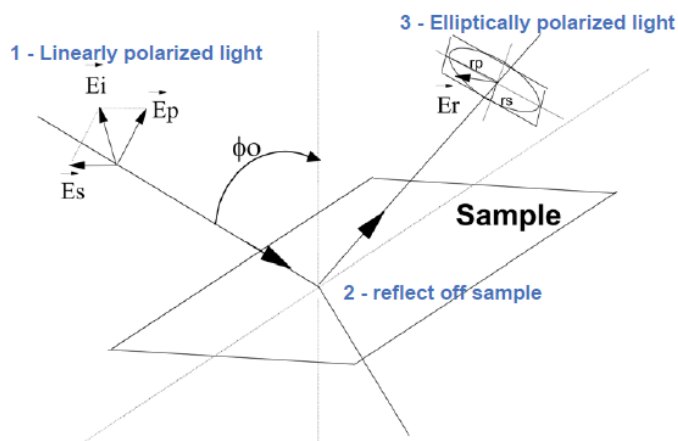


Рисунок 2.13 – Схема изменения поляризации луча, отраженного от поверхности

Измеряемыми параметрами являются комплексные коэффициенты Френеля r_s , r_p (r_s – коэффициент отражения Френеля для света поляризованного перпендикулярно плоскости падения луча; r_p – для света поляризованного параллельно плоскости падения луча), которые связаны с углами эллипсометрии ψ и Δ следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \psi &= \frac{|r_p|}{|r_s|} \\ \frac{r_p}{r_s} &= \operatorname{tg} \psi \cdot e^{i\Delta} \end{aligned} \quad (2.11)$$

которые благодаря встроенному математическому обеспечению преобразует данные коэффициенты в показатели преломления и отражения или же в функции диэлектрической проницаемости согласно выражениям (2.12).

$$\begin{aligned} \tilde{n} &= n + ik \\ \tilde{\varepsilon} &= \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \\ \tilde{\varepsilon} &= \tilde{n}^2 \\ \varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk \end{aligned} \quad (2.12)$$

Эллипсометр фирмы HORIBA JOBIN YVON, представленный на рисунке 2.14, так же позволяет измерять толщину слоя материала на различных поверхностях в том числе тонких нанометровых пленок и любых слоистых структур.



Рисунок 2.14 – Эллипсометр фирмы Horiba

Вычислительные процессы данного оптического прибора основаны на расчетных моделях двойного осциллятора, Друде-Лоренца, Друде-Зоммерфельда [13, 95]. Наиболее приемлемой моделью для описания реальных свойств металла является модель Друде-Зоммерфельда. Теория Друде свободных электронов описывается формулами:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega) &= 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \\ \varepsilon'(\omega) &= 1 - \frac{\omega_{pl}^2 \cdot \tau^2}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{\omega_{pl}^2 \cdot \tau^2}{\omega(1 + \omega^2 \cdot \tau^2)}\end{aligned}\quad (2.13)$$

где γ – частота столкновений электронов; τ – время релаксации (10^{-14} с); ε' , ε'' – действительная и мнимая части функции диэлектрической проницаемости соответственно. Расчетные данные и кривые функций определялись согласно данной модели. Так, например, функция диэлектрической проницаемости чистой

серебряной поверхности, измеренная на эллипсометре, представлена на рисунке 2.15.

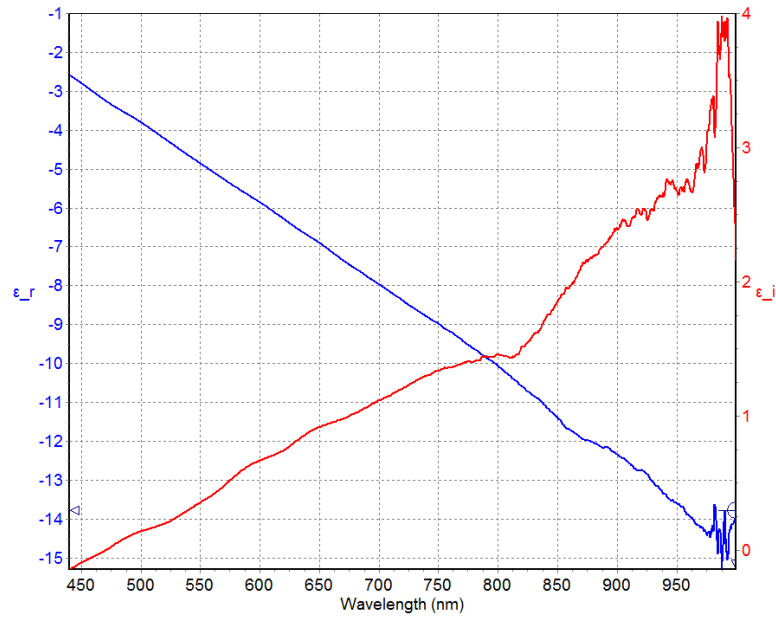


Рисунок 2.15 – Функции диэлектрической проницаемости серебряной пластины; Синий график – действительная часть функции; красный график – мнимая часть функции

Полученные кривые функций действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости во многом повторяют ход кривых, полученных авторами в работе [43] для серебряной поверхности изготовленной вакуумным напылением.

ГЛАВА 3. ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ФОТОПРОЦЕССОВ В МОЛЕКУЛАХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Раздел 3.1 Плазмонный резонанс в электрохимически осажденных серебряных пленках и его проявление во флуоресценции и гигантском комбинационном рассеянии света молекулами родамина 6Ж в толстых пленках поливинилового спирта

К началу данного диссертационного исследования неясными оставались вопросы передачи плазмонной энергии в однородном диэлектрике макроскопических размеров, поэтому интересными и актуальными были исследования, представленные в данном разделе.

В главе 1 было рассмотрено возникновение поверхностных плазмонов (ПП) на шероховатой поверхности благородных металлов в оптической части спектра и их распространение в диэлектрике, примыкающем к этой поверхности. Главной проблемой теоретико-экспериментальных исследований является точное установление глубины проникновения поля ПП в диэлектрик, поскольку этой величиной определяется весь спектр применения ПП на практике. Пожалуй, к самым первым полным теоретическим исследованиям этой проблемы можно отнести работу [96]. Авторами этой работы было показано, что глубина проникновения ПП в слой диэлектрика при возбуждении металлических пленок р-поляризованным светом металлических пленок может достигать $\delta_d \approx 8$ мкм. При этом поле ПП спадает в диэлектрике по экспоненциальному закону. В дальнейшем работах различных авторов [28, 97-101] были исследованы пленки полимеров различной физико-химической природы, которые ослабляли поле от металлических островков поверхности по закону $\approx 10^{-10}$ [97-98]. Во всех указанных исследованиях глубина проникновения поля ПП в тонких пленках

составляла до 10-20 нм [96]. В большинстве экспериментов исследователей возбуждение полимерных пленок с красителем осуществлялось в проходящем свете по схеме Кречмана (см. раздел 1.1). Представляло интерес произвести возбуждение флуоресценции молекул красителей, внедренных в толстую пленку полимера толщиной $d > 1 \mu\text{м}$, осажденную на поверхность пленки серебра различной шероховатости при различных углах возбуждения, степени поляризации света и толщины пленки полимера. При этом резонансно с молекулами красителей возбуждались ПП в шероховатой пленке серебра, поскольку в области $\lambda > 400 \text{ нм}$ пленки ПВХ прозрачны. Толщина пленки полимера выбиралась от 2,5 мкм до 25 мкм. При этом оптическая плотность красителя, в частности родамина 6Ж, оставалась постоянной и равной $D = 1,2$. Схема экспериментальной оптической ячейки представлена на рисунке 3.1.

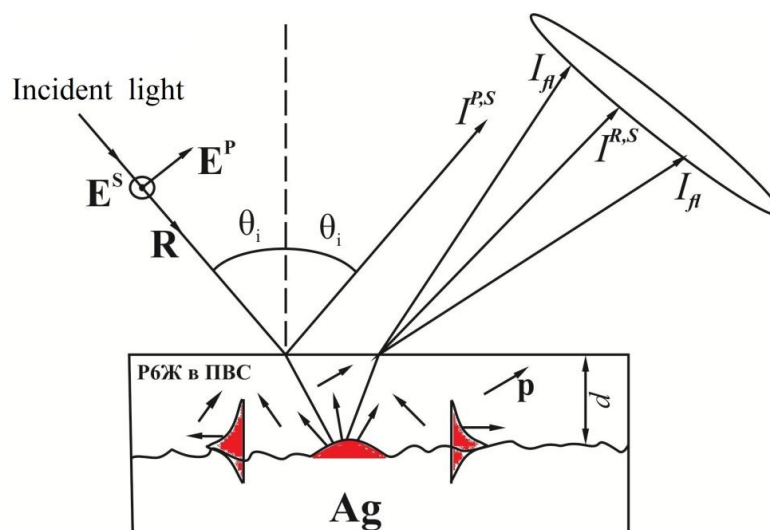


Рисунок 3.1 – Оптическая схема экспериментальной ячейки с пленкой красителя в ПВХ на поверхности серебряной пластинки

Хаотически в пленке полимера расположены диполи (\mathbf{p}) молекул красителей. Через I обозначены интенсивности флуоресценции (I_{fl}); интенсивности отраженные от полимерной пленки p - и s - компоненты поляризованного света ($I^{p,s}$); интенсивности отраженного от металлической пленки поляризованного света ($I^{r,s}$).

В первой серии было исследовано комбинационное и гигантское комбинационное рассеяние света (КРС и ГКРС) молекулами родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} M$) в пленках ПВС толщиной $d = 10$ мкм. В эксперименте исследовались следующие образцы: стекло пористое с ПВС и Р6Ж; серебряная пластина с электрохимически осажденным серебром, матовая с пленкой ПВС и Р6Ж; серебряная пластина серебра с анодным растворением поверхности пластины с электрохимическим осаждением на глубину $d \approx 0,5$ мкм и пленкой ПВС с Р6Ж той же концентрации. Методика получения поверхностей и пленок описана в главе 2. Морфология поверхностей серебра исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 и сканирующем зондовом микроскопе (комплекс CENTAUR-U). Сканы и снимки приведены на рисунках 3.2 и 3.3.

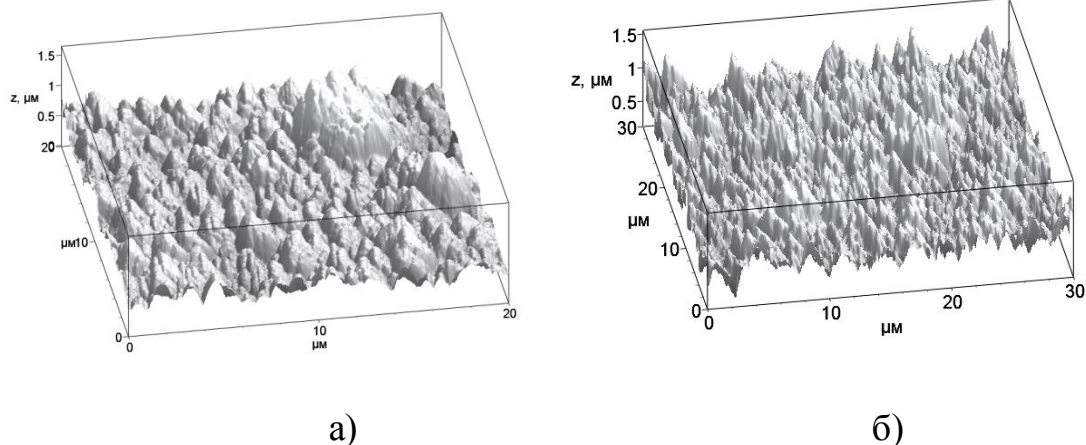
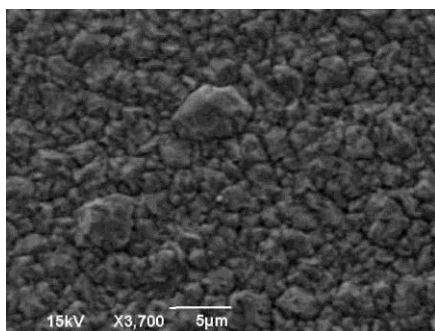
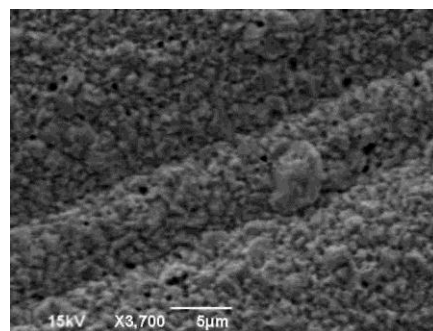


Рисунок 3.2 – 3D-сканы поверхности электрохимически осажденного серебра на медную подложку: матовая поверхность (а); с анодным растворением $d = 0,5$ мкм (б), полученные на сканирующем зондовом микроскопе (комплекс CENTAUR-U)

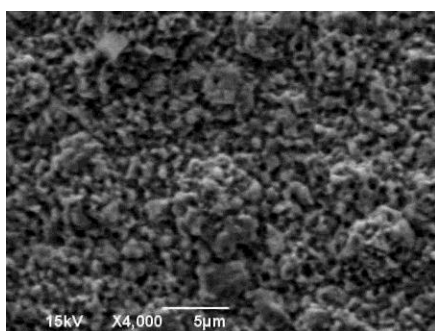
Анализ сканов показывает, что пленки серебра мелкозернистые с размером зерен от 0,3 до 2 мкм. Анодное растворение, например, на толщину 0,5 мкм приводит к уменьшению размера зерен до 0,1 мкм (100 нм) и менее. Кроме того, зерна серебра становятся заостренными (высота примерно 50-500 нм). Следует отметить, что увеличение длительности анодного растворения приводит не только к уменьшению размеров зерен, но и к появлению в их теле пор.



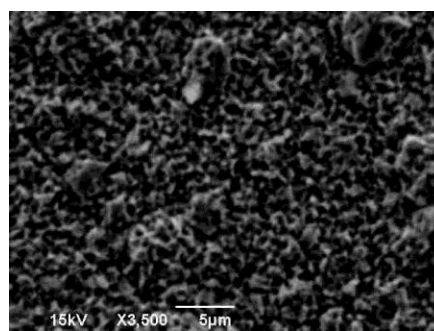
а) после электроосаждения



б) анодное растворение 0,25 мкм



в) анодное растворение 0,5 мкм



г) анодное растворение 0,75 мкм

Рисунок 3.3 – Сканы поверхностей электроосажденных серебряных пленок на полированные медные подложки

Из визуального анализа представленных сканов и рисунков видно, в процессе анодного растворения исходных матовых серебряных пластинок видно происходит значительное «измельчение» островковых выпуклостей и увеличивается пористость. Из сканов туннельного и электронного микроскопов можно оценить величину островков серебра на пленке. Для пленки без анодного растворения величина островка составляет $d \approx 0,3$ мкм.

Для получения спектров КРС и ГКРС использовалась вертикальная схема фотовозбуждения пленок ПВС с молекулами Р6Ж в приборе CENTAUR-U (см. главу 2). Спектры рассеяния снимались при возбуждении высокостабильным газовым He-Ne-лазером длиной волны $\lambda = 632,28$ нм. На рисунке 3.4 представлены спектры КРС и ГКРС указанных пленок ПВС с Р6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М).

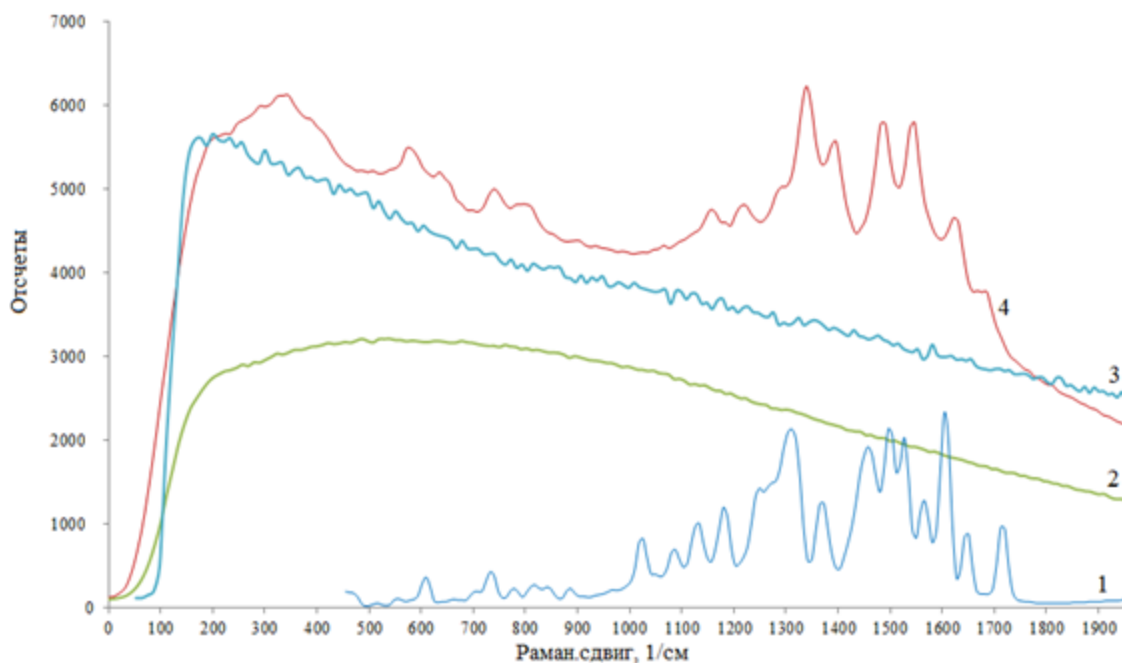


Рисунок 3.4 – Спектры КРС: 1 – молекул родамина 6Ж из библиотеки программного обеспечения; 2 – молекул родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3}M$) в ПВС на матовой пластинке серебра; 3 – молекул родамина 6Ж в ПВС на пористом стекле; и спектр ГКРС молекул родамина 6Ж в ПВС на анодно растворенной пленке серебра $d = 0,5$ мкм – 4. Пленки ПВС одинаковой толщины $d = 10$ мкм. Примечание: дополнительная правая ось – с другим масштабом – соответствует графику 1

Из сравнения спектров видно, во-первых, что спектры комбинационного рассеяния света молекул родамина 6Ж полученные на приборе CENTAUR-U в точности совпадают с библиотечными спектрами молекул Р6Ж. Кроме того, имеется хорошее совпадение полученных спектров со спектрами молекул родамина 6Ж, полученными в [102]. Имеет место небольшое смещение спектров ПВС в высокочастотную область, по-видимому, обусловленную закреплением молекул красителя в полимере. Во-вторых, спектры комбинационного рассеяния молекул Р6Ж в ПВС на серебряной поверхности с анодным растворением глубиной 0,5 мкм (см. рисунки 3.2 и 3.3) имеют четкую картину колебательных уровней красителя, по сравнению с бесструктурным спектром молекул в ПВС на матовой поверхности. Следовательно, полученный спектр комбинационного

рассеяния молекул Р6Ж в толстой пленке ПВС на анодно растворенной пластине серебра можно отнести к типу спектров гигантского комбинационного рассеяния (ГКРС), обусловленной наличием поверхностных плазмонов, генерированных падающим излучением лазера.

Интересным является следующий экспериментальный факт. На рисунке 3.5 представлены спектры отражения серебряных пленок с различной шероховатостью (без анодного растворения и с анодным растворением, см. рисунок 3.2 и 3.3), а также с ПВС и красителем Р6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{M}$).

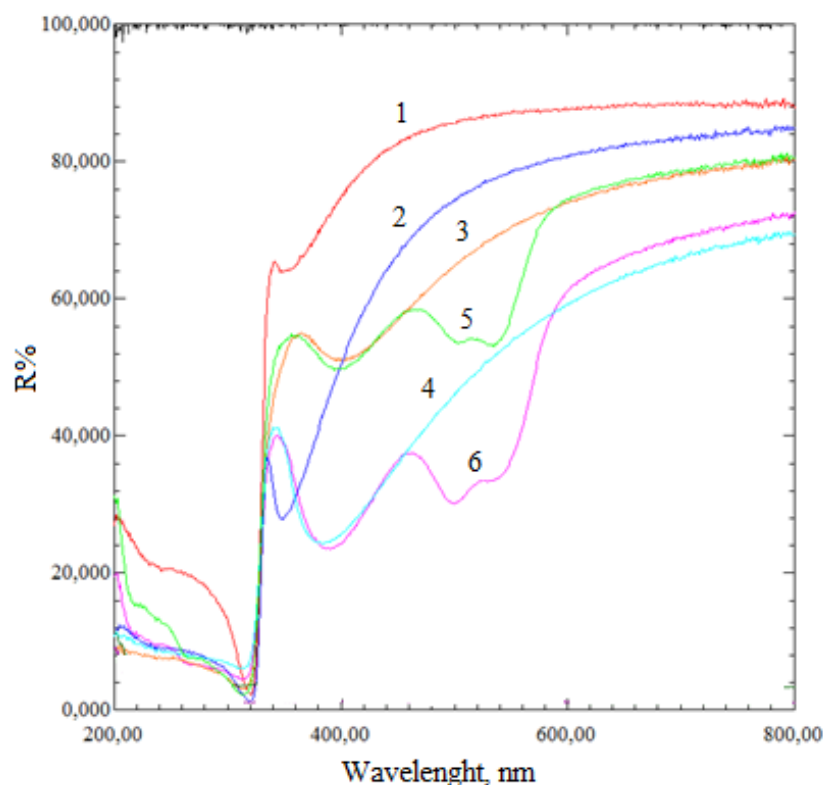


Рисунок 3.5 – Спектры отражения: 1 – от матовой серебряной поверхности (БАР); 2 – от анодно-растворенной серебряной пластинки с глубиной растворения $d \approx 0,5 \text{ мкм}$; 3 – от пленки ПВС на матовой серебряной поверхности; 4 – от пленки ПВС на анодно-растворенной серебряной поверхности; 5 – от пленки ПВС с красителем Р6Ж на матовой поверхности; 6 – от пленки ПВС с молекулами Р6Ж анодно растворенной серебряной поверхности. Концентрация красителя в пленке ПВС составляла $C=1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Из рисунка видно, во-первых, что оба вида пленок серебра имеют поглощение на длине волны $\lambda = 632,28$ нм и, поэтому могут генерировать под влиянием данной длины волны поверхностные плазмоны [103]. Во-вторых, максимумы спектров отражения (поглощения) серебряных поверхностей ярко выражены и лежат в области $\lambda \approx 400$ нм, что соответствует размерам коллоидных наночастиц серебра [104, 105] $R \approx 50$ нм в свободном состоянии. На НЧ таких размеров можно получить поверхностный плазмонный резонанс электромагнитных колебаний под действием падающего электромагнитного поля, и ПП впоследствии будут усиливать флуоресценцию и ГКРС молекул красителя в ПВС. При этом в работе [99] говорится о том, что наибольший плазмонный эффект надо ожидать для частиц (островков), размеры которых лежат в области $R = 60\text{--}110$ нм. На наш взгляд, странным кажется отсутствие в нашем случае ГКРС у молекул РБЖ в ПВС на матовой поверхности серебра (см. рисунок 3.4 кривая 2), хотя количество островков на матовой поверхности незначительно меньше, чем на анодно-растворенной пластине серебра (см. рисунок 3.4 кривая 4). Ниже, в разделе 3.2 это различие будет исследовано при возбуждении поверхностных плазмонов р- и s-поляризованным светом.

Следует отметить, что передача дипольного излучения от молекул РБЖ к НЧ происходит по механизму безызлучательного переноса энергии с критическим радиусом переноса $R_0 \approx 5\text{--}7$ нм [47]. Полученные значения продольной миграции плазмонов и проникновения их поля в диэлектрик кажутся незначительными. По поводу длины распространения волны ПП до полного затухания, величина, естественно, является оценочной, поскольку в реальном металле нужно учитывать в основном три процесса рассеяния мощности падающего на металл излучения:

$$I_0 = I_{\text{отр}} + I_{\text{нп}} + I_{\text{нпрас}} \quad (3.1)$$

где $I_{\text{отр}}$ – интенсивность отраженного света р- или s-поляризации; $I_{\text{нп}}$ – интенсивность (мощность) электромагнитного поля поверхностных плазмонов, излучаемая в вакуум (диэлектрик) в конце распространения ПП на поверхности $\delta_{\text{сп}}$; $I_{\text{нпрас}}$ – рассеянная мощность поля ПП.

Наличие интерференции встречных волн ПП от разных островков [106, 107] иллюстрируется рисунком 3.6 из цитируемой работы [106].

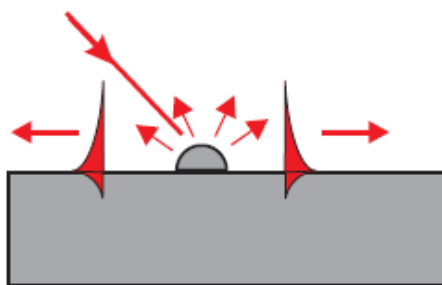


Рисунок 3.6 – Распространение электромагнитной волны поверхностных плазмонов от островка серебряной пленки [106]

Трудно выделить в настоящее время первые экспериментальные и теоретические работы по плазмонному резонансу при падении оптического излучения на металлическую поверхность и отражении от нее, но можно сослаться на современные литературные обзоры этой проблемы, где так же изложены исторические аспекты развития наноплазмоники и нанофотоники [13, 23, 109-113]. В данном разделе диссертационной работе представлены результаты по взаимодействию плазмонной энергии с молекулами красителей в толстых пленках на шероховатых поверхностях. Ниже будет показано, что процессы происходящие в толстых пленках диэлектрика не нарушают общей научной концепции генерации и распространения ПП вблизи металлической поверхности [108,113-118].

Основной теоретической трудностью описания переноса энергии плазмонов в диэлектрик является определение эффективности преобразования падающей электромагнитной волны в энергию ПП на пористой поверхности. Отметим, что на эллипсометре фирмы Horiba автору не удалось получить экспериментальные положительные значения ϵ_d по непонятным причинам. По-видимому, в программе обработки экспериментальных для данных формул Френеля этого эллипсометра не заложены возможности обработки данных отражения с высокопористых поверхностей (см. рисунки 3.2–3.3). Для этого необходимо создавать специальную математическую модель и привлекать разработчиков прибора –

эллипсометра фирмы Horiba and Jobin Yvon Auto SE. Это проблема должны быть финансово обеспечена и отложена на будущие периоды. Трудности связаны с определением величины пористости и ее учете в процессах прямого рассеяния (отражения) и определении доли падающей мощности, преобразованной в энергию ПП. Попробуем первоначально определить долю падающего света, превращенного в энергию ПП при возбуждении р-поляризованным светом для поверхности без анодного растворения согласно формулам [119]:

$$\Delta R_p^{sp} = \frac{\omega^4}{c^4} \bar{\xi}^2 a^2 \text{Cos}\theta \frac{|\varepsilon_1|^2 \varepsilon_2^{5/2}}{(|\varepsilon_1| - \varepsilon_2)^{5/2}} \frac{1}{\varepsilon_2 \text{Sin}^2\theta + |\varepsilon_1| \text{Cos}^2\theta} \times \int_0^{2\pi} \left[(\varepsilon_2 \text{Sin}^2(\theta) - \varepsilon_1)^{1/2} \text{Cos}\varphi - |\varepsilon_1|^{1/2} \varepsilon_2^{1/2} \text{Sin}\theta \right] \times \exp\left(-\frac{a^2}{4} (\mathbf{k}_s^0 \hat{\mathbf{k}}_{\parallel}^2 - \mathbf{k}_{\parallel}^2)^2\right) d\varphi \theta(-\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \quad (3.2)$$

где \mathbf{k}_s^0 – волновой вектор ПП равный:

$$k_s = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega) \varepsilon_d(\omega)}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d(\omega)}} \quad (3.3)$$

$\hat{\mathbf{k}}_{\parallel}$ – единичный вектор в плоскости поверхности ($\text{Cos}\varphi$, $\text{Sin}\varphi$); a – длина корреляции; ξ – величина шероховатости. Подставляя полученные экспериментальные значения для диэлектрической проницаемости серебряной поверхности на длине волны $\lambda = 455$ нм $\varepsilon_m = -2,5+i\cdot 2$ и диэлектрика $\varepsilon_d = 2,38+i\cdot 0,15$, получаем значение $\Delta R_p^{sp} = 0,11$. С другой стороны, в работе [96] величина падающего излучения превращенная в энергию ПП может быть найдена по формуле:

$$R_{sp} = \frac{\pi c^2}{\omega} \text{Re} \left[\frac{(-\varepsilon_2)^{1/2} \mathbf{k}_s^5}{\varepsilon_1^{3/2} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \left(\mu_{\perp}^2 - \frac{\varepsilon_1}{2\varepsilon_2} \mu_{\parallel}^2 \right) \exp\left(-2 \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^{1/2} \mathbf{k}_s d \right) \right], \quad (3.4)$$

где μ_{\perp} и μ_{\parallel} – проекции дипольного момента молекулы красителя принятые равными $4,5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м и нулю соответственно [96]; d – глубина проникновения поля ПП. Оценим теперь глубину проникновения поля ПП, генерированных в матовой серебряной пленке (пленка без анодного растворения) в пленку ПВС с целью выяснения возможности переноса энергии ПП на случайно расположенные

диполи молекул Р6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{М}$). Приравнявая (3.2) и (3.4) получаем величину проникновения поля в диэлектрик $d = 88 \text{ нм}$. Глубина проникновения поля ПП в диэлектрик в работах [97, 108] имеет порядок значений 10–20 нм.

Во второй серии экспериментов были исследованы плазмонные усиления флуоресценции и поглощения молекул родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{М}$) в толстых пленках ПВС с $d \approx 25 \text{ мкм}$. На рисунке 3.7 представлены спектры возбуждения флуоресценции Р6Ж в пленках ПВС на пористых поверхностях серебра.

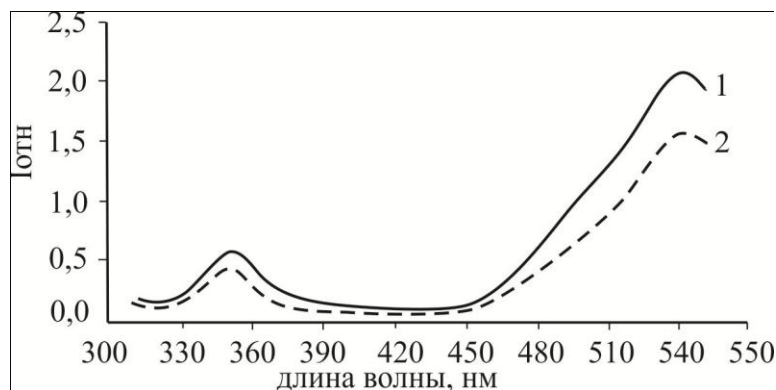


Рисунок 3.7 – Спектры возбуждения флуоресценции молекул родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{М}$) в пленках ПВС на пористых серебряных поверхностях: 1– матовая поверхность серебра; 2 – анодно растворенная поверхность с $d \approx 0,75 \text{ мкм}$. Длина волны регистрации флуоресценции красителя $\lambda_{\text{фл}} = 570 \text{ нм}$. Толщина пленок ПВС $d \sim 25 \text{ мкм}$

Из рисунка 3.7 видно, что, во-первых, имеется отличная от нуля плотность оптического поглощения Р6Ж в ПВС в области $\lambda = 400\text{--}420 \text{ нм}$, что позволяет резонансно возбудить поверхностные плазмоны (см. рисунок 3.5); во-вторых, на обеих пленках серебра было получено увеличение оптической плотности поглощения красителя, особенно заметное в области $\lambda \approx 540 \text{ нм}$, т.е. в первой полосе $S_0 - S_1$ -поглощения красителя. Причем, на матовой пленке серебра это усиление оказалось более значительным по сравнению с пленкой серебра с анодным растворением. На основании полученных данных можно определить максимальную величину эффекта плазмонного усиления флуоресценции молекул Р6Ж в пленках ПВС на поверхности серебра, по сравнению с поверхностью

пористого стекла: $K = 6,7$ раз. Эта величина значительно меньше теоретически предсказываемых по теории переноса плазмонной энергии на люминесцирующие молекулы в диэлектрике вблизи НЧ металлов или металлической пористой поверхности.

С целью расширения исследований и получения сравнительных результатов плазмонного эффекта усиления были исследованы пленки ПВС с Р6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) на разнопористых серебряных поверхностях. На рисунке 3.8 представлены спектральные данные по изменению интенсивности флуоресценции молекул Р6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) в пленке ПВС, осажденной на различных поверхностях при фотовозбуждении неполяризованным светом под углом 45° .

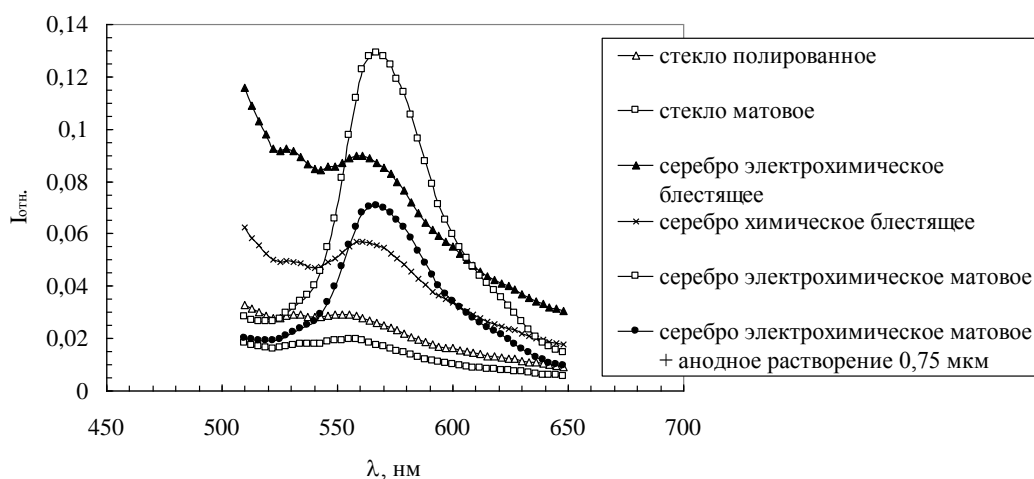


Рисунок 3.8 – Спектры флуоресценции молекул родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) в пленке ПВС ($d = 25 \text{ мкм}$) на серебряных поверхностях и на стекле при фотовозбуждении $\lambda = 400 \text{ нм}$ в максимуме плазмонного поглощения (см. рисунок 3.5)

Из рисунка видно, что имеет место усиление флуоресценции только при адсорбции пленки с красителем на пористых поверхностях серебра, интенсивность от пленок на стекле незначительна и определяется только процессами поглощения в пленке ПВС возбуждающего излучения по закону Бугера. Следует отметить, что эффект плазмонного усиления флуоресценции Р6Ж наибольший при размещении пленки ПВС на матовой пластинке серебра. На

основании полученных данных можно определить максимальную величину эффекта плазмонного усиления флуоресценции молекул Р6Ж в пленках ПВС на поверхности серебра, по сравнению с поверхностью пористого стекла: $K=6,7$ раз. Эта величина значительно меньше теоретически предсказываемых по теории переноса плазмонной энергии на люминесцирующие молекулы в диэлектрике вблизи НЧ металлов или металлической пористой поверхности. Этот эффект для толстых пленок будет обсужден в разделе 3.2 настоящей главы при фотогенерации ПП поляризованным светом.

В работе получена убедительная зависимость влияния шероховатости серебряной поверхности, на которой осаждена пленка ПВС с красителем Р6Ж, на эффективность генерации поверхностных плазмонов, которая представлена на рисунке 3.9 в координатах $I_{\text{мат}}/I_{\text{ан.раст}} - \lambda$, где в качестве эталона взята интенсивность флуоресценции на матовой поверхности ($I_{\text{мат}}$). Указанная зависимость $I_{\text{мат}}/I_{\text{ан.раст}}$ представлена на рисунке 3.9.

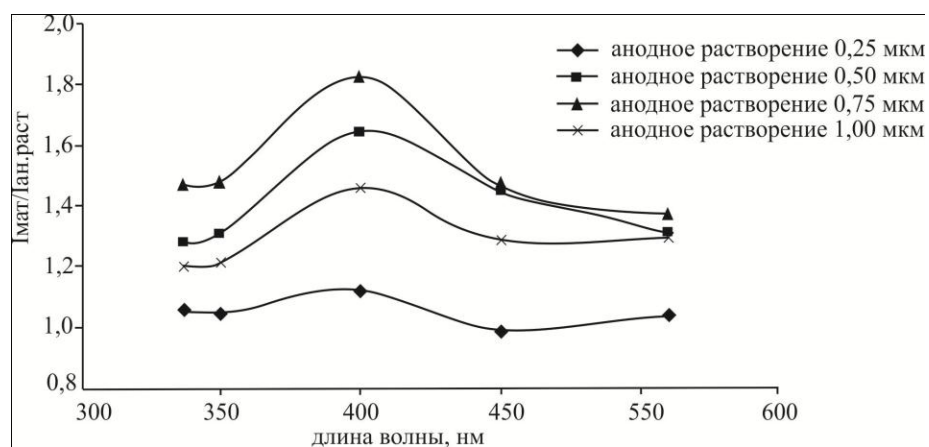


Рисунок 3.9 – Отношение интенсивностей ($I_{\text{мат}}/I_{\text{ан.раст}}$) флуоресценции молекул Р6Ж ($C_{\text{Р6Ж}} = 3 \cdot 10^{-3}$ М, $\lambda_{\text{макс}} = 570$ нм) в пленке ПВС ($d = 25$ мкм) на матовой серебряной поверхности $I_{\text{мат}}$ к интенсивности флуоресценции на пористых анодированных серебряных поверхностях $I_{\text{ан.раст}}$ от длины волны возбуждения

Из рисунка видно, что наибольшее усиление интенсивности флуоресценции молекул Р6Ж в ПВС наблюдается на поверхности серебра, модифицированной путем анодного растворения матовой поверхности до глубины $d \approx 0,75$ мкм.

Дальнейшее анодное растворение приводит к сглаживанию островков и уменьшению эффекта генерации поверхностных плазмонов, свойственным гладким и зеркальным металлическим поверхностям (см. главу 1). Выше отмечалось, что при анодном растворении наших образцов на глубину более 1 мкм появляются пустоты поверхности. Можно оценить шероховатость поверхностей серебряных пленок, оперируя сканами и рисунками 3.2–3.3 и получить следующий ряд значений: 100, 150, 200, 250 нм.

Проведена еще одна экспериментальная оценка эффективности генерации ПП в шероховатых поверхностях от угла падения возбуждающего излучения, в данном случае неполяризованным светом. На рисунке 3.10 представлены спектральные и угловые характеристики плазмонного усиления флуоресценции молекул Р6Ж в пленке ПВС, осажденной на поверхность серебряной пленки с анодным растворением ($d = 0,25$ мкм), при фотовозбуждении на разных длинах волн и под разными углами.

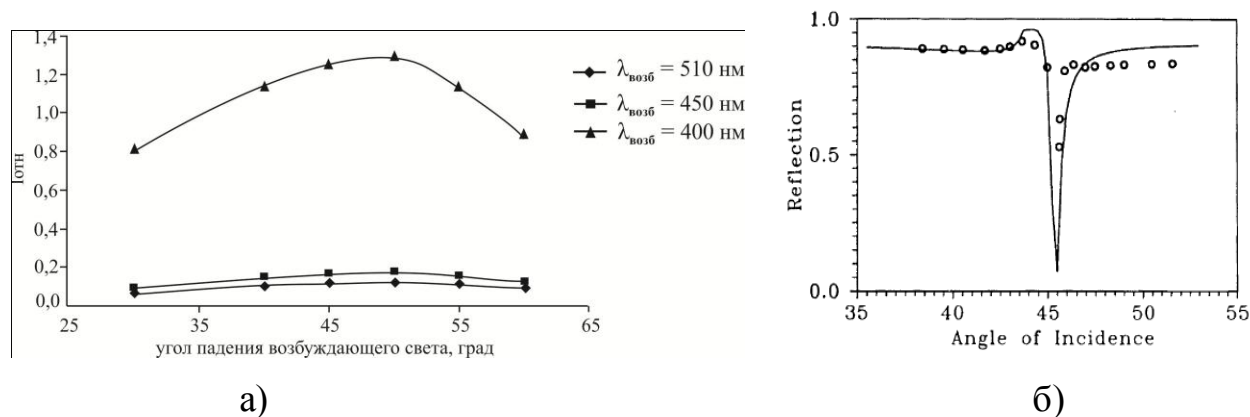


Рисунок 3.10 – Интенсивность флуоресценции молекул Р6Ж ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ М) в пленке ПВС ($d = 25$ мкм) на серебряной пленке с анодным растворением ($d = 0,25$ мкм) в максимуме флуоресценции ($\lambda_f = 570$ нм) в зависимости от длины волны и угла падения к поверхности образца возбуждающего неполяризованного света (а) и интенсивность отраженного (р-поляризация) света от серебра (б). Экспериментальные точки и рассчитанная (сплошная) кривая. Заимствовано из [106]

Из рисунка видна ярко выраженная зависимость изменения интенсивности флуоресценции молекул Р6Ж в пленке ПВС от угла падения возбуждающего излучения. При этом наблюдается максимум воздействия плазмонной энергии при возбуждении на длине волны $\lambda = 400$ нм (максимум поглощения поверхностных плазмонов островковой пленки серебра) и при угле падающего излучения $\approx 46-47^\circ$. На рисунке 3.2б показано как уменьшается отражение от серебра при угле резонансного поглощения плазмонов $\approx 46^\circ$. При этом же угле происходит усиление флуоресценции молекул в диэлектрической толстой пленке. Остановимся на этом подробнее.

В настоящей работе впервые были исследованы эффекты плазмонного усиления КРС и флуоресценции молекул красителя в микроскопических пленках полимеров, находящихся на пористых поверхностях серебра, поэтому совпадение результатов по толстым пленкам в работе с прототипами исследований в тонких диэлектриках ($d \approx 2-30$ нм) представляется знаменательным и подтверждает общую научную концепцию генерации и распространения поверхностных плазмонов [109-113]. Так, в работах, выполненных в последние годы [28, 100, 114-117] представлены экспериментальные результаты по влиянию эффективности возбуждения плазмонов от угла падения излучения р- или s-поляризации на поверхность или пленки дискретных наночастиц с последующей резонансной передачей энергии молекулам.

Существуют два различных подхода к описанию влияния пористости металла на люминесцентные свойства красителей, основанные на размерах выступов (d). В первом случае ($d > \lambda$) возможно применение законов лучевой оптики Френеля, (формулы Френеля), а во втором случае ($d \ll \lambda$) применяется теория возмущений с введением диэлектрической проницаемости вида [110, 119, 120]:

$$\varepsilon(z, \omega) = \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) f(z + \xi(z_{||})), \quad (3.5)$$

где координата z направлена по нормали к сглаженной поверхности металла. Функция $f(z)$, задающая закон изменения диэлектрических свойств на

микроскопических расстояниях, при переходе от металла к внешней среде обращается в ноль при $z \rightarrow \infty$ и в единицу при $z \rightarrow -\infty$.

Выражение для длины распространения плазмонов, на которой происходит его излучение в вакуум (диэлектрик) или рассеяние в этом случае задается более сложной формулой, которую сложно оценить численно [120]:

$$(I_{sp}^{(sp)})^{-1} = \frac{3}{2} \pi \bar{\epsilon}^2 a^2 \frac{\omega^5}{c^5} \frac{|\epsilon|^{1/2}}{|\epsilon + 1|^{9/2}}, \quad (3.6)$$

Формула (3.6) дает только частотную зависимость появления зависимости длины пробега плазмона-поляритона и связанным с этим резкому уменьшению рассеянного света при приближении снизу к предельной частоте $k_{sp}a > 1$. Формулы угловой зависимости генерации плазмонов и рассеяния света имеют сложное выражение [110, 119, 120], попробуем их использовать в разделе 3.2 после представления результатов по рассеянию р- и s-поляризованного света на толстых пленках ПВС с красителем на различных пористых поверхностях серебра.

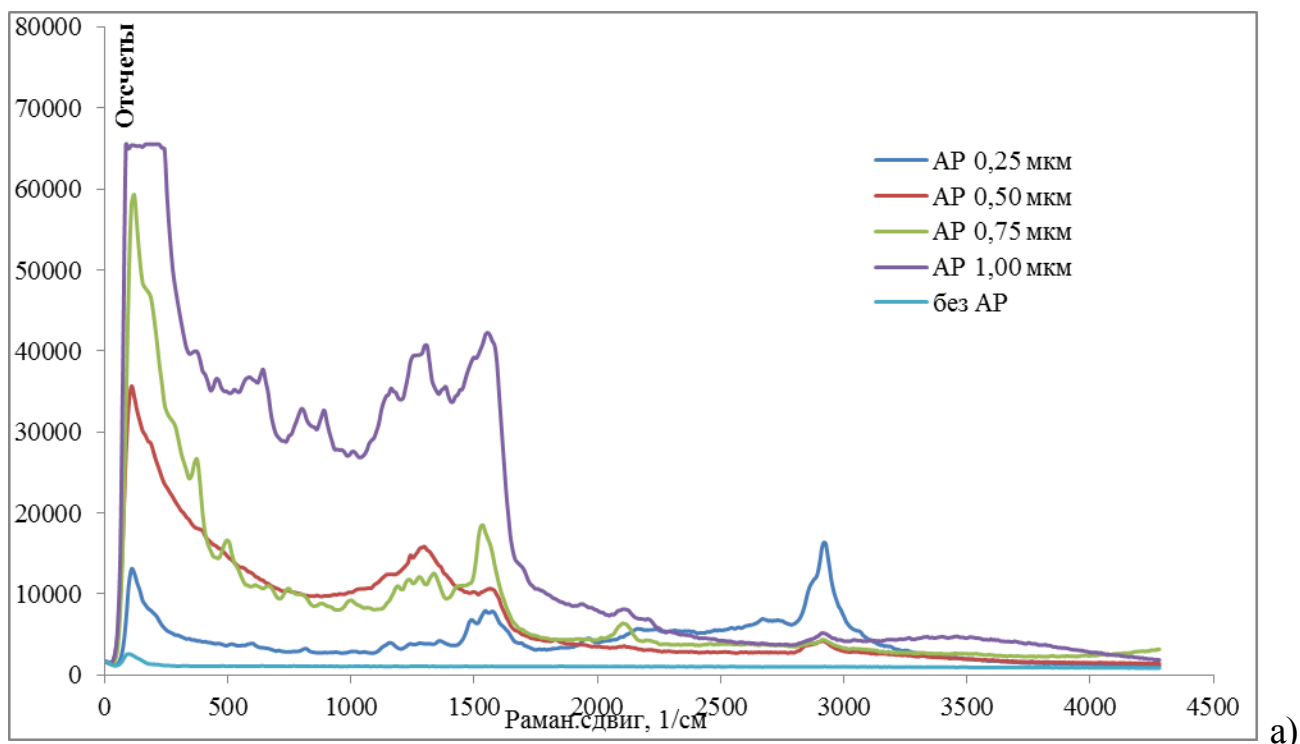
Раздел 3.2. Влияние пористости поверхности серебра и толщины пленок ПВС с родамином 6Ж на интенсивность гигантского комбинационного рассеяния

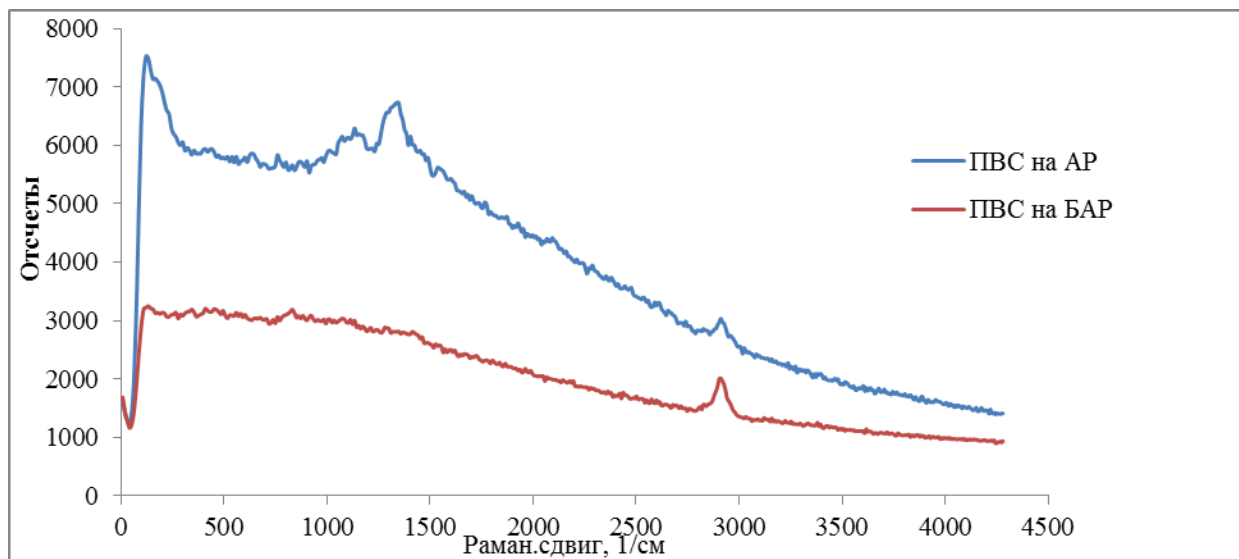
В этом разделе мы продолжим рассмотрение процессов дезактивации возбужденных состояний молекул родамина 6Ж (Р6Ж) в толстых пленках ПВС (> 2 мкм) на серебряных пластинах различной пористости при резонансном фотовозбуждении поверхностных плазмонов и электронных состояний молекул красителя. Актуальность задачи, например, определяется использованием плазмонного эффекта усиления флуоресценции биологических молекул при использовании биологических сенсоров в аналитических задачах по определению концентрации исследуемых молекул или определению контура патологических тканей [121]. Во всех случаях важное значение играет среда – диэлектрик, которая

может уменьшать плазмонный эффект усиления люминесценции исследуемых молекул, выступая как ограничитель глубины проникновения плазмонной волны.

В данном разделе представлены исследования проникновения плазмонных электромагнитных волн в среду с флуоресцирующими молекулами РБЖ в толстых пленках ПВС ($C_{РБЖ}=1 \cdot 10^{-3} \text{М}$) при их резонансном фотовозбуждении одновременно с молекулами красителя р- и s- поляризованным излучением в сравнении с неполяризованным светом в тех же условиях. Толстыми пленками будем считать пленки, в которых по литературным данным плазмонная волна распространяется в диэлектрик на глубину $\approx \lambda/10$ [96]. В работе исследованы пленки толщиной $d_i = 2,5 ; 5 ; 7,5$ и 10 мкм в с внедренным красителем родамином бЖ постоянной концентрации $C=1 \cdot 10^{-3} \text{М}$. При толщинах пленок более λ в пленках возможно распространение волноводных ТМ – мод [96], которые будут переносить плазмонную энергию на хаотически распределенные диполи красителя в пленке.

В первой серии экспериментов представлены результаты и анализ спектров КРС и ГКРС серебряных поверхностей различной пористости (см. рисунок 3.11), а также молекул РБЖ ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{М}$) в указанных пленках ПВС на этих поверхностях при рассеянии лазерного излучения $\lambda = 632 \text{ нм}$.





б)

Рисунок 3.11 – Стоксовы спектры комбинационного рассеяния (КРС) серебряных поверхностей различной пористости (пояснения в тексте):

а) – анодно растворенных серебряных поверхностей (АР) с различной глубиной растворения ($d_i = 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$ мкм) и поверхностей без анодного растворения (БАР) – матовая поверхность пленки; б) – спектры КРС серебряных поверхностей с пленкой ПВС ($d = 10$ мкм) для АР и БАР. Спектры приведены к одному усилению, время измерения 4с. Возбуждение $\lambda = 632$ нм

Из 3.11 видно, что существует широкий спектральный набор линий стоксового рассеяния мод от анодно растворенных (АР) поверхностей серебряных пластин с глубиной растворения 0,25; 0,5; 0,75 и 1,0 мкм. В работе нас интересует область частот 1000-1700 см^{-1} . Именно в этой области лежит спектр рассеяния молекул РБЖ (см. рисунок 3.4) [122], на частотах которых возможно перекрывание частот поверхностных плазмонов и колебательных мод красителя, где локальное поле серебряного островка будет усиливать поле колеблющегося диполя молекулы красителя на стоксовой частоте, где выступ играет роль антенны [121]. На этом, как известно, основывается гигантское комбинационное рассеяние (ГКРС) [103-108], которое может быть обусловлено следующими причинами:

1. Возникновением локальных полей вблизи шероховатой поверхности, которые приводят к сдвигу частот колебаний наведенных диполей и их

усилению в результате взаимодействия с поверхностными плазмонами, генерированными падающим излучением. Дополнительное взаимодействие возникает в результате поля изображающих диполей – зеркального отражения.

2. Локальными резонансами электронной плотности в отдельных структурах на частоте стоксового сдвига, в частности, в результате химической сорбции.
3. Эффектом «светящегося» острия (громоотвода), на котором локальное поле по отдельным оценкам возрастает в 10^3 раз.

Локальные поля определяются мультипольными колебаниями электронов, однако во взаимодействии с диполями молекул важное значение имеют дипольные колебания электронов. Плазмонное поле сильно затухает в прилежащем диэлектрике, однако величина рассчитанного проникновения может достигать 88 нм (см. раздел 3.1). В наших экспериментах не было обнаружено возникновение химических связей РБЖ с поверхностью, поэтому основным механизмом усиления КР мы полагаем плазмонный эффект.

Учет шероховатости и ее роль в эффективности генерации поверхностных плазмонов учесть очень трудно, вследствие ее фрактальности. Обычно в теории рассматриваются два крайних случая: размеры шероховатости много большие длины волны – грубая шероховатость, и много меньше размеров длины волны. Наиболее удобной является теория представления шероховатой поверхности в виде отдельных островков малых частиц, локальные поля которых можно рассчитать. К первой группе грубых шероховатых поверхностей относят обычно поверхность, созданную электрохимическими методами, или трением [110,119]. В нашем случае пленки получены как раз таким способом и их можно считать грубыми шероховатыми поверхностями. Как указывалось в разделе 3.1 настоящей главы, изучаемые серебряные пленки, спектр отражения которых изображен на рисунке 3.5, можно представить как поверхность с нанесенными наночастицами серебра $R \approx 30-50$ нм [123,124]. Сечение поглощения и рассеяния наночастиц определяются следующими соотношениями [13]:

$$\begin{aligned}\sigma_{abs} &= 4\pi k_2 \operatorname{Im} \alpha_1 \\ \sigma_{sca} &= \frac{8\pi}{3} k_2^4 |\alpha_1|^2, \end{aligned} \quad (3.7)$$

где α – поляризуемость наночастицы-островка; k – волновой вектор поверхностного плазмона. Известно, что $\alpha \approx R^3$ частицы, тогда поглощение пропорционально объему частицы, а рассеяние – квадрату объема. Существуют также теоретические оценки влияния шероховатости на преобразование падающего излучения на поверхность. В целом, формулы довольно сложные и экспериментальной проверке не поддаются, но можно оценить тенденцию зависимости от размеров островков и пористости поверхности.

Из сравнения интенсивностей линий КР (см рисунок 3.11а) можно заметить, что с увеличением глубины анодного растворения от 0,25 мкм до 1,0 мкм происходит увеличение интенсивности КРС в изучаемой области частот рассеяния. В таблице 3.1 представлены интенсивности КР серебряных пленок с АР ($d_1 = 0,25; 0,5; 0,7$ и $1,0$ мкм) и серебряных поверхностей БАР без пленок ПВС на частоте $\nu = 1500 \text{ см}^{-1}$.

Т а б л и ц а 3 . 1 – Интенсивности сигнала КРС

d мкм	0,25	0,5	0,7	1,0
$I_{\text{расс}}^{\text{АР}}$	8000 ед	16000 ед	19000 ед	43000 ед
$I_{\text{расс}}^{\text{БАР}} - 2600$ ед	-	-	-	-

Пр и м е ч а н и е : спектры КР приведены к усилению $k = 0$, время записи – 4 с.

Из таблицы видно, что интенсивность рассеяния возрастает с увеличением анодного растворения поверхности серебряных пленок приблизительно линейно. В работе была проделана оценка величины серебряных островковых покрытий поверхности пластин серебра. Из большого числа имеющихся в нашем распоряжении 3D- АСМ-сканов и фотографий поверхности на электронном микроскопе, была оценена величина высоты островков БАР поверхности и

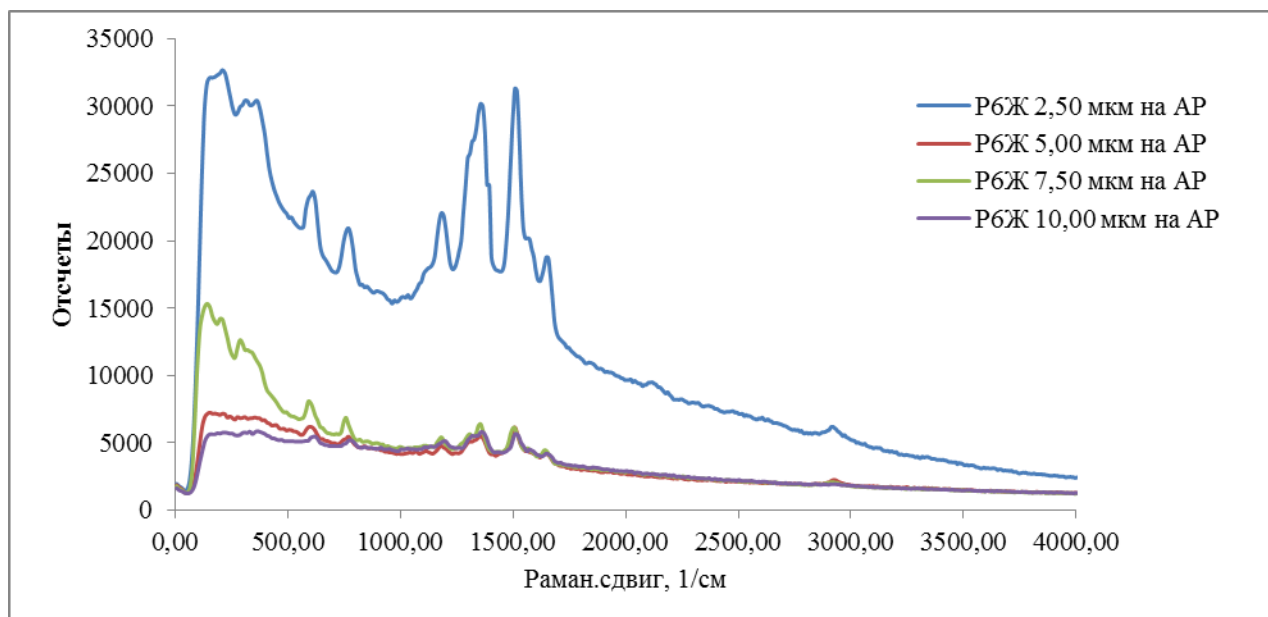
поверхности AP с $d=0,5$ мкм: $R_a^{БАР} \approx 0,11$ мкм, $R_a^{AP}(0,5) \approx 0,15$ мкм. Здесь R_a – стандартное среднее значение высоты неровностей – островков на пористой поверхности на длине корреляции – линейной длине расстояния между островками-бугорками. Линейную зависимость установить не удалось, т.к. поверхность существенно фрактальна. Полученные размеры указывают на «грубую» пористость электрохимических поверхностей, изучаемых в наших экспериментах.

Вследствие различной пористости серебряных подложек следует ожидать и различный эффект ГКРС молекул Р6Ж в пленках ПВС. При этом, естественно, эффект будет различен и для различной толщины пленок полимера. В дальнейших экспериментах использовались серебряные пластинки – пленки с AP $d \approx 0,5$ мкм, на которые нанесены пленки ПВС с Р6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М). На рисунке 3.11б представлен стоксовый сдвиг спектров рассеяния пленок ПВС $d \approx 10$ мкм без красителя на серебряной пленке с AP (спектр 1) и матовой серебряной пленке – без анодного растворения (БАР) (спектр 2). Из сравнения спектров между собой и спектром рассеяния 2 (см. рисунок 3.11а) можно заметить следующее. Во-первых, интенсивность стоксового рассеяния серебряных пленок с AP упала от 11500 единиц до 1500 единиц; во-вторых, на фоне КР пленки ПВС ($d \approx 10$ мкм) полностью отсутствует рассеяние серебряной поверхности, которое поглотилось полимерной пленкой как резонансное с наведенными модами колебаний полимерных цепей и связей в области 800-1500 см^{-1} [124].

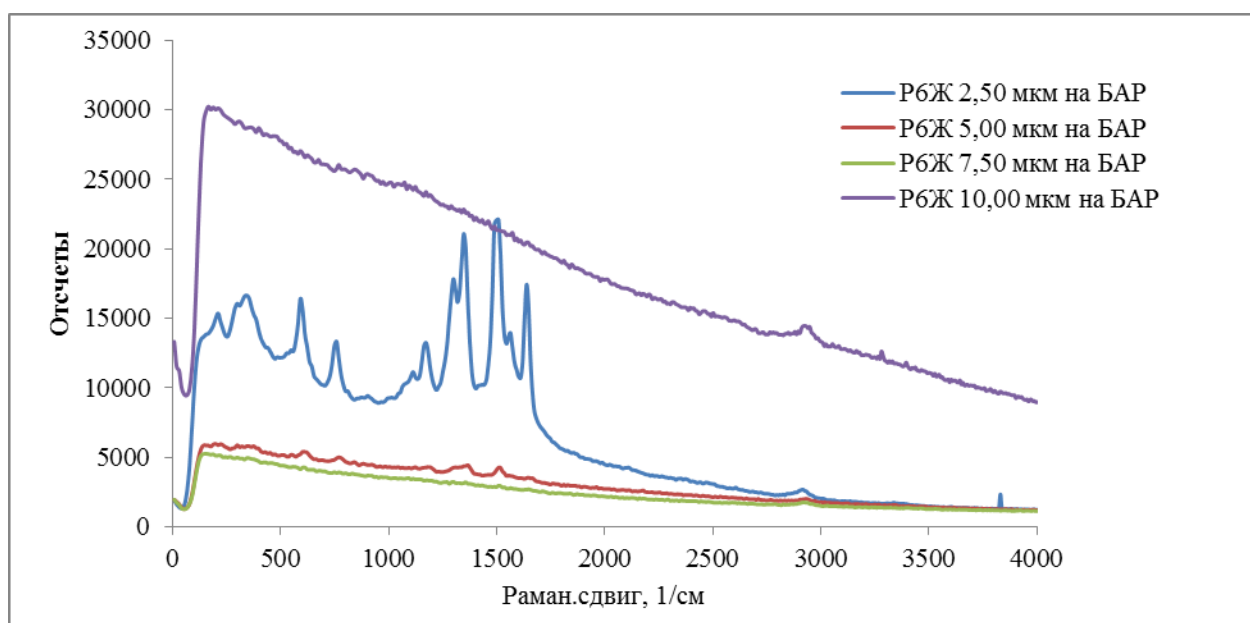
Во второй серии экспериментов с генерацией спектров КР молекул Р6Ж в ПВС были получены спектры ГКРС молекул красителя в пленках различной толщины ($d_i = 2,5; 5; 7,5$ и 10 мкм) с различной интенсивностью. Исследовались пленки ПВС с красителем на поверхностях с AP ($d \approx 0,5$ мкм) и на поверхности без анодного растворения (матовая).

На рисунке 3.12 представлены спектры ГКРС молекул родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-1}$ М) в пленках ПВС, осажденных на поверхность пористых серебряных пластин с анодным растворением глубиной $d \approx 0,5$ мкм (AP) и на матовые серебряные

пластинки – без анодного растворения. Снимки и сканы поверхностей (электронные и АСМ) представлены в разделе 3.1.



а)



б)

Рисунок 3.12 – Спектры гигантского комбинационного рассеяния (ГКРС) молекул родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{M}$) в пленках ПВС различной толщины ($d_i = 2,5; 5,0; 7,5$ и $10,0$ мкм) на пористых поверхностях серебра: на анодно растворенной поверхности с глубиной $d \approx 0,5$ мкм (а); на матовой поверхности серебра – БАР (б). Спектры приведены к одному усилению, время измерения 4с. Длина волны возбуждения $\lambda=632,8$ нм

Анализ спектров ГКРС по интенсивности в зависимости от толщины пленок ПВС с красителем позволил составить таблицу 3.2.

Таблица 3.2 – Интенсивность спектров ГКРС молекул родамина 6Ж в пленках ПВС различной толщины на серебряных поверхностях с анодным растворением ($d \approx 0,5$ мкм) и без анодного растворения на частоте стоксового сдвига ≈ 1500 см⁻¹

d, мкм	2,5	5,0	7,5	10	М ож но сд
$I_{\text{расс}}$					
$I_{\text{расс}}^{\text{АР}}$	26000 ед	2600 ед	2200 ед	1500 ед	
$I_{\text{расс}}^{\text{БАР}}$	16000 ед	1100 ед	0 ед	0 ед	

елать два вывода на основании полученных данных по изучению ГКРС молекул Р6Ж в ПВС. Во-первых, из сравнения интенсивностей спектров ГКРС на АР и БАР – поверхностях серебра с рассеянием на поверхности пористого стекла (см. спектр 3 рисунка 3.4), можно количественно оценить эффект плазмонного усиления комбинационного рассеяния. Наша оценка эффекта усиления КРС молекул Р6Ж составляет $K \approx 10^3 - 10^4$ раз, что соответствует многим литературным данным. Значения коэффициента усиления КР молекул Р6Ж в ПВС имеют значительный разброс и обусловлены влиянием пористости поверхности. Во-вторых, на основании полученных результатов можно определить зависимость уменьшения интенсивности рассеяния ГКРС молекул красителя при прохождении через пленку ПВС от разнопористых поверхностей.

На рисунке 3.13 представлена обработка данных таблицы 3.2 по изменению интенсивности ГКРС в координатах $\text{Ln}(I_{\text{расс}})$ от d и $I_{\text{расс}}$ от d .

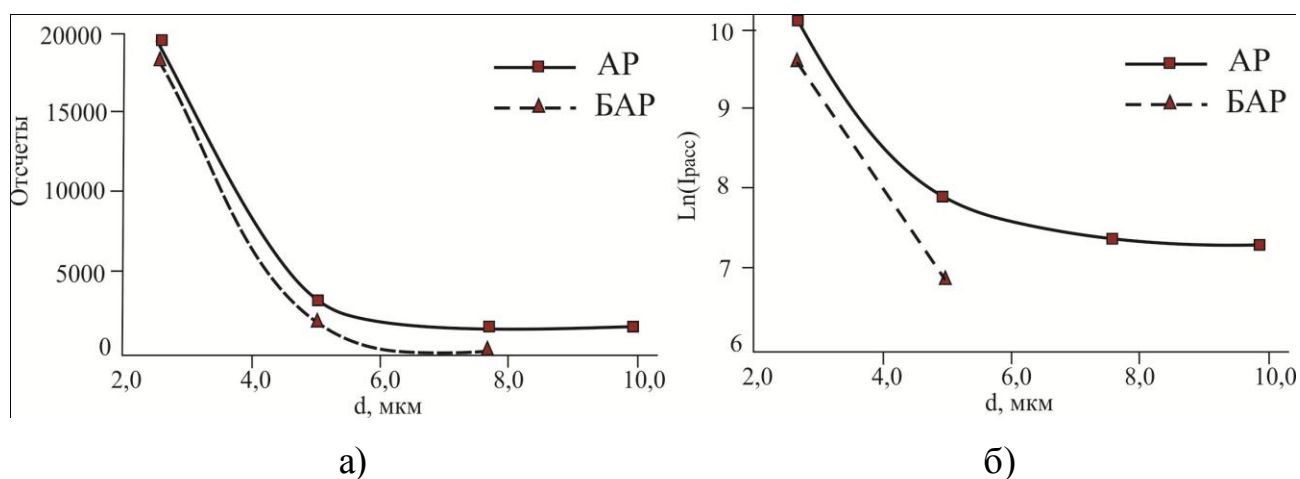


Рисунок 3.13 – Изменение интенсивности спектров ГКРС молекул родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М) в ПВС от толщины пленки на частоте стоксового сдвига см^{-1} в полулогарифмическом масштабе (а) и в линейном масштабе (б)

Физически правильной является полученная полулогарифмическая зависимость падения интенсивности рассеяния от толщины пленки ПВС с красителем, представленная на рисунке 3.13а. Действительно, в соответствии с законом Бугера в области стоксового сдвига частот усиления ГКРС, как было указано выше, имеется область поглощения ПВС [124], в результате чего происходит резонансное поглощение стоксового рассеяния ГКРС в толщине слоя ПВС. Из наклона кривых можно определить коэффициент поглощения, однако в литературе отсутствуют данные по коэффициентам поглощения инфракрасного излучения пленками ПВС, поэтому сравнивать не с чем. Важно отметить, что различие в наклоне кривых на рисунке 3.13а становится заметным при толщине пленки более $d = 5$ мкм, однако, для пленок красителя, осажденных на серебре с анодным растворением, ГКРС молекул Р6Ж еще регистрируется (см. рисунок 3.12а) даже при толщине пленки ПВС $d = 10$ мкм. На наш взгляд, это ограничивает использование эффекта ГКРС в аналитических целях в средах с толщиной диэлектрического слоя более $d = 5 - 10$ мкм.

Интересен экспериментальный факт, полученный в работе и представленный на рисунках 3.12 и 3.13б. Так, в пленках толщиной до $d = 2,5$ мкм величины интенсивности ГКРС для пленок ПВС с красителем на АР и БАР серебряных

поверхностях отличаются между собой незначительно, а при увеличении толщины пленки ПВС в два раза, различие становится в 2,6 раза. Можно считать, что плазмонная волна в пленочном волноводе при данной толщине $d = 2,5$ мкм погашена еще незначительно. Однако, в пленке ПВС на АР ослабление сигнала ГКРС произошло в 10 раз. Эту величину уже можно сопоставить с теоретическими моделями. Согласно работы [96] при наличии на поверхности серебра сфероидов серебряных островков, коэффициент усиления КР адсорбированных молекул на расстоянии r определяется выражением:

$$G = \frac{16|\alpha_s(\omega_0)\alpha_s(\omega_R)|^2}{\varepsilon_1^4 r^{12}}, \quad (3.8)$$

где α – поляризуемость островка, пропорционального кубу размеров. Тогда коэффициент ослабления ГКРС от расстояния до поверхности будет пропорционален

$$G \approx (r_0/r)^{12}, \quad (3.9)$$

где r_0 – характерный средний размер шероховатости, который нами оценен как высота R_a островков с анодным растворением (АР) $d = 0,5$ мкм $r_0^{AP} \approx 0,15$ мкм. Используя (3.9), можно оценить уменьшение эффекта ГКР на 9 порядков, что не соответствует экспериментальным результатам. Также не получается согласование уменьшения эффекта согласно выражениям авторов работы [97-101], где предложена зависимость пропорционально $\approx 1/r^{10}$. В работе [102] предлагается ссылка об ослаблении ГКР по зависимости от расстояния как $\approx 1/r^3$. Оценка для пленок $d = 2,5$ и $d = 5,0$ мкм предполагает уменьшение в ≈ 8 раз. В нашем эксперименте уменьшение произошло на порядок (см. таблицу 3.2), что совпадает с теоретической оценкой при убыли плазмонного эффекта усиления по зависимости $\approx 1/r^3$. Указанную зависимость применять в нашем случае правомочно только в том случае, если считать, что плазмонное поле проникает на глубину 5 мкм и возбуждает все молекулы РБЖ пленке ПВС. С другой стороны, если положить, что плазмонное поле по нашим теоретическим оценкам (см. раздел 3.1) проникает в диэлектрик на глубину $\delta_d \approx 88$ нм – то эта доля молекул

красителя будет составлять в этом слое ПВС всего 5-6%, что не даст полученного усиления ГКР.

Таким образом, в разделе установлено, что в толстых пленках диэлектрика с красителем, осажденным на различные шероховатые серебряные поверхности, при лазерном воздействии излучения возникает стоксовый сдвиг частот рассеяния, который усилен плазмонным полем пористой поверхности серебра. Таким образом, плазмонное усиление рамановского рассеяния – это возникновение гигантского комбинационного рассеяния молекул красителя в пленках ПВС, осажденных на поверхность серебра, которое в сильной степени зависит от пористости поверхности серебра и затухает по экспоненциальному закону в пленках ПВС на расстояниях, значительно больших длины волны возбуждения.

Раздел 3.3 Плазмонное воздействие на энерго-кинетические процессы в молекулах родамина 6Ж в толстых пленках ПВС на пористых серебряных поверхностях при возбуждении s- и p- поляризованным светом

В этом разделе мы продолжим рассматривать влияние поверхностных плазмонов, генерированных в серебряных пористых поверхностях, на электронные состояния молекул родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М) внедренных в толстые пленки ПВС и сорбированных на пористую поверхность. В разделе 3.2 было установлено, что плазмонные электромагнитные волны вызывают усиление ГКР молекул в пленках ПВС, вплоть до 10 мкм толщины. Однако это реализуется только в пленках высокой пористости – пленок с анодным растворением поверхности (АР), в частности, с глубиной $d = 0,5$ мкм и более. При исследовании флуоресценции молекул Р6Ж в ПВС на серебряных поверхностях, следует

полагать, что эффективность воздействия резонансного плазмонного поля также будет зависеть от расстояния до металлической поверхности.

Теоретические расчеты показывают [125], что при расстояниях $d \geq 10^3 \text{ \AA}$ от молекулы до поверхности металла происходит интерференция излученного диполем излучения с отраженным от поверхности излучением. На расстояниях $d = 50\text{-}500 \text{ \AA}$ – намного больших, чем атомные и молекулярные размеры, происходит сильное смещение флуоресценции с поверхностными плазмонными волнами. При $d \leq 10 \text{ \AA}$ безызлучательные процессы доминируют из-за потерь в металле.

Поскольку в предыдущем разделе было обнаружено ГКР молекул красителя в толстых пленках ПВС, представляло интерес исследовать и влияние плазмонного возбуждения на флуоресценцию молекул красителя в толстых пленках диэлектрика с различной поляризацией возбуждающего излучения.

Спектры поглощения молекул красителя Р6Ж в пленках ПВС различной толщины ($d_i = 2,5; 5,0; 7,5; \text{ и } 10 \text{ мкм}$) на прозрачном стекле представлены на рисунке 3.14.

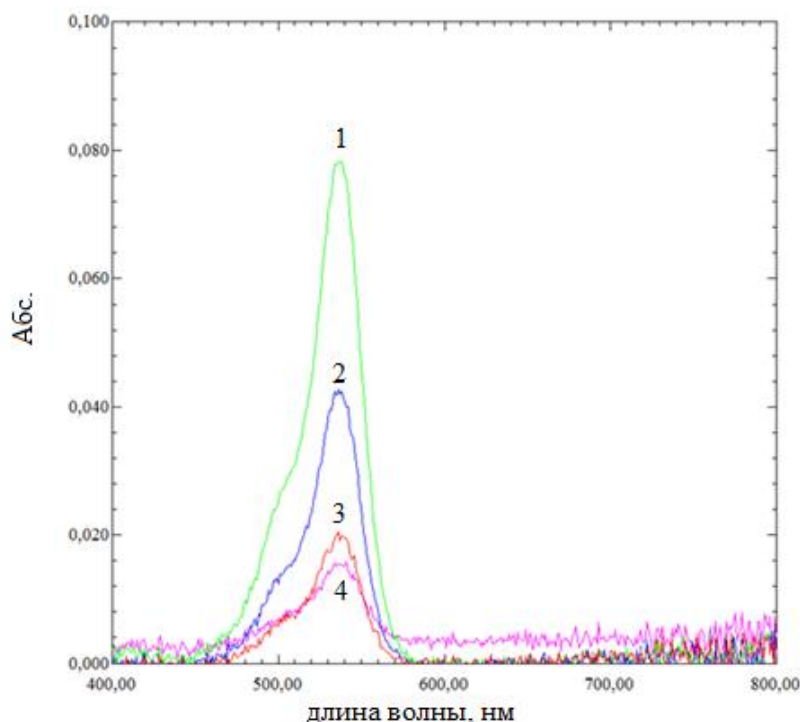


Рисунок 3.14 – Спектры поглощения молекул родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) в пленках ПВС различной толщины ($d_i = 2,5; 5,0; 7,5; \text{ и } 10 \text{ мкм}$) на прозрачном

стекле: 1 – 10,00 мкм ; 2 – 7,50 мкм; 3 – 5,00 мкм; 4 – 2,50 мкм. Получены на приборе UV-2600

Рассмотрим полученные экспериментальные данные по изучению спектрально-временных и поляризационных характеристик флуоресценции молекул Р6Ж в пленках ПВХ различной толщины ($d_i = 2,50; 5,00; 7,50; \text{ и } 10,00$ мкм), адсорбированных на серебряные поверхности без анодного растворения (БАР–матовая) и с анодным растворением (АР) на глубину $d = 0,5$ мкм. Все полученные на серебряных поверхностях данные по флуоресценции сравнивались с аналогичными результатами пленок ПВХ с красителем Р6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) на пористом стекле. Возбуждение пленок осуществлялось монохроматическим светом на $\lambda = 420, 455$ и 508 нм и импульсным лазерным излучением с $\lambda = 405, 455$ и 508 нм ($\tau = 200$ пс). Углы падения возбуждающего излучения на поверхность пленок ПВХ с красителем варьировались от 30 до 60° через 5° . Измерения проводились на установке Fluorog-3 (см. главу 2): исследовались спектры флуоресценции, времена жизни флуоресценции при возбуждении неполяризованным и поляризованным светом с s- и p-поляризацией, квантовые выходы флуоресценции. Следует отметить, что интенсивность измерялась в режиме счета фотонов, и сравнение интенсивностей различных пленок в этом режиме измерения можно было проводить для выбранной длины волны с точностью $\approx 3\%$.

В первой серии экспериментов было исследовано влияние угла возбуждения и вида поляризации возбуждающего света (неполяризованное монохроматическое излучение, s- и p-поляризованное излучение) для указанных выше пленок ПВХ с красителем на АР и БАР серебряных поверхностях, а также пористом стекле. Задача поставлена с целью выяснения влияния пористости поверхности на эффективность генерации поверхностных плазмонов и распространения их поля в диэлектрик. Следует напомнить (см раздел 3.1), что на пористом стекле не было получено ГКР молекул красителя.

На рисунке 3.15 представлен ход значений интенсивности флуоресценции в единицах квантового счета для пленок ПВС с молекулами Р6Ж для длин монохроматического возбуждения а), б) – $\lambda = 420$ нм и в), г) – $\lambda = 455$ нм, регистрируемые на длине волны $\lambda = 570$ нм. Длины волн возбуждения выбраны в качестве сравнения – с целью оценки эффекта генерации резонансных поверхностных плазмонов со спектром поглощения красителя на этих длинах волн. Оптическая плотность поглощения D красителя на указанных длинах волн была соответственно $D(420) = 0,01$ и $D(455) = 0,025$ (см. рисунок 3.7). Поглощение серебряных пленок составляло: для АР – 56% и 48% поглощения (см. рисунок 3.5) от интенсивности падающего света на длинах волн $\lambda = 420$ и $\lambda = 455$ нм соответственно; для БАР – 36% и 24% на указанных длинах волн. Следовательно, следовало ожидать заметное изменение эффекта усиления флуоресценции под влиянием поверхностных плазмонов на этих длинах волн возбуждения.

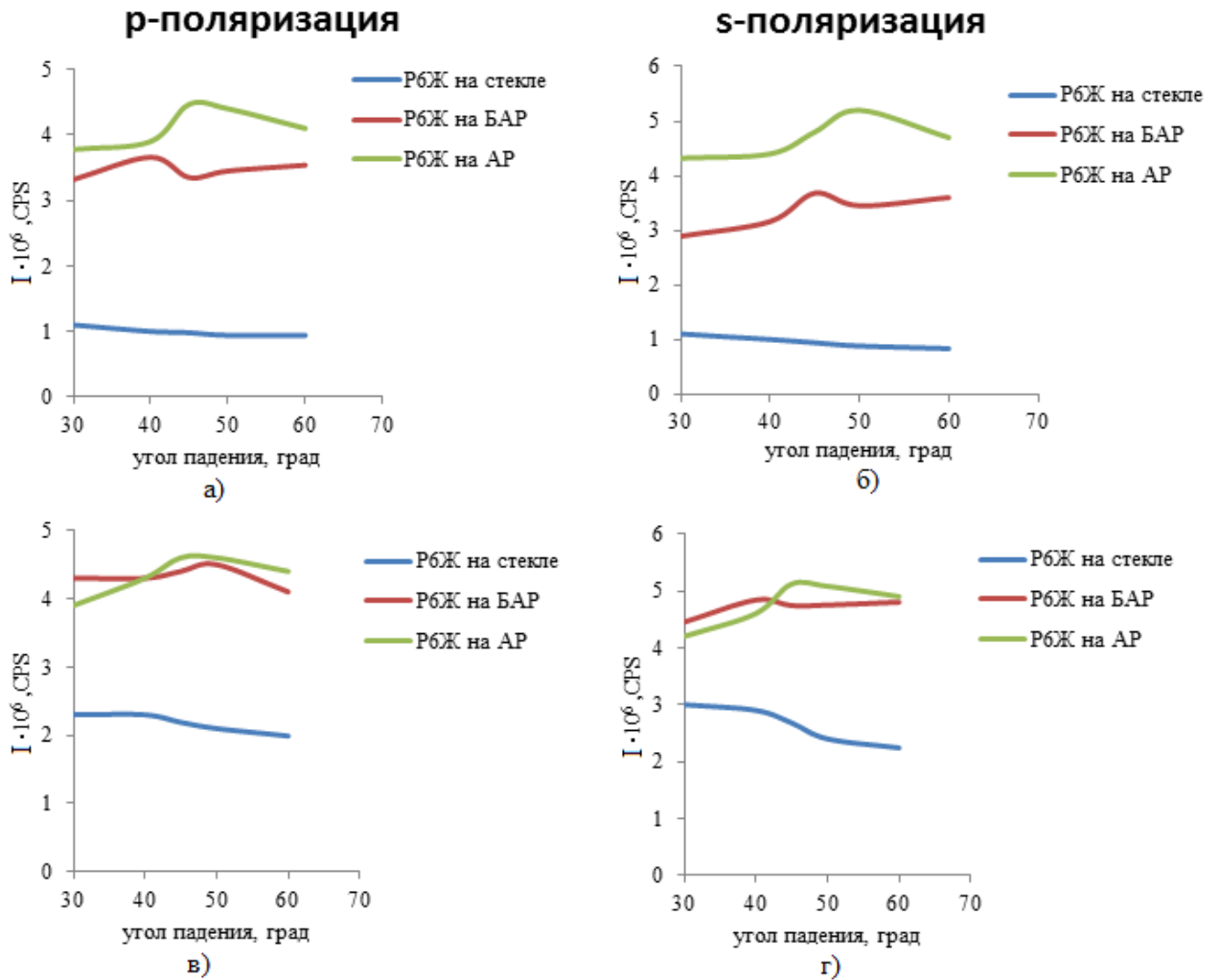


Рисунок 3.15 – Интенсивности флуоресценции молекул родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{M}$) в пленках ПВС $d = 5 \text{ мкм}$ при возбуждении монохроматическим светом: $\lambda = 420 \text{ нм}$ – а), б); $\lambda=455 \text{ нм}$ – в), г) от угла фотовозбуждения

Представленные кривые хода интенсивности флуоресценции пленок ПВС с Р6Ж толщиной $d = 5,0 \text{ мкм}$ относятся к толстым пленкам диэлектрика, о чем говорилось в разделе 3.2. настоящей главы. В разделе 3.1 на рисунке 3.10б [106] представлена интенсивность отраженного р-поляризованного света от шероховатой поверхности серебра. При угле падения р-поляризованного света в пределах $45-47^\circ$ происходит максимальное преобразование падающего излучения в энергию поверхностных плазмонов. При этом в случае малой шероховатости поверхности, близкой к зеркальной, s-поляризованное излучение не претерпевает таких экстремальных значений в коэффициенте отражения. Следует отметить

экспериментальный факт, что при соотношении $\xi \cdot \cos(i) \ll \lambda$ (ξ – величина пористости (высота бугорков); i – угол падения) – поверхность становится зеркально-отражающей.

В экспериментах по возбуждению РБЖ в полиметилметакрилате (ПММА) на призме Кречмана [100] через серебряную пленку $d = 20$ нм было установлено, что только в толстых пленках ($d \approx 140$ нм) возможно возбуждение р- и s-поляризованным светом с усилением флуоресценции молекул поверхностными плазмонами в волноводных модах пленки, и максимум усиления приходится на угол возбуждения $\theta \approx 46^\circ$. Из анализа рисунков 3.15а и 3.15б видно, что экстремальные значения усиления флуоресценции молекул РБЖ в ПВС ($d = 5$ мкм) также приходятся на угол возбуждения $46-47^\circ$ возбуждения, что подтверждает эффект плазмонного усиления флуоресценции. При этом нет острых максимумов усиления, как это характерно для тонких пленок с красителем, опубликованных в научной литературе, например, в [100] для р-поляризованного света, а имеет место широкий максимум не очень большой величины. Следует отметить, что различие в усилении для р- и s-поляризованного света невелико, однако оно различается для пленок ПВС с красителем, нанесенных на АР ($d = 0,5$ мкм) и БААР серебряные поверхности. Так, для более пористой поверхности – АР величина бугорков – пористость по нашим оценкам (см. раздел 3.2) составляет $\xi^{АР} \approx 0,15$ мкм, а для БААР $\xi^{БААР} \approx 0,11$ мкм. В целом, следовательно, для анодно растворенной поверхности, эффект усиления флуоресценции должен быть более значителен, как и эффект ГКРС (см. рисунок 3.11 и таблицу 3.2) для рассматриваемых поверхностей. На рисунке 3.16 представлен наноэллипсоидальный единичный островок и графическое объяснение одинакового возбуждения s- и р-поляризованным светом поверхностных плазмонов и передача энергии на хаотически расположенный диполь красителя.

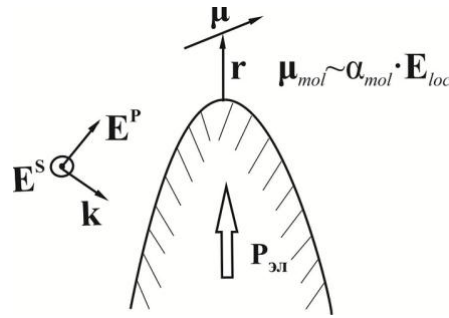


Рисунок 3.16 – Схематическое изображение молекулы-точечного диполя $\vec{\mu}$ на расстоянии \vec{r} от центра кривизны вершины выступа

Если падающий свет находится в резонансе с дипольной коллективной осцилляцией электронов $\vec{P}_{эл}$ эллипсоида, то локальное поле \vec{E}_{loc} вблизи молекулы сильно возрастает и индуцирует в молекуле дипольный момент. Из рисунка видно, что оба типа s- и p-поляризации будут возбуждать поверхностные плазменные колебания электронов в металлической пленке.

Полностью отсутствуют различия в усилении флуоресценции пленок ПВС в результате плазмонного переноса энергии на молекулы красителя при фотовозбуждении пленок $\lambda = 455$ нм (см. рисунок 3.15в,г). Из рисунков видно, что имеются небольшие изменения интенсивности флуоресценции в области угла возбуждения $\approx 45^\circ$, однако интенсивности при s- и p-поляризации практически сравнялись.

Рассмотрим вопрос из каких видов излучения состоит суммарное немонахроматическое неполяризованное излучение на длине волны свечений флуоресценции. Поскольку пленки толстые ($d \gg \lambda$), то по литературным данным и расчетам по формулам наноплазмоники (см. главу1 и раздел 3.1) электромагнитное поле поверхностных плазмонов не выйдет из диэлектрика указанной толщины – $d = 5$ мкм. Тогда для всех компонент, без учета поглощения излучения в пленке ПВС, которая на длине волны $\lambda = 570$ нм практически прозрачна, имеем:

$$I_{570} = I_{отр}^{Ag} + I_{отр}^{ПВС} + I_{fl}^\lambda + I_{fl}^{ПП}, \quad (3.10)$$

где $I_{отр}^{Ag}$ – отраженное деполаризованное (эллиптически поляризованное) излучение от пористой поверхности серебра; $I_{отр}^{PVC}$ – отраженное излучение от поверхности пленки ПВХ с красителем; I_{fl}^{λ} – интенсивность флуоресценции молекул красителя в пленке ПВХ ($d = 5\text{ мкм}$), возбужденная длинами волн $\lambda_i = 420, 455$ или 508 нм ; $I_{fl}^{ПП}$ – интенсивность флуоресценции молекул красителя в ПВХ, флуоресценция которых усилена поверхностными плазмонами в толще диэлектрика определяемой величины.

При измерении коэффициентов отражения s- и p-поляризованных лучей света от комбинации разного вида образцов получается не совсем простая картина. В работе проведено исследование спектров отражения от образцов s- и p-поляризованного света и спектров отражения для неполяризованного излучения под углом в 70° на эллипсометре марки HORIBA and Jobin Yvon. С целью сравнения результатов коэффициентов отражения R_p , R_s и R_z , полученных на эллипсометре, в работе было проведено измерение коэффициентов отражения R_ϕ на спектрофотометре UV-2600 для тех же образцов в фотометрической сфере (см. рисунок 3.17).

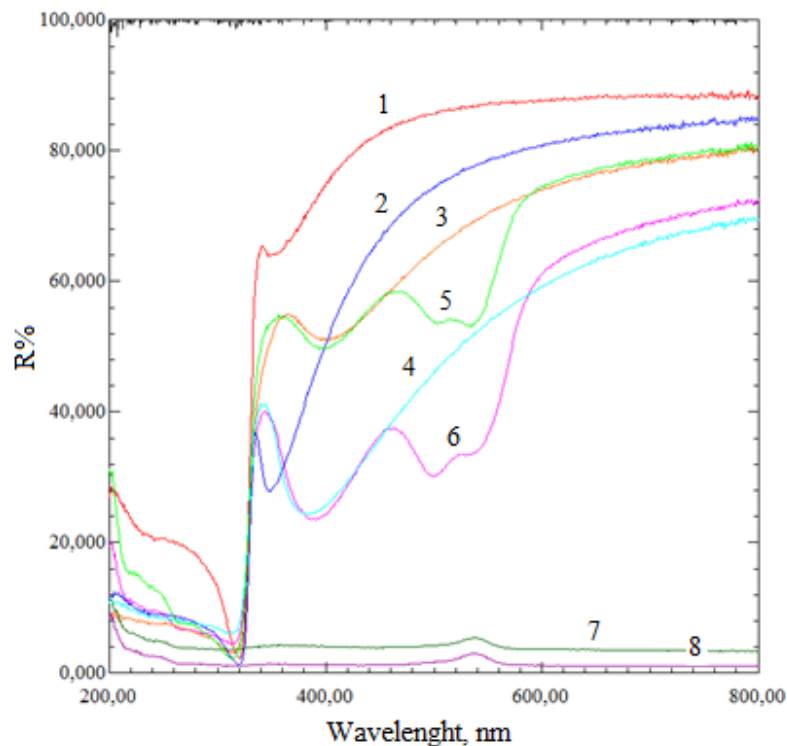


Рисунок 3.17 – Спектры отражения: 1 – от матовой серебряной поверхности (БАР); 2 – от анодно-растворенной серебряной пластинки с глубиной растворения $d \approx 0,5$ мкм; 3 – от пленки ПВС на матовой серебряной поверхности; 4 – от пленки ПВС на анодно-растворенной серебряной поверхности; 5 – от пленки ПВС с молекулами Р6Ж на матовой поверхности; 6 – от пленки ПВС с молекулами Р6Ж на анодно-растворенной серебряной пластинке; 7 – от пленки ПВС с молекулами Р6Ж на пористом стекле; 8 – от пленки ПВС с молекулами Р6Ж на полированном стекле. Концентрация красителя в пленке ПВС составляла $C = 1 \cdot 10^{-3}$ М

Проанализируем полученные результаты. Данные внесены в таблицу 3.3.

Т а б л и ц а 3.3 – Коэффициенты отражения образцов на длинах волн $\lambda = 420, 455$ нм, измеренные на эллипсометре HORIBA and Jobin Yvon при стандартном угле измерения $\alpha = 70^\circ$ и спектрофотометре в фотометрической сфере на приборе UV-2600

λ	$\lambda=420$ нм 70°			$\lambda=420$ нм фотометр	$\lambda=455$ нм 70°			$\lambda=455$ нм фотометр	
	$R_{p,s}$	R_p	R_s		R_ϕ	R_p	R_s		R_ϕ
Образец									
Ag поверхность БАР		0,502	0,84	0,672	0,78	0,498	0,843	0,670	0,86
Ag поверхность с АР		0,15	0,68	0,41	0,58	0,158	0,67	0,395	0,78
Р6Ж в ПВС ($d=5$ мкм) на БАР Ag		0,0415	0,31	0,175	0,52	0,041	0,31	0,175	0,58

Продолжение таблицы 3.3

Р6Ж в ПВС (d= 5мкм) на AP Ag	0,041	0,31	0,177	0,3	0,041	0,314	0,177	0,38
Р6Ж в ПВС (d= 10 мкм) на БАР Ag	0,039	0,33	0,183	-	0,039	0,328	0,184	-
Р6Ж в ПВС (d= 10 мкм) на AP Ag	0,045	0,29	0,176	-	0,048	0,27	0,177	-
Р6Ж в ПВС на пористом стекле (d=5 мкм)	0,037	0,343	0,178	0,04	0,037	0,344	0,179	0,04
Стекло пористое	0,039	0,33	0,184	-	0,038	0,331	0,186	-
ПВС на пористом стекле	0,04	0,32	0,177	0,01	0,04	0,318	0,177	0,01
ПВС –БАР- 10 мкм	0,042	0,3	0,181	0,52	0,042	0,3	0,181	0,58
ПВС – AP -10 мкм	0,044	0,283	0,188	0,3	0,044	0,283	0,189	0,38

Примечание: R_p , R_s – экспериментально измеренные коэффициенты отражения поляризованного света р- и s-поляризации; R_e – коэффициент отражения неполяризованного света при измерении на эллипсометре; R_ϕ – коэффициент отражения неполяризованного света в фотометрической сфере.

Во-первых, при анализе полученных данных было установлено, что s- и р-поляризованное излучение претерпевает сильную деполяризацию после взаимодействия с пленками ПВС без красителя и в его присутствии. Практически, значения коэффициентов отражения R_p , R_s имеют такие же величины, как и для значений пленки ПВС (см. таблицу 3.3 1,2 и 5,6 столбцы). Следовательно, для дальнейшего анализа можно использовать только значения для «непокрытых» серебряных поверхностей АР и БАР, откуда видно, что $R_p < R_s$. Согласно работы [115] и большого количества других исследований, такое различие обусловлено поглощением р-поляризованного света с образованием поверхностных плазмонов с большей эффективностью, чем для s-поляризованного света. Вместе с тем, высказанное выше предположение о наноэллипсоидальной форме шероховатостей и возможном одинаковом фотовозбуждении поверхностных плазмонов s- и р- поляризованным светом не совсем корректно. Дополнительное изучение снимков анодированных поверхностей и анодно растворенных серебряных поверхностей, полученных на электронном микроскопе (здесь мы не приводим снимки, чтобы не загружать обсуждение) показало, что с увеличением времени анодного растворения увеличивается шероховатость, но за счет углубления и расширения пор между бугорками. Следовательно, можно предположить, что при анодном растворении остается плоская вершина бугорка, что уменьшает вероятность генерации поверхностных плазмонов s-поляризованным светом по сравнению с р-поляризованным возбуждающим излучением. Это замечание является важным для технологий создания шероховатых поверхностей электрохимическим методом с последующим анодным растворением.

Нужно заметить, что измерения коэффициентов отраженного неполяризованного излучения от серебряных БАР и АР поверхностей (эллипсометр - R_s , и в фотометрической сфере - R_ϕ) показали также различие этих коэффициентов для БАР и АР серебряных поверхностей – меньшее значение коэффициента

отражения для АР поверхностей дополнительно свидетельствует о большей пористости поверхности.

Проанализируем численно отношения интенсивностей в выражении (3.11), величины которых и определяют экспериментальные различия в интенсивностях флуоресценции молекул родамина 6Ж в ПВС на серебряных поверхностях различной пористости. Не учитывая рассеянное излучение возбуждающего излучения на длине волны регистрации флуоресценции ($\lambda=570$ нм), имеем следующее соотношение:

$$I_{fl} = I_{fl}^1 + I_{fl}^2 + I_{fl}^{3(ПП)}, \quad (3.11)$$

где I_{fl}^1 – интенсивность флуоресценции пленки с красителем при прохождении фотонов до серебряной поверхности с поглощением излучения на $\lambda_i = 420$ и 455 нм с соответствующими оптическими плотностями $D_i = 0,01$ и $0,25$; I_{fl}^2 – интенсивность флуоресценции в результате возбуждения молекул красителя в пленке при обратном проходе отраженного луча света от серебряной поверхности; $I_{fl}^{3(ПП)}$ – интенсивность флуоресценции молекул красителя при резонансном возбуждении поверхностными плазмонами неопределенного слоя молекул красителя в пленке ПВС (см. рисунок 3.1 – схема возбуждения пленок).

Анализ проведем в соответствии с данными таблицы 3.3 для серебряных поверхностей АР и БАР для р-поляризованного возбуждения.

Первоначально определим аналитически коэффициенты отражения от серебряных поверхностей АР и БАР, покрытых диэлектрической пленкой ПВС по формуле [126]:

$$r_{23} = \frac{r_{12} - r_{13}}{r_{12}r_{13} - 1}, \quad (3.12)$$

где r_{ij} – коэффициенты отражения: r_{23} – пленка-серебро; r_{12} – пленка-вакуум; r_{13} – серебро- вакуум (воздух). Расчеты показывают: $R_p^{AP} = 0,117$, $R_p^{BAP} = 0,469$, т.е. значения становятся меньше соответствующих величин для серебряных

поверхностей без пленок ПВС (см. таблицу 3.3). Используя закон Бугера для малых интенсивностей возбуждающего света, когда $I_f \sim D\varphi_f$, можно оценить величину $(I_{fl}^1 + I_{fl}^2)$ для АР и БАР пленок без возбуждения флуоресценции молекул красителя в результате воздействия полей поверхностных плазмонов. Полученное отношение $(I_{fl}^1 + I_{fl}^2)^{БАР} / (I_{fl}^1 + I_{fl}^2)^{АР} = 1,31$. Вместе с тем, экспериментальное отношение, в соответствии с рисунком 3.15а для угла $\approx 45^\circ$, равно $I_{fl}^{БАР} / I_{fl}^{АР} \approx 0,93$. Другими словами, интенсивность флуоресценции молекул красителя Р6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3}M$) выше при наличии поверхности серебра с анодным растворением ($d = 0,5$ мкм) примерно в 1,4 раза. Такое различие интенсивности флуоресценции в наших условиях эксперимента может быть обусловлено только различием в эффективности генерации поверхностных плазмонов и в эффективности их воздействии на молекулы красителя. По литературным данным [113, 119] можно оценить частичное преобразование падающей мощности излучения в энергию поверхностных плазмонов $\Delta R_p^{sp} / \Delta R_p$ для р-поляризованного света в зависимости от пористости поверхности, считая все остальные макроскопические параметры меняющимися незначительно:

$$\frac{(\Delta R_p^{sp} / \Delta R_p)^{АР}}{(\Delta R_p^{sp} / \Delta R_p)^{БАР}} = \frac{(\xi_1^2 a_1^2)^{АР}}{(\xi_2^2 a_2^2)^{БАР}}, \quad (3.13)$$

Ранее нами были оценены величины: $\xi^{АР} \approx 0,15$ мкм и $\xi^{БАР} \approx 0,11$ мкм. Полагая длину корреляции a одинаковой для обеих поверхностей, коэффициент преобразования световой энергии р-поляризованного света в энергию плазмонного поля составляет $\sim 1,75$, что очень близко к значению 1,4. Аналогичные вычисления для s-поляризованного излучения приводят к таким же результатам.

Следует обратить внимание на результаты по измерению флуоресценции при возбуждении образцов $\lambda = 455$ нм. Из рисунков 3.15в и 3.15г видно, что интенсивности флуоресценции при возбуждении р- и s-поляризованным светом

пленок ПВС с красителем Р6Ж практически сравнялись для АР и БАР поверхностей серебра. На этой длине волны количественно увеличилась оптическая плотность поглощения красителя до $D=0,025$ единиц, но уменьшилось спектральное соотношение $R_p^{БАР} / R_p^{АР}$ с 3,34 до 3,15. Аналогичное уменьшение произошло и для коэффициентов s-поляризованного света. Поскольку все процессы нелинейные, то можно ожидать уменьшение различия в эффективности передачи энергии поверхностных плазмонов молекулам красителя в ПВС, что и наблюдается на опыте.

Таким образом, можно считать установленным в нашей работе, что причиной большего усиления флуоресценции за счет поверхностных плазмонов, резонансно генерированных р- и s-излучением, является повышенная пористость анодно растворенной поверхности серебра по сравнению с матовой поверхностью.

На рисунке 3.18 представлен ход интенсивностей флуоресценции пленок ПВС ($d = 10$ мкм) с красителем Р6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М) при возбуждении монохроматическим поляризованным светом с р-поляризацией.

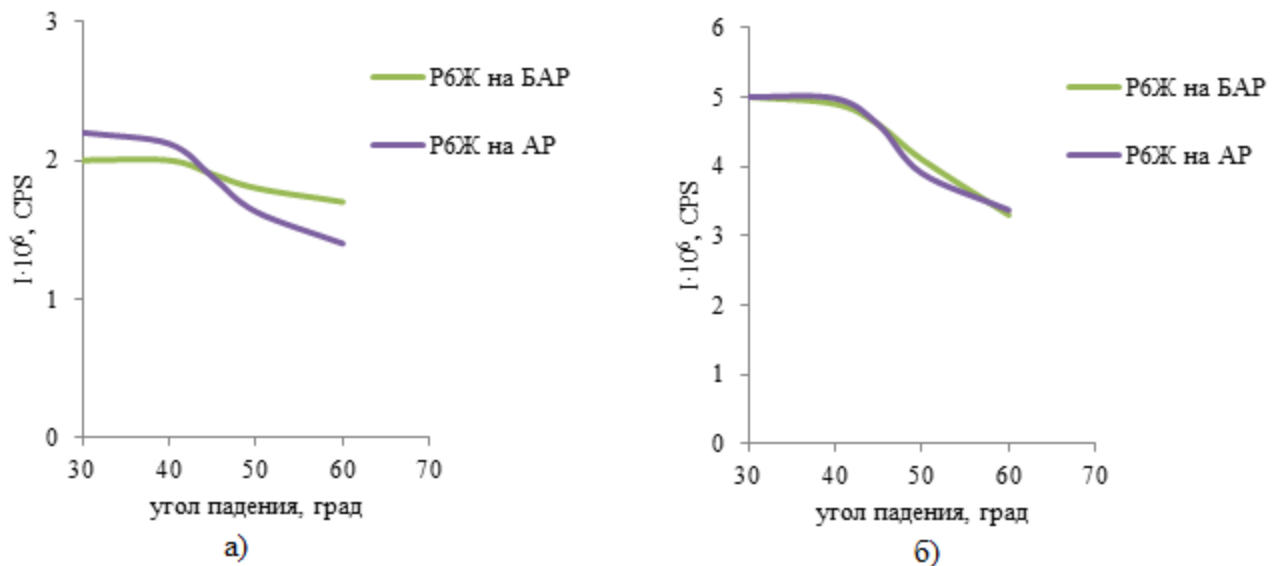


Рисунок 3.18 – Интенсивности флуоресценции молекул родамина 6Ж в пленке ПВС ($d = 10$ мкм) при возбуждении р-поляризованным излучением: $\lambda=420$ нм (а); $\lambda = 455$ нм (б)

Из рисунков видно, что полностью исчезло различие в возбуждении пленок ПВС с красителем на различных пористых поверхностях АР и БАР. Кроме того,

не проявляется и максимум в интенсивности флуоресценции при возбуждении под углом 45° , при котором происходит максимальная эффективность генерации поверхностных плазмонов. Имеет место монотонная зависимость от угла возбуждения, которая характерна и для s-поляризованного света.

Следовательно, в толстых пленках с $d > 5$ мкм не удастся выделить отдельное увеличение флуоресценции под влиянием поверхностных плазмонов по сравнению с испусканием флуоресценции молекул красителя во всем объеме пленки ПВС. Это является методическим ограничением получения сведений о плазмонном усилении флуоресценции в толстых гомогенных пленках с люминофором.

Представляло интерес провести измерения время жизни флуоресценции молекул родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М) в толстых пленках ПВС на серебряных шероховатых поверхностях. На рисунке 3.19 представлены графики зависимости времени жизни флуоресценции молекул Р6Ж в пленках ПВС ($d = 5$ мкм) при возбуждении р-поляризованным светом от угла возбуждения на серебряных пористых поверхностях с АР и БАР.

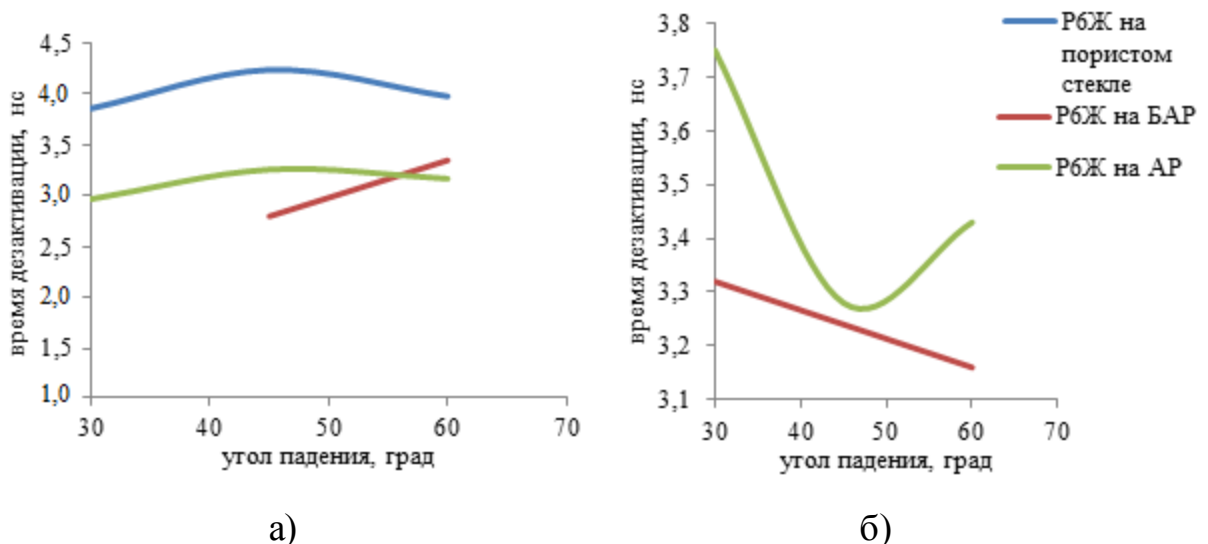


Рисунок 3.19 – Графики значений времен жизни флуоресценции молекул родамина 6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М) в пленках ПВС ($d= 5$ мкм) на пористых серебряных поверхностях с АР и БАР при возбуждении р-поляризованным светом длиной волны $\lambda= 455$ нм (а) и $\lambda=508$ нм (б) от угла возбуждения

Из рисунков можно заметить следующее. Существует небольшое различие между кривыми времен затухания флуоресценции для пленок на АР и БАР поверхностях. Следует заметить, что при возбуждении флуоресценции наноледом $\lambda = 455$ нм, наблюдаются небольшие изменения времени дезактивации в области угла фотовозбуждения вблизи 45° , где по выше высказанному предположению, происходит самая высокая эффективность преобразования падающего излучения в энергию поверхностных плазмонов. Поскольку эффект изменения времени жизни флуоресценции в толстой пленке незначителен $\approx 4-5\%$, то эти изменения регистрируются как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения времени дезактивации. Следует заметить, что в области возбуждения $\lambda = 508$ нм, значения коэффициентов отражения R_p от серебряной поверхности на 25% ниже, чем на $\lambda = 455$ нм, поэтому эффект может быть другого знака. Аналогичные результаты получены и для s-поляризованного возбуждения.

Следует отметить еще одну особенность фотовозбуждения. Во всех экспериментах было получено в целом большее значение времени жизни флуоресценции при р- и s-фотовозбуждении пленок ПВС с красителем на пористом стекле, нежели для пленок ПВС на серебряных пористых поверхностях. Это указывает на тушащее влияние металлической поверхности флуоресценции молекул, которое сказывается на результатах измерений (см. раздел 3.1). При этом во всех экспериментах имелось небольшое изменение времени жизни молекул в области угла возбуждения 46° .

На рисунке 3.20 представлены данные по измерению времени жизни флуоресценции молекул Р6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М) в толстых пленках ПВС ($d=10$ мкм) на пористых серебряных поверхностях (АР и БАР) и на пористом стекле при возбуждении р-поляризованным монохроматическим светом в зависимости от угла возбуждения наноледами $\lambda = 405, 455, 508$ нм.

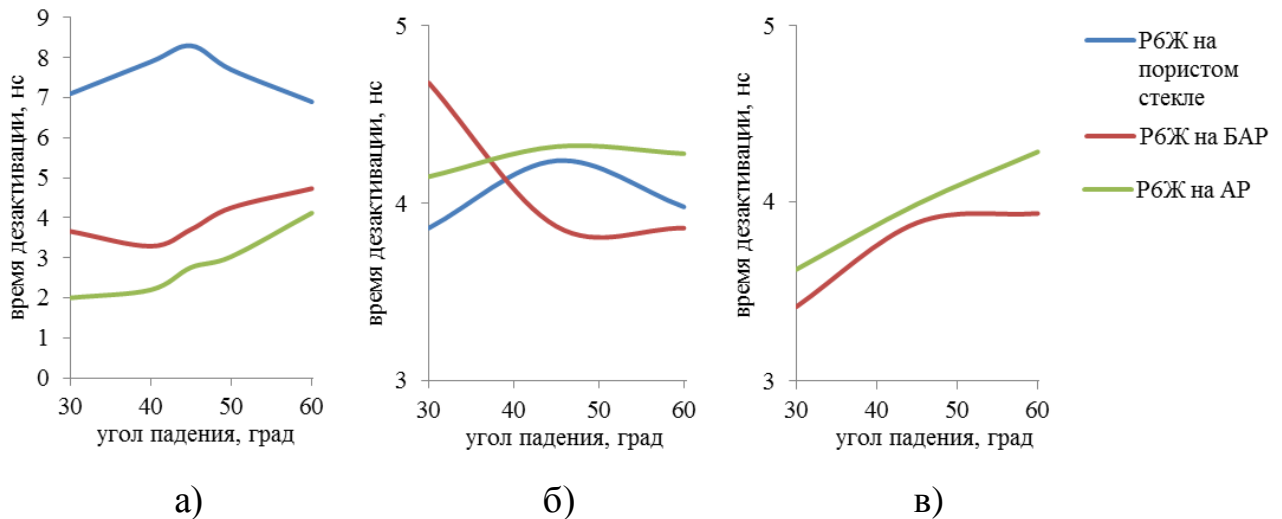


Рисунок 3.20 – Графическое представление изменений времени жизни флуоресценции молекул Р6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{M}$) в толстых пленках ПВС ($d = 10 \text{ мкм}$) на пористых серебряных поверхностях (АР и БАР) и на пористом стекле при возбуждении р-поляризованным монохроматическим светом в зависимости от угла возбуждения наноледями $\lambda = 405 \text{ нм}$ (а), $\lambda = 455$ (б) и $\lambda = 508 \text{ нм}$ (в)

Полученные значения времени жизни флуоресценции молекул Р6Ж в толстых пленках ПВС ($d=10 \text{ мкм}$) значительно отличаются от результатов измерения флуоресценции в пленках ПВС в пленках толщиной $d = 5 \text{ мкм}$ на пористых серебряных поверхностях АР и БАР. Так, во-первых, при возбуждении флуоресценции молекул красителя наноледями $\lambda=455$ и 508 нм , а также неполяризованным светом, значительных изменений времени жизни молекул, в пределах ошибки измерений, от угла возбуждения выявлено не было. Это означает, что флуоресценция молекул красителей Р6Ж практически не отражает влияние поверхностных плазмонов на время жизни молекул красителя при критических углах в 46° , при которых, как показано выше, происходит эффективная генерация поверхностных плазмонов. Во-вторых, при возбуждении флуоресценции молекул красителей Р6Ж в пленках ПВС ($d=10 \text{ мкм}$) наноледом $\lambda=405 \text{ нм}$ на пористых поверхностях серебра (АР и БАР) неполяризованным и р-поляризованным монохроматическим излучением, наблюдаются экстремальные изменения времени жизни флуоресценции при $\perp 45-46^\circ$. При этом происходит

разнонаправленное небольшое уменьшение (БАР) и увеличение (АР) времени жизни флуоресценции под влиянием воздействия поверхностных плазмонов. Такое усиление именно при возбуждении $\lambda = 405$ нм можно объяснить тем, что на этой длине волны находится максимум поглощения поверхностных плазмонов (см. рисунок 3.5) и их генерация максимальна. В этом случае воздействие поля плазмонов является максимальным и его можно зарегистрировать на фоне изменений времени жизни флуоресценции в зависимости от угла возбуждения даже в толстых пленках. Аналогичные изменения наблюдаются и при возбуждении s-поляризованным светом.

По результатам рассмотрения экспериментальных данных по стационарному и импульсному воздействию электромагнитного излучения на молекулы РБЖ ($C=1 \cdot 10^{-3} M$) в толстых пленках ПВС на пористых серебряных поверхностях можно сделать следующий вывод.

Установлено, что в толстых диэлектрических полимерных пленках с внедренным красителем наблюдается влияние резонансных плазмонных электромагнитных полей, проникающих в полимерную пленку и дополнительно возбуждающих флуоресценцию молекул красителей. При этом, надежно зарегистрировать это влияние резонансно возбужденных поверхностных плазмонов на флуоресценцию слоя молекул в ПВС можно только для пленок толщиной $d \approx 5$ мкм, для которых оптическая плотность поглощения на длине волны регистрации флуоресценции ($\lambda=570$ нм) составляет не более $D \leq 0,08$, а уменьшение интенсивности флуоресценции в результате перепоглощения составляет $\approx 1\%$. При этом, эффект усиления флуоресцентного перехода под влиянием поверхностных плазмонов при возбуждении s- и p-поляризованным светом достигает $\approx 5-7\%$, что уверенно регистрируется спектрофлуориметром высокого класса в единицах счета фотонов.

Раздел 3.4 Плазмонное усиление и тушение флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей в полимерных пленках

В данном разделе исследовано влияние наночастиц цитратного гидрозоля серебра на интенсивность и времена жизни флуоресценции и фосфоресценции молекул анионных (Эозин) и катионных (Родамин 6Ж) красителей. Будет показано, что в зависимости от концентрации наночастиц гидрозоля серебра происходит как усиление, так и тушение флуоресценции и фосфоресценции молекул. Обсуждаются механизмы взаимодействия между возбужденными молекулами и наночастиц серебра. Исследованы интенсивности, квантовые выходы и времена жизни флуоресценции и фосфоресценции молекул красителей в зависимости от концентрации НЧ серебра цитратного гидрозоля.

В литературе существуют различные мнения о механизме влияния диполь-дипольного взаимодействия поверхностных плазмонов, генерируемых в НЧ серебра, на возбужденные электронные состояния сложных органических молекул. Во многих экспериментальных и теоретических исследованиях представлены данные об усилении интенсивности флуоресценции и уменьшении времени жизни свечения флуоресценции и фосфоресценции, например [127-129]. Представляло интерес провести сравнительные исследования влияния НЧ цитратного гидрозоля серебра приблизительно одного размера на флуоресценцию анионных и катионных ксантеновых красителей в полимерных пленках. В качестве объектов исследования были выбраны эозин (анион- Э) и родамин 6Ж (катион – Р6Ж).

На рисунке 3.21 представлен спектр поглощения водного раствора НЧ серебра и функция их распределения по размерам (гидродинамический радиус), полученная на FotoCor Complex.

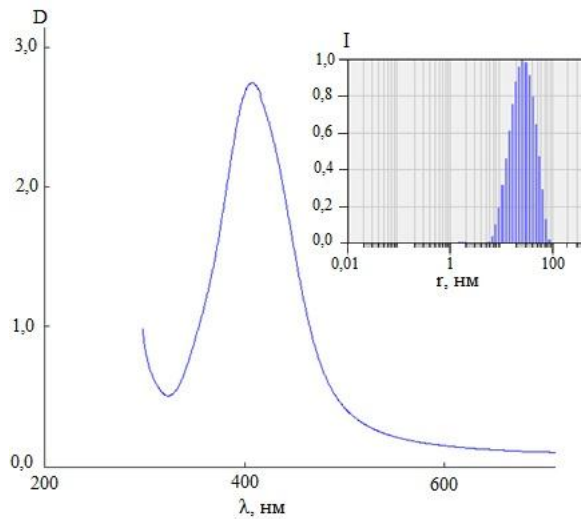


Рисунок 3.21 – Спектр поглощения цитратного гидрозоля серебра ($C=1,7 \cdot 10^{-8}$ М) и функция распределения (вставка) НЧ по размерам

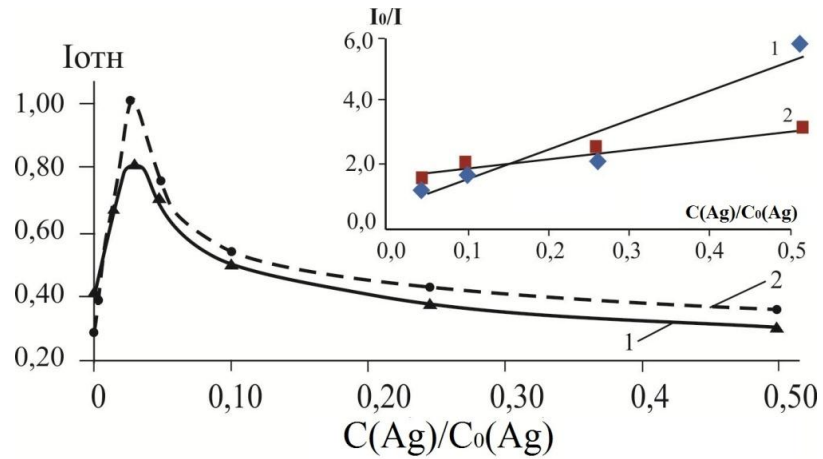
Из рисунка 3.21 видно, что максимум плазмонного поглощения приходится на $\lambda=415$ нм, а размер большинства полученных НЧ серебра составляет $r \approx 35$ нм, что согласуется с литературными данными [15, 130]. Полимерные пленки поливинилового спирта (ПВС) марки ЧДА с красителями и НЧ серебра различных концентраций $C=(0,005-0,1) \cdot C_0$ ($C_0=1,7 \cdot 10^{-8}$ М) приготавливали высушиванием водных растворов на кварцевых стеклах при комнатной температуре. Толщина пленок составляла $d \approx 20$ мкм.

Интенсивность флуоресценции и фосфоресценции, а также время жизни молекул красителя измеряли на оптической модульной системе Fluorolog-3 фирмы Horiba (см. главу 2). При измерении времени жизни использовали импульсные пикосекундные лазерные диоды NanoLed с $\lambda = 405$ нм и $\lambda=510$ нм. Все спектрально-кинетические исследования проводили при комнатной температуре.

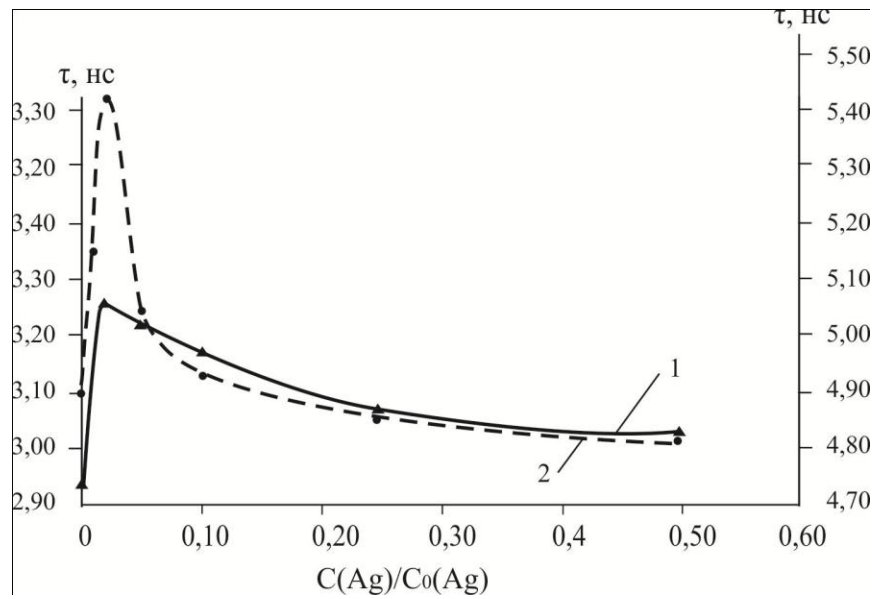
Рассмотрим изменения спектрально-кинетических параметров флуоресценции исследованных красителей с НЧ серебра в пленках ПВС. Фотовозбуждение стационарной флуоресценции красителей Э и Р6Ж производили в максимуме поглощения НЧ серебра на длине волны $\lambda = 400$ нм в целях резонансного возбуждения поверхностных плазмонов с последующей диполь-дипольной

передачей электромагнитной энергии на электронные состояния молекул красителей.

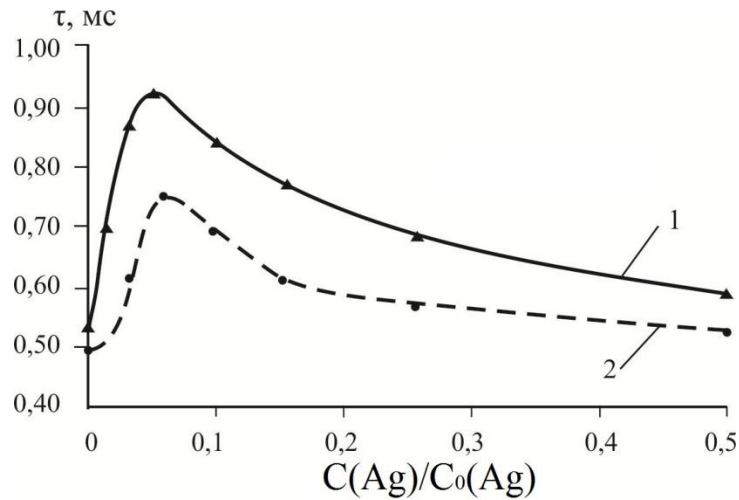
На рисунке 3.22 представлены зависимости изменения интенсивности и времени жизни флуоресценции и фосфоресценции Э (кривые 1) и РБЖ (кривые 2) от концентрации НЧ серебра в пленках.



а)



б)



в)

Рисунок 3.22 – Зависимость интенсивности (а), времени жизни флуоресценции (б) и фосфоресценции (в) красителей: 1– эозин ($C=7,5 \cdot 10^{-3}$ М); 2 – Родамин 6Ж ($C=7,5 \cdot 10^{-3}$ М) от концентрации НЧ серебра в пленке поливинилового спирта. $C_0(\text{Ag})=7 \cdot 10^{-9}$ М. На вставке – зависимости Штерна-Фольмера на интервале тушения

Из рисунка 3.22а видно, что плазмонное усиление интенсивности флуоресценции красителей составляет для молекул Э ($C=7,5 \cdot 10^{-3}$ М) – в 2 раза, а для молекул Р6Ж ($C=7,5 \cdot 10^{-3}$ М) – в 4 раза. Время жизни красителей увеличивается в пределах 1,1-1,2 раз (см. рисунок 3.22б). Константы тушения Штерна-Фольмера $K_{\text{Ш-Ф}}$ процессов тушения флуоресценции на спадающей части кривых (см. рисунок 3.22а) вычисляли по известной формуле:

$$\frac{I_0}{I_Q} = 1 + K_{\text{Ш-Ф}}[Q], \quad (3.14)$$

где I_0/I_Q – отношение интенсивности флуоресценции люминофоров в отсутствие НЧ к интенсивности флуоресценции с НЧ при концентрации $[Q]$; $K_{\text{Ш-Ф}} = k_q \tau$, где k_q – константа скорости тушения наночастицами серебра; τ_0 – время жизни флуоресценции в отсутствие тушителя.

Отношение I_0/I_Q и времена жизни флуоресценции и фосфоресценции в отсутствии НЧ серебра представлены в таблице 3.4.

Т а б л и ц а 3.4 – Концентрации красителей в ПВС, отношения интенсивностей флуоресценции и времена жизни возбужденных состояний молекул красителей в отсутствии НЧ серебра

Краситель	С, М	I_0/I_Q	$\tau_{\text{фл}}^0$,	$\tau_{\text{фос}}^0$,
			нс	мс
Родамин 6Ж	$7,5 \cdot 10^{-3}$ М	4,0	4,98	0,45
Эозин	$7,5 \cdot 10^{-3}$ М	2,0	2,72	0,52

Константу скорости уменьшения времени жизни флуоресценции вычисляли по формуле дезактивации синглетных состояний, полагая, что основной вклад в тушение определяется безызлучательным переносом энергии на НЧ серебра:

$$\frac{d[S]}{dt} = -(k_{\text{фл}} + k_Q^S [Q])[S], \quad (3.15)$$

где $[S]$ – текущая концентрация синглетных состояний молекул красителя; $k_{\text{фл}}$ – константа скорости тушения флуоресценции; k_Q^S – псевдомолекулярная константа тушения – $[\text{л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}]$. При решении (3.15) было положено $S(t) \sim I_t$ – интенсивность свечения флуоресценции на кривой затухания в момент времени t , графически в координатах $\ln \frac{I_t}{I_0}$ от $1/t$.

Из решения этого уравнения были получены значения k_Q^S , которые занесены в таблицу 3.5. Константы тушения Штерна–Фольмера и константы скорости тушения флуоресценции рассчитанные по формуле (3.15), а также псевдомолекулярные константы дезактивации синглетных состояний Р6Ж и Э приведены в таблице 3.5. Из данных рисунка 3.22в были найдены константы тушения k_q^T триплетных состояний по формуле:

$$k_q^T = \frac{k_2^T - k_1^T}{[Q]}, \quad (3.16)$$

где k_2^T, k_1^T – константы дезактивации триплетных состояний молекул родамина Р6Ж и Э, вычисленные из дезактивации свечения замедленной термоактивированной (тип Е по-Паркеру) флуоресценции, при двух концентрациях тушителей – НЧ серебра в пленке ПВС. Значения k_q^T приведены в таблице 3.5.

Т а б л и ц а 3 . 5 – Концентрации (С) красителей в различных средах; константы Штерна-Фольмера ($K_{Ш-Ф}$) и константы скорости тушения возбужденных состояний k_q , вычисленные по формуле (2); константы скорости тушения синглетных состояний (k_Q^S), вычисленные по формуле (3); константы скорости диполь-дипольного переноса энергии на НЧ серебра k_{dd} ; константы скорости тушения триплетных состояний молекул наночастицами серебра k_q^T

Краситель	Среда	С, красителей	$K_{Ш-Ф}$ М ⁻¹	k_q , л·с ⁻¹ ·М ⁻¹	k_Q^S , л·с ⁻¹ ·М ⁻¹	k_{dd} , с ⁻¹	k_q^T , л·с ⁻¹ ·М ⁻¹
Родамин 6Ж	ПВС	$7,5 \cdot 10^{-5}$ М	$3,55 \cdot 10^5$ М ⁻¹	$6,55 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^9$
Эозин	ПВС	$7,5 \cdot 10^{-5}$ М	$0,32 \cdot 10^5$ М ⁻¹	$1 \cdot 10^{15}$	$6,6 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^9$

Из таблицы 3.5 видно, что константы скорости тушения синглетных состояний k_q и k_Q^S имеют значительные величины и характерны для мгновенного статического тушения. Представляло интерес рассчитать константы скорости диполь-дипольного (d-d) переноса k_{dd} по Ферстеру с возбужденных молекул красителей на НЧ серебра. Предварительно рассчитывали критический радиус переноса по формуле

$$R_0 = 0,2108 \cdot \left[\varphi \cdot \phi^2 \cdot \frac{1}{n^4} \int_0^{+\infty} f(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \right]^{1/6}, \quad (3.17)$$

где $S_{da} = \int_0^{+\infty} f(\lambda) \varepsilon(\lambda) d\lambda$ – интеграл перекрывания спектров флуоресценции молекул Р6Ж и Э со спектрами поглощения НЧ серебра; φ – квантовый выход флуоресценции донора в отсутствие НЧ серебра (для Р6Ж составляет 85%, для Э – 55%); ϕ – ориентационный фактор, который для твердых сред составляет $2/3 \cdot 0,84$; $f(\lambda)$ – нормированный спектр флуоресценции молекул красителей: $\int_0^{\infty} f(\lambda) d\lambda = 1$; $\varepsilon(\lambda)$ – молярный коэффициент экстинкции НЧ серебра.

Затем константы скорости $d-d$ -переноса вычисляли по формуле

$$K_{dd} = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (3.18)$$

где R – среднее расстояние между молекулами донора и акцептора.

Для молекул Э критический радиус переноса составил $R_0=25$ нм, среднее расстояние между молекулами и НЧ – $R \approx 28$ нм; для молекул Р6Ж критический радиус переноса – $R_0=14$ нм, среднее расстояние между молекулами и наночастицами – $R \approx 28$ нм. Полученные константы k_{dd} приведены в таблице 3.5. Обращают на себя внимание очень большие расстояния переноса и большие средние расстояния между взаимодействующими частицами. По этой причине очень малы и теоретические константы $d-d$ переноса по сравнению с константами скорости тушения, полученными в эксперименте.

Полученные результаты взаимодействия НЧ серебра с возбужденными состояниями органических красителей катионного и анионного типов можно описать путем анализа спиновых эффектов в кластерах серебра на основе квантово-химических расчетов [131]. Полученные большие значения констант тушения возбужденных состояний молекул во всех исследованных средах свидетельствуют о статическом механизме тушения и образовании комплексов с переносом заряда между НЧ серебра и молекулами красителей в основном состоянии. Следует отметить, что при столь малых концентрациях НЧ серебра ($C \approx 1 \cdot 10^{-8}$ М) изменений в спектрах поглощения и флуоресценции молекул

обнаружено не было. Квантово-химические расчеты показывают, что адсорбция воды на кластере серебра имеет малую энергию, но все же существенно влияет на изменение спиновой плотности в серебре [131]. Контакт красителя с нано-кластером также не должен изменять энергию состояний, но способен существенно влиять на тушение флуоресценции и фосфоресценции красителя. Так как его волновые функции очень чувствительны к перераспределению спиновой плотности на НЧ металла.

Вместе с тем, при исследовании кинетики затухания флуоресценции и фосфоресценции молекул было обнаружено и, так называемое, динамическое тушение возбужденных состояний. Так, из кривых затухания флуоресценции можно вычислить константу динамического тушения:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{\text{дин}} [Q], \quad (3.19)$$

где $K_{\text{дин}}$ – константа динамического тушения возбужденных состояний. Вычисления показали, что во всех случаях они имеют порядок $K_{\text{дин}} \approx 1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$, т.е. на два порядка меньше для вычисленных из данных по тушению интенсивности флуоресценции. Таким образом, имеет место комбинированный механизм тушения НЧ серебра возбужденных состояний красителей во всех изученных средах.

Из рисунка 3.22б следует, что большей реакцией на усиление интенсивности флуоресценции и времени жизни обладают молекулы РБЖ по сравнению с молекулами Э. Это может быть связано с ионным взаимодействием катионов молекул РБЖ с НЧ гидрозоля серебра, имеющими внутреннюю оболочку из отрицательно заряженных цитратов натрия. Действительно, с использованием электрохимического метода, сущность которого состоит в определении направления движения заряженных НЧ в электрическом поле в сторону катода или анода, было установлено, что НЧ серебра имеют отрицательный заряд. Можно предположить, что процесс образования ионных комплексов цитрат-ионов серебра с молекулами красителей РБЖ происходит по реакции обмена

катионов Na^+ на катионы красителя $(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{N}^+)\text{Cl}^-$ по схеме, представленной на рисунке 3.23:

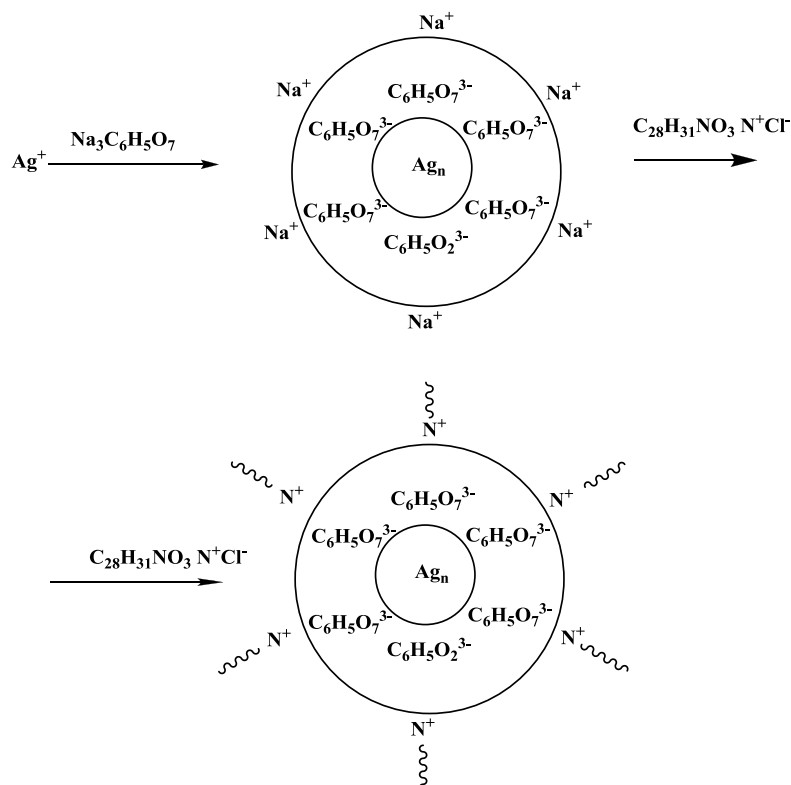


Рисунок 3.23 – Схема образования ионных комплексов НЧ серебра с цитрат-ионами и катионами молекул Р6Ж по реакции обмена катионов Na^+ на катионы красителя $(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{N}^+)\text{Cl}^-$

Количество присоединенных молекул красителя в силу случайности процесса является числом переменным, поэтому истинное их число установить невозможно, однако, учитывая размеры наночастицы $d \approx 70$ нм, можно предположить, что их может быть как минимум 12. При псевдоравномерном распределении НЧ серебра и молекул красителей в ПВС НЧ «перекрывает», как минимум, 14-18 молекул красителя. Следовательно, НЧ серебра может одновременно взаимодействовать с несколькими молекулами красителя, находящимися в возбужденном состоянии.

Наличие отрицательного заряда на поверхности НЧ серебра затрудняет их комплексообразование с анионами молекул Э и тем самым уменьшается эффективность тушения флуоресценции.

Полученные в работе эффекты усиления интенсивности свечения флуоресценции и времени жизни флуоресценции и фосфоресценции, по-видимому, связаны с дистанционной зависимостью процесса обмена плазмонной энергией с молекулами красителей. При некоторых средних расстояниях происходит «подкачка» энергии от поверхностных плазмонов на электронные состояния молекул красителей, а при дальнейшем сближении взаимодействующих частиц, происходит усиление «металлического» тушения в результате безызлучательных потерь плазмонной энергии в наночастицах.

Обращает на себя внимание большая разница в значениях констант скоростей тушения синглетных и триплетных состояний молекул красителей в результате переноса электронной энергии на поверхностные плазмоны НЧ серебра, а именно, k_Q^S и k_Q^T . Максимумы спектров фосфоресценции исследованных красителей лежат вблизи $\lambda=670$ нм, где оптическая плотность поглощения электромагнитной энергии поверхностных плазмонов на порядок меньше, чем в области свечения флуоресценции красителей. Однако такое различие не позволяет объяснить различие констант тушения синглетных и триплетных состояний красителей в несколько порядков. Нужны другие механизмы для объяснения полученных различий в константах.

Таким образом, спектрально-кинетические исследования плазмонных взаимодействий НЧ цитратного гидрозоля серебра с возбужденными состояниями молекул катионных и анионных красителей показали следующее. Во-первых, в основе механизма усиления и тушения флуоресценции и фосфоресценции НЧ серебра лежит образование ионных комплексов, и, во-вторых, при использовании цитратных гидрозолей серебра с ионными молекулами различных классов необходимо учитывать высокую скорость металлического тушения – перенос электронной энергии возбуждения на металлические наночастицы.

Раздел 3.5 Влияние наночастиц серебра на динамику синглет-синглетного переноса энергии люминофоров в пленках поливинилового спирта в донорно-акцепторной паре эозин-метиленовый голубой

Поверхностный плазмонный резонанс в металлических наночастицах (НЧ) повышает локальное электрическое поле в окружении (см. главу 1), что приводит к гигантскому комбинационному рассеянию и повышению интенсивности флуоресценции молекул окружения (SPCE – surface plasmon couple emission) [118,119,127]. Это явление получило практическое применение в биологии и медицине [37], а также в преобразователях солнечной энергии [126]. Генерация резонансных поверхностных плазмонов в НЧ благородных металлов методом SPCE позволяет в результате переноса энергии на исследуемую биологическую молекулу усиливать ее флуоресценцию, увеличивать скорость диполь-дипольного (d-d) переноса электронной энергии между молекулами. Вблизи поверхности раздела фаз с металлом межмолекулярная передача энергии может осуществляться иначе, чем в случае изолированной донорно-акцепторной пары, поскольку появляется дополнительный канал транспорта возбуждений посредством поверхностных плазмонов. В последние годы появились обзоры этого явления, в том числе ряд теоретических и экспериментальных исследований по d-d переносу энергии между молекулами в присутствии металлических НЧ [48,58, 127,128,129].

Существующие модели d-d переноса и экспериментальные величины плазмонного усиления молекулярной флуоресценции и констант переноса в разных работах значительно различаются. Такие различия обусловлены вариациями расстояний от диполей, участвующих в переносе электронной энергии молекул, до поверхности НЧ и размерами НЧ металла. При этом в экспериментальных исследованиях часто используются НЧ гидрозолей серебра, полученные восстановлением ионов серебра цитратом натрия или

тетрагидридоборатом (III) натрия. В первом случае стабилизацию НЧ обеспечивают адсорбированные цитрат-ионы $[C_6H_5O_7]^{3-}$, во втором — тетрагидроксоборат (III)-ионы $[B(OH)_4]^-$. В обоих случаях металлические НЧ серебра окружены дополнительной оболочкой из органических молекул или ионов, которые могут изменять эффективность плазмонного переноса энергии.

В настоящей части диссертации рассматриваются исследования, которым предшествовали работы [130,131]. Проведено исследование плазмонного усиления флуоресценции и фосфоресценции, а также процессов d-d переноса электронной энергии между молекулами люминофоров в пленках поливинилового спирта (ПВС) под влиянием НЧ серебра, полученных с помощью фемтосекундной лазерной абляции серебра в воде, у которых отсутствуют в адсорбционном слое органические молекулы или ионы.

Методика эксперимента приготовления растворов НЧ серебра различной природы и изготовление пленок с красителем описано в главе 2. В качестве исследуемой пары выбраны эозин (Э), имеющий высокий квантовый выход флуоресценции $\phi=0,55$, и метиленовый голубой (МГ) из-за хорошего перекрывания их спектров флуоресценции и поглощения и малого квантового выхода флуоресценции молекул МГ.

Полимерные пленки изготавливали на основе ПВС. Концентрация Э в полимере выбиралась постоянной $C_Э = 9,35 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{МГ} = 1,06 \cdot 10^{-3}$ и $C_{МГ} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ М. При исследовании плазмонного переноса энергии проводили фотовозбуждение образцов излучением с $\lambda = 500$ и 530 нм под углом 45° . Толщина пленки ПВС составляла $d \approx 20$ мкм. Спектры флуоресценции молекул, времена жизни и поляризацию измеряли на оптической модульной системе Fluorolog-3 (Horiba, Франция) (см. главу 2). Абляционные НЧ изготавливали с помощью фемтосекундного лазера (см. главу 2).

Все спектрально-кинетические исследования проводились при комнатной температуре. Полученные методом лазерной абляции АНЧ серебра были исследованы на фотокорреляционной установке Photocor - Complex. Методика определения размеров НЧ на данной установке подробно описана в главе 2. На

рисунке 3.24 приведена функция распределения АНЧ Ag по размерам, построенная на фотокорреляционной установке. Измеренные радиусы коллоидных АНЧ Ag составляли $R \approx 30$ нм.

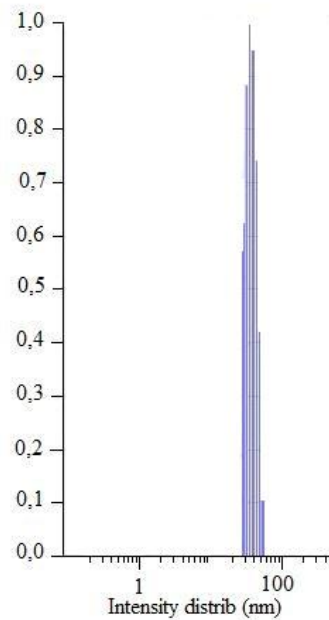


Рисунок 3.24 – Функция распределения абляционных наночастиц серебра ($N = 2,1 \cdot 10^{17} \text{ л}^{-1}$) по размерам в водном растворе. Длина волны рассеянного света $\lambda = 432$ нм

На рисунке 3.25 представлены спектры поглощения и флуоресценции исследуемых веществ в пленках ПВС и схема диполь-дипольного переноса энергии от донора (D) к акцептору (A) – молекулам МГ.

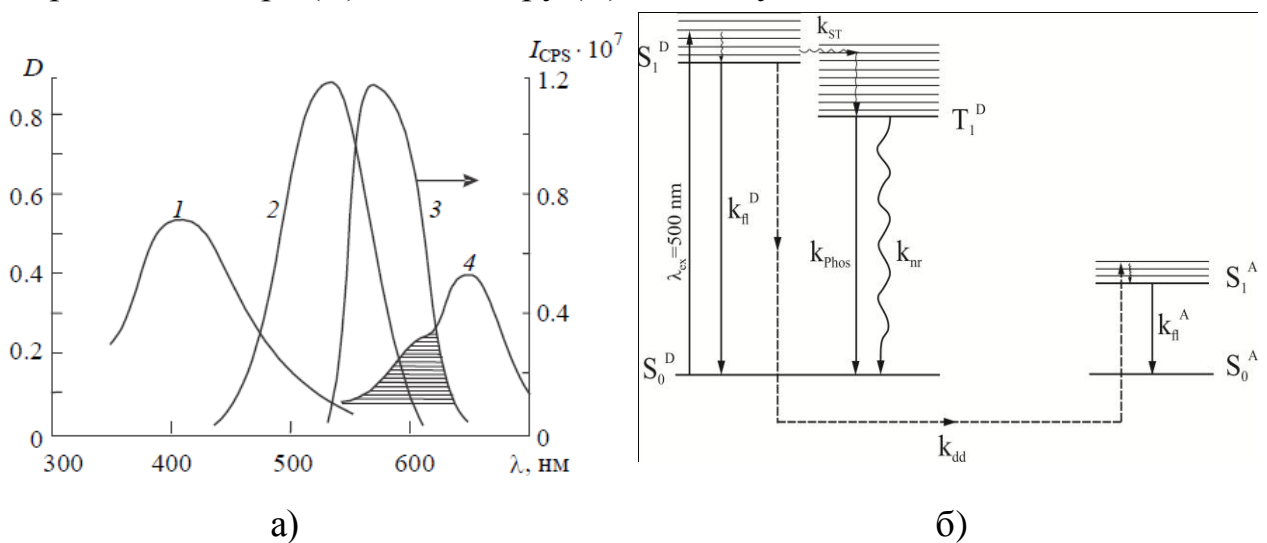


Рисунок 3.25 – а) Спектры поглощения абляционных наночастиц серебра ($N = 1.9 \cdot 10^{15} \text{ л}^{-1}$) – 1, молекул эозина ($C = 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) – 2, метиленового голубого ($C = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) – 4 и спектр флуоресценции молекул эозина в пленке ПВС ($C = 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) – 3. I_{CPS} – интенсивность флуоресценции в единицах счета фотонов; б) Энергетическая диаграмма констант внутримолекулярных и межмолекулярного безызлучательного переноса энергии (k_{dd}) от донора к акцептору по Ферстеру. Использована стандартная номенклатура энергетических уровней молекулы и констант переходов [132]

Максимум плазмонного поглощения АНЧ расположен на $\lambda = 410 \text{ нм}$, а спектр поглощения простирается в красную область (см. рисунок 3.25а). Полученные данные согласуются с результатами [7]. Большая область перекрытия спектров флуоресценции молекул Э и поглощения МГ в пределах $\Delta\lambda = 100 \text{ нм}$ позволяет предположить возможность высокой эффективности безызлучательного d-d переноса электронной энергии в выбранной паре. Кроме того, при фотовозбуждении донора электронной энергии (эозина) вблизи $\lambda = 500$ и 530 нм происходит генерация поверхностных плазмонов в АНЧ Ag, которые также могут участвовать в повышении эффективности переноса электронной энергии [58,129].

В рамках квазиклассического описания механизм d-d переноса энергии может быть представлен как перенос энергии осцилляций по колебательным уровням от одной молекулы к другой на расстояниях $R = 40\text{-}70 \text{ \AA}$. При взаимодействии осцилляторов скорость переноса энергии определяется скоростью затухания донора и расстоянием между ними. Согласно квантово-механической теории, развитой Ферстером в 1947 году, безызлучательный перенос энергии от молекулы донора к молекуле акцептора возможен при наличии перекрытия их волновых функций [133]. Вероятность переноса энергии определяется выражением

$$k_{II}(R) = \frac{4\pi}{h} \rho |\langle \Psi_n | H | \Psi_k \rangle|^2, \quad (3.20)$$

где Ψ_n и Ψ_k – функции начального и конечного состояний, которые определяются произведением волновых функций донора и акцептора; ρ – плотность конечных состояний; H – гамильтониан.

На рисунке 3.26 представлено изменение спектров люминесценции молекул взаимодействующих веществ.

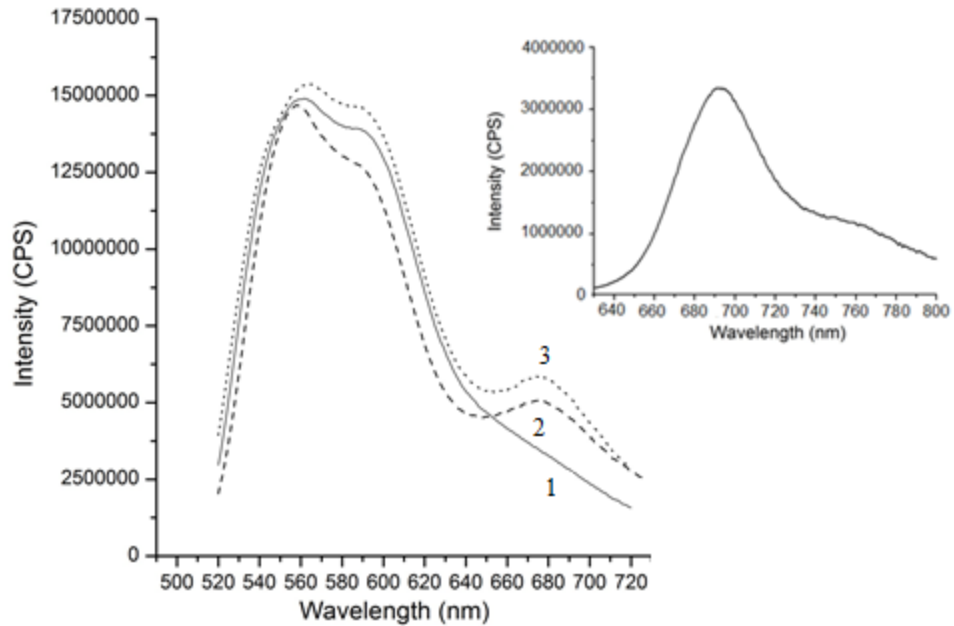


Рисунок 3.26 – Изменение спектров флуоресценции в донорно-акцепторной паре эозин-метиленовой голубой в пленке ПВХ: 1– эозин; 2 – эозин и метиленовой голубой; 3 – эозин+метиленовой голубой+АНЧ Ag.

$C_E = 9,35 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{MG} = 1,06 \cdot 10^{-3}$ М, $N_{Ag} = 1,9 \cdot 10^{15}$ л⁻¹. На вставке – спектр люминесценции акцептора при возбуждении $\lambda = 500$ нм

Из рисунка 3.26 видно, что при наличии АНЧ Ag в пленке ПВХ увеличивается интенсивность флуоресценции как донора (эозина) (кривая 3), так и акцептора при d-d переносе электронной энергии. Отметим, что нами исследовано рассеяние света АНЧ Ag в ПВХ в области флуоресценции люминофоров и установлено, что интенсивность рассеянного света при данной концентрации НЧ незначительна и не вносит изменений в спектральный состав и интенсивность флуоресценции люминофоров.

Определим скорость и критический радиус d-d переноса по известным формулам теории Ферстера (см раздел 3.4 настоящей главы):

$$R_0 = 0,2108 \cdot \left[\varphi^2 \cdot \phi \cdot \frac{1}{n^4} \int_0^{+\infty} f(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \right]^{1/6} \quad (3.21)$$

$$K_{dd} = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (3.22)$$

Согласно проведенным расчетам, интеграл перекрытия волновых функций донора и акцептора составил $S_{da} = 4,6 \cdot 10^{15} \text{ М} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{нм}^4$. Критический радиус переноса был равен $R_0 = 55 \text{ \AA}$; среднее расстояние между молекулами Э и МГ в пленке равнялось $R = 80 \text{ \AA}$; среднее расстояние между АНЧ при концентрации $N = 1,9 \cdot 10^{15} \text{ л}^{-1}$ было равным $L = 0,8 \text{ мкм}$. Вычисленная константа скорости d-d переноса составляет величину $K_{dd} = 0,24 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, которая на порядок меньше времени жизни флуоресценции донора в свободном состоянии (таблица 3.6). Эффективность переноса может быть вычислена по формуле

$$E^* = 1 - \frac{\tau_{da}}{\tau_d}, \quad (3.23)$$

где τ_{da} , τ_d – средние времена жизни флуоресценции молекул донора в присутствии и в отсутствие акцептора и АНЧ серебра, измеренные экспериментально.

В работе были измерены времена затухания флуоресценции при возбуждении поляризованным светом – τ_{fl}^p и τ_{fl}^s (при ориентации вектора электрического поля параллельно и перпендикулярно плоскости падения). Полученные значения внесены в таблицу 3.6. Следует отметить, что затухание флуоресценции и фосфоресценции люминофоров происходило по экспоненциальному закону. Время жизни фосфоресценции измерялось неполяризованным излучением. Значения эффективности переноса электронной энергии E^* , найденное по формуле (3.23) занесено в таблицу 3.6.

Для обоих типов возбуждения выяснено, что максимальный эффект наблюдается для электрического вектора E^P .

В работе были измерены квантовые выходы свечения флуоресценции молекул донора Э и молекул акцептора МГ в отсутствие и в присутствии АНЧ серебра. Квантовые выходы свечения флуоресценции измерялись спектрально отдельно для каждого компонента смеси. Полученные результаты сведены в таблицу.

Т а б л и ц а 3.6 – Энергетические, кинетические и поляризационные характеристики диполь-дипольного переноса электронной энергии между молекулами эозина и метиленового голубого в присутствии наночастиц серебра

Вещества в пленке ПВС	С, М	$\Phi_{\text{флД}} / \Phi_{\text{флА}}$ Д/А $\lambda_{\text{возб}}=500$ нм	τ_{fl}^p , нс Д/А $\lambda_{\text{возб}}=455$ нм	$\tau_{\text{фос}}$, мс Д $\lambda_{\text{возб}}=$ 455нм	E^*	г Д/А	Р Д/А
Эозин	$9,35 \cdot 10^{-3}$	0,58	2,8	1,07	-	0,31	0,40
Метиленовый голубой	$2,76 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,28		-	0,3	0,4
Эозин + АНЧ _{Ag}	$9,35 \cdot 10^{-3}$	0,66	3,08	1,35	-	0,29	0,38
Эозин / Метиленовый голубой	$9,35 \cdot 10^{-3} / 2,76 \cdot 10^{-3}$	0,22/0,028	1,9 / 1,2	0,66	0,33	0,22/ 0,27	0,30/ 0,35
Эозин / Метиленовый голубой +АНЧ _{Ag}	$9,35 \cdot 10^{-3} / 2,76 \cdot 10^{-3}$	0,29/0,032	1,8 / 0,73	0,7	0,41	0,32/ 0,29	0,42/ 0,38

Во второй серии экспериментов измерены квантовые выходы флуоресценции молекул донора и акцептора в отсутствие и в присутствии АНЧ Ag (см. таблицу 3.6). Видно, что τ_{fl}^p донора (молекул эозина) при наличии АНЧ Ag в ПВС возрастают на 10—20 % при резонансном фотовозбуждении поверхностных плазмонов с молекулами красителя. Такие изменения τ_{fl}^p и $\tau_{фос}$ не совпадают с литературными данными, согласно которым времена жизни возбужденных состояний уменьшаются.

Из таблицы 3.6 видно, что τ_{fl}^p и $\tau_{фос}$ донора энергии при наличии АНЧ серебра в ПВС возрастают на 10-20% при резонансном фотовозбуждении поверхностных плазмонов с молекулами красителя. Такие изменения τ_{fl}^p и $\tau_{фос}$ не совпадают с литературными данными, где наблюдается уменьшение времени жизни возбужденных состояний. При добавлении АНЧ серебра к паре красителей – донору Э и акцептору МГ в ПВС при резонансном фотовозбуждении поверхностных плазмонов происходит уменьшение времен жизни τ_{fl}^p и $\tau_{фос}$ донора в результате переноса электронной энергии на акцептор при одновременном увеличении τ_{fl}^p акцептора, что происходило в соответствии с закономерностями d-d переноса в твердых средах [134].

Эффективность d-d переноса рассчитывали по изменению времени затухания флуоресценции донора (эозина) в присутствии молекул акцептора (МГ) без АНЧ Ag и при их концентрации $N = 1,9 \cdot 10^{15} \text{ л}^{-1}$ по формуле (3.23). Из таблицы 3.6 видно, что эффективность переноса при наличии АНЧ Ag в ПВС выросла в $k = 1,24$ раза. Это значение совпадает по порядку величины с экспериментальными и теоретическими коэффициентами усиления эффективности d-d переноса в присутствии НЧ Ag или вблизи поверхности серебра и в других парах веществ [48,58,129]. На основании литературных данных о коэффициенте усиления d-d переноса энергии в присутствии НЧ Ag можно предположить, что в нашем случае расстояние пары молекул от поверхности АНЧ ($2R_p = 60 \text{ нм}$) при выбранных концентрациях НЧ составляет $R \approx 8 \text{ нм}$.

Отметим, что при полимеризации происходит хаотическое распределение НЧ и молекул люминофоров в пленке ПВХ, поэтому точные расстояния между ними определить затруднительно в отличие от структур, созданных путем, например, эпитаксии. О хаотическом распределении АНЧ Ag можно судить по фотоснимкам пленок ПВХ с люминофорами и АНЧ Ag, (рисунок 3.27) сделанными на люминесцентном микроскопе фирмы Olympus с люминесцентным модулем.

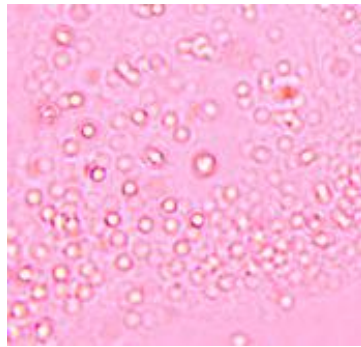


Рисунок. 3.27 – Изображение пленки ПВХ с эозином и абляционными наночастицами серебра в проходящем свете при увеличении 100х

Видно, что в пленке образуются кластеры АНЧ микронных размеров.

Следует отметить возникающую нелинейность при сравнении эффективности переноса, вычисленную по измерению квантовых выходов флуоресценции донора и акцептора при d-d переносе энергии с определением эффективности переноса по изменению времени жизни флуоресценции молекул (см. таблицу 3.6) в присутствии АНЧ серебра. Известно, что для сложных молекул люминофоров в гомогенных твердых растворах при низких интенсивностях возбуждающего света в отсутствие других видов тушения, должна соблюдаться линейная зависимость [133] между квантовым выходом флуоресценции и τ_{fl} донора:

$$\frac{\varphi_{da}}{\varphi_d} = \frac{\tau_{da}}{\tau_d} \quad (3.24)$$

При этом квантовый выход флуоресценции донора в присутствии АНЧ серебра уменьшается в 2,3 раза, в то время как τ_{fl}^p только в 1,8 раза. Это свидетельствует

об изменении диэлектрических свойств среды в присутствии наночастиц серебра и необходимости введения поправок на внутреннее поле среды [112].

Представляло интерес оценить эффективность участия поверхностных плазмонов в d-d переносе электронной энергии в паре Э – МГ при их резонансном фотовозбуждении на другой длине волны. С этой целью проводилось фотовозбуждение на длине волны $\lambda = 530$ нм, где оптическая плотность поглощения АНЧ в ПВС уменьшилась с $D_{\text{opt}} = 0,1$ на длине волны $\lambda = 500$ нм до $D_{\text{opt}} = 0,05$ на длине волны $\lambda = 530$ нм, а оптическая плотность синглет-синглетного поглощения донора – молекул Э, возросла с $D_{\text{opt}} = 0,7$ до $D_{\text{opt}} = 0,9$ для указанных длин волн. Несмотря на то, что в целом возросла энергия фотовозбуждения молекул донора – молекул Э, усиление уменьшилось в 1,3 раза. Это свидетельствует о значительной роли участия резонансных поверхностных плазмонов прямого фотовозбуждения в d-d переносе электронной энергии между люминофорами.

Аналогично синглетным состояниям молекул донора Э, времена жизни триплетных состояний Э, измеренные по кривым затухания фосфоресценции в миллисекундной области дезактивации, возрастают в присутствии АНЧ серебра. Такое влияние резонансных поверхностных плазмонов сплошной серебряной пленки на фосфоресценцию люминофоров впервые было обнаружено в работе [107]. Теоретического объяснения этому не найдено в литературе до настоящего времени. Мы полагаем, что при малых выбранных концентрациях люминофоров и АНЧ серебра в пленке ПВС и, следовательно, сравнительно больших расстояниях между ними, происходит уменьшение эффективности «металлического» тушения [112], в результате чего τ_{fl} и $\tau_{фос}$ несколько увеличиваются. При внедрении в пленку ПВС акцептора при тех же условиях фотовозбуждения, наблюдается уменьшение времени жизни фосфоресценции донора – молекул Э, однако уменьшение $\tau_{фос}$ происходит в 1,2 раза эффективнее, чем τ_{fl} . Это может быть связано с большим временем жизни триплетных состояний и более высокой скоростью тушения.

Полученные экспериментальные данные подтверждают участие поверхностных плазмонов, генерируемых во время фотовозбуждения, в переносе электронной энергии на акцептор, в частности – на времена жизни возбужденного состояния донора в присутствии АНЧ серебра. Это связано с перекрытием спектров поглощения АНЧ серебра, флуоресценции донора и спектра поглощения акцептора. Известно [126], что время жизни поверхностных плазмонов составляет несколько фемтосекунд и за время жизни синглетного состояния донора ($\tau_{fl} \approx 3,0$ нс) возможна непрерывная генерация поверхностных плазмонов в АНЧ серебра в результате d-d взаимодействия с последующим переносом электромагнитной волной энергии на акцептор при созданных концентрациях молекул и средних расстояниях между ними [126]. При этом, изученные диаметры наночастиц серебра лежат в пределах 30 – 110 нм, для которых наблюдается наибольшее усиление флуоресценции в результате плазмонного переноса энергии [107].

Представляло интерес выяснить, что происходит с поляризацией флуоресценции участников d-d переноса энергии молекул в присутствии АНЧ серебра в ПВС при их хаотическом распределении в пленке (рисунок 3.27). Известно [112], что при d-d переносе электронной энергии происходит полная деполяризация излучения в акте переноса энергии на случайно распределенные акцепторы в жидких растворах, однако в полимерных пленках при сорбции молекул в глобулах возможна их преимущественная ориентация молекул. Нами была изучена анизотропия r и поляризация флуоресценции P полимерных пленок ПВС с исследуемыми веществами при возбуждении поляризованным светом. Значения r и P занесены в таблицу 3.6.

Из таблицы видно, что значения r и P изменяются симбатно при введении в ПВС акцептора электронной энергии или АНЧ и имеет место положительная поляризация флуоресценции донора и акцептора. При введении в ПВС наночастиц серебра происходит небольшое уменьшение степени анизотропии r и степени поляризации P . Значительное уменьшение анизотропии и поляризации флуоресценции люминофоров наблюдаются при d-d переносе электронной энергии, что происходит в соответствии с общими закономерностями

индуктивно-резонансного переноса. При сорбции АНЧ в ПВС с люминофорами наблюдается увеличение величин r и P . Это может быть связано с увеличением интенсивности рассеянного света и искажением измеряемых величин.

Таким образом, наличие АНЧ в пленках ПВС незначительно сказывается на степени анизотропии и степени поляризации флуоресценции при d-d переносе электронной энергии и степень поляризации остается положительной величиной. В этой связи представляло интерес определить угол между диполями поглощения и излучения в молекуле донора при фотовозбуждении образцов с люминофорами и АНЧ серебра. Вычисления проводились по формулам Левшина – Перрена [132]:

$$r_0 = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}, \quad (3.25)$$

$$r_0 = \frac{r_{cp}^2 \cdot \tau}{\tau - \tau_s(1 - r)}$$

где r_0 – максимальная степень анизотропии; τ – время жизни возбужденного состояния молекулы, измеренное естественным светом; τ_s – время жизни возбужденного состояния молекулы; r – анизотропия; θ – угол между диполями поглощения и испускания молекулы.

Вычисления показывают, что угол между диполями поглощения и излучения лежит в пределах одного градуса $<1,0^0$. Наличие АНЧ серебра в пределах ошибки практически не влияет на угол между диполями.

Представленные в этом разделе диссертации спектрально-кинетические и поляризационные исследования позволили установить, что абляционные наночастицы серебра усиливают вероятность синглет-синглетных и триплет-синглетных электронных переходов в органических люминофорах. Показано, что при резонансном фотовозбуждении поверхностных плазмонов в абляционных наночастицах серебра происходит перенос электромагнитной энергии на электронные состояния молекул люминофоров, что приводит к возрастанию квантовых выходов флуоресценции, времени жизни флуоресценции и фосфоресценции молекул люминофоров в пленках ПВС.

Процессы переноса плазмонной энергии с абляционных наночастиц серебра на пару эозин – метиленовый голубой обуславливают увеличение скорости d-d переноса энергии между молекулами этой пары, причем наибольший эффект наблюдается при возбуждении пленок р-поляризованным светом.

Раздел 3.6 Ускорение межмолекулярного диполь-дипольного переноса в донорно-акцепторной паре эозин-метиленовый голубой вблизи поляризованной наночастицы серебра

В данном разделе проведена теоретическая оценка влияния абляционных серебряных наночастиц (АНЧ) серебра на процессы ускорения межмолекулярного диполь-дипольного переноса в донорно-акцепторной паре эозин-метиленовый голубой вблизи поляризованной АНЧ серебра.

Ускорение d-d переноса в парах люминофоров в результате взаимодействия с поверхностными плазмонами наночастиц металлов в последние годы успешно рассматривается научной школой профессора Кучеренко М.Г. [51,58, 127,134]. Воспользуемся теоретическими моделями, представленными в цитируемых работах, применительно к нашим материалам и сравним полученные данные с экспериментальными результатами раздела 3.5 настоящей главы для пары эозин-метиленовый голубой. Такой подход в диссертации обусловлен использованием АНЧ определенного размера и возможностью экспериментально определить диэлектрические свойства АНЧ, используя эллипсометр.

Выше было установлено, что размеры синтезированных АНЧ серебра, использованных в разделе 3.5, составляли $R \approx 30$ нм. Получить значения диэлектрической проницаемости отдельных наночастиц серебра на эллипсометре невозможно, если их не нанести тонким слоем на подложку. В разделе 3.1 настоящей главы были представлены сканы серебряных пленок, полученных электрохимическим путем (см. рисунок 3.2), и спектры отражения (см. рисунок

3.5) матовой пленки серебра с определенной пористостью. Пленки с таким поглощением-отражением аналогичны спектрам поглощения коллоидных наночастиц радиусом $R \approx 50$ нм. Авторы [115] показали, что пленки с таким поглощением можно считать пористыми, не сплошными. В таком случае можно по скану рисунка 3.3 определить средние размеры островков-наночастиц на поверхности – $D_{\min} \approx 37$ нм и $D_{\max} \approx 120$ нм.

Основываясь на такой оценке, в работе был измерен ход действительной и мнимой диэлектрической проницаемости матовой серебряной пленки (рисунок 3.28).

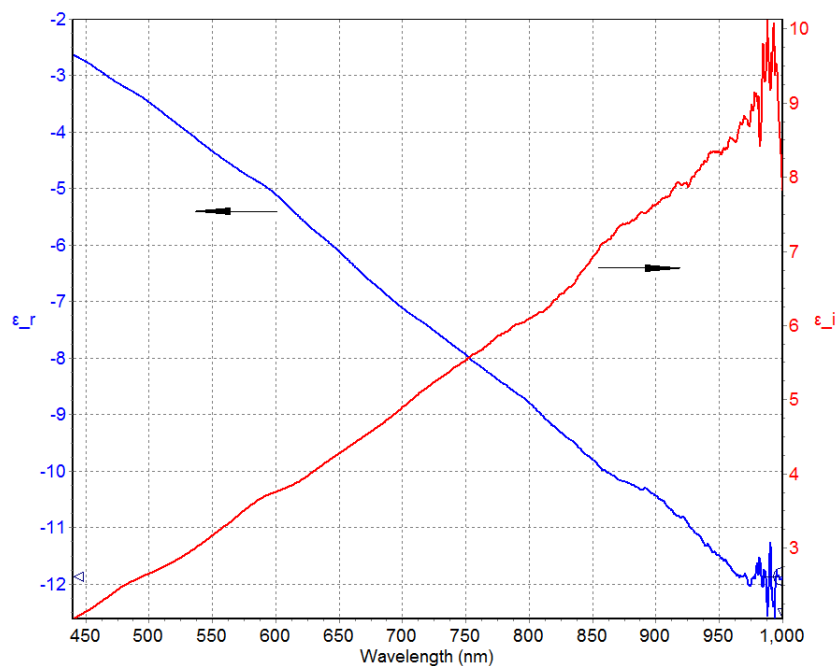


Рисунок 3.28 – Спектральные зависимости действительной и мнимой частей функции диэлектрической проницаемости серебра

Представленные на рисунке 3.28 зависимости можно использовать для расчетов влияния металлических наночастиц на процесс безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения, которое опирается на классическую электродинамическую трактовку явления [135].

При наличии наночастицы прямое диполь-дипольное донор-акцепторное (DA) взаимодействие молекул описывается потенциалом по формуле:

$$V_{DA} = \frac{1}{\varepsilon_2 r_{DA}^3} \left(\mathbf{p}_D \mathbf{p}_A - 3 \frac{(\mathbf{p}_D \mathbf{r}_{DA})(\mathbf{p}_A \mathbf{r}_{DA})}{r_{DA}^2} \right), \quad (3.26)$$

где \mathbf{p}_D , \mathbf{p}_A – векторы дипольных моментов молекул донора и акцептора; r_{DA} – расстояние между молекулами.

Диполь-дипольное взаимодействие между молекулами дополняется взаимодействием D-MNP-A – «наведенный донором дипольный момент наночастицы – диполь акцептора»:

$$V_{D-MNP-A} = \frac{1}{\varepsilon_2 r_A^3} \left(\mathbf{P}_{NP} \mathbf{p}_A - 3 \frac{(\mathbf{P}_{NP} \mathbf{r}_A)(\mathbf{p}_A \mathbf{r}_A)}{r_A^2} \right), \quad (3.27)$$

где наведенный диполь \mathbf{P}_{NP} наночастицы определяется следующим выражением:

$$\mathbf{P}_{NP} = \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \left(\frac{R}{r_D} \right)^3 \left(3 \frac{(\mathbf{p}_D \mathbf{r}_D) \mathbf{r}_D}{r_D^2} - \mathbf{p}_D \right), \quad (3.28)$$

где ε_2 – диэлектрическая проницаемость среды над проводником; $\varepsilon_1(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость металла, вычисляется на частоте электронного перехода в молекуле донора.

Опосредованное взаимодействие, связанное с наличием в системе поляризуемой НЧ, принимает вид

$$V_{D-MNP-A} = \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \left(\frac{R}{r_D r_A} \right)^3 \frac{1}{\varepsilon_2} \times \\ \times \left[\left(3 \frac{(\mathbf{p}_D \mathbf{r}_D)(\mathbf{p}_A \mathbf{r}_D)}{r_D^2} - \mathbf{p}_D \mathbf{p}_A \right) - 3 \left(3 \frac{(\mathbf{p}_D \mathbf{r}_D) \mathbf{r}_D \mathbf{r}_A}{r_D^2 r_A^2} - \frac{\mathbf{p}_D \mathbf{r}_A}{r_A^2} \right) (\mathbf{p}_A \mathbf{r}_A) \right] \quad (3.29)$$

В полученном выражении из-за векторного характера величин сохранены и угловые зависимости, которые могут быть усреднены стандартным способом.

В случае, когда перенос энергии осуществляется вблизи металлической наночастицы, скорость переноса может быть найдена по следующей формуле [58,127]:

$$U_{DA}(R, z_D, z_A, \Omega_{DA}, \Theta) = \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{ImA})}{r_{DA}^6} \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \int \alpha(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} + U_F(r_{DA}, \Omega_{DA}), \quad (3.30)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= y_1(\omega) \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \frac{16 \cos^2 \Theta}{\chi^2(\Omega_{DA})} + y_2(\omega) \frac{\cos \Theta}{\chi(\Omega_{DA})} \\ y_1(\omega) &= \left| \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right|^2 \\ y_2(\omega) &= 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right] \end{aligned} \quad (3.31)$$

Второй член слагаемого в (3.30) представляет константу скорости диполь-дипольного безызлучательного переноса электронной энергии D-A по-Ферстеру:

$$U_F(R, \Omega_{DA}) = \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{r_{DA}^6} \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} \quad (3.32)$$

Таким образом, математическое моделирование плазмонного усиления диполь-дипольного переноса в паре D-A сводится к вычислению дополнительного члена, который описывает вероятность переноса по-Ферстеру, обусловленного поляризацией наночастицы полем диполя донора.

Определенные экспериментально методом эллисометрии спектральные функции действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости матовой серебряной поверхности (см. рисунок 3.28), позволили численно оценить величину вклада плазмонной энергии в константу скорости переноса энергии от донора к акцептору. Представляло интерес исследовать дистанционную зависимость константы скорости переноса. Рассмотрим несколько случаев возможного расположения D-A пары вблизи серебряной наночастицы (см. рисунок 3.29). Расстояние между донором и акцептором соблюдалось согласно расчетным данным $r_{da} = 8 \text{ нм}$ в обоих случаях, а при выбранных концентрациях донора и акцептора ($C_D = 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $C_{MG} = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) расстояние от поверхности D и A до НЧ должно составлять $\geq 8 \text{ нм}$.

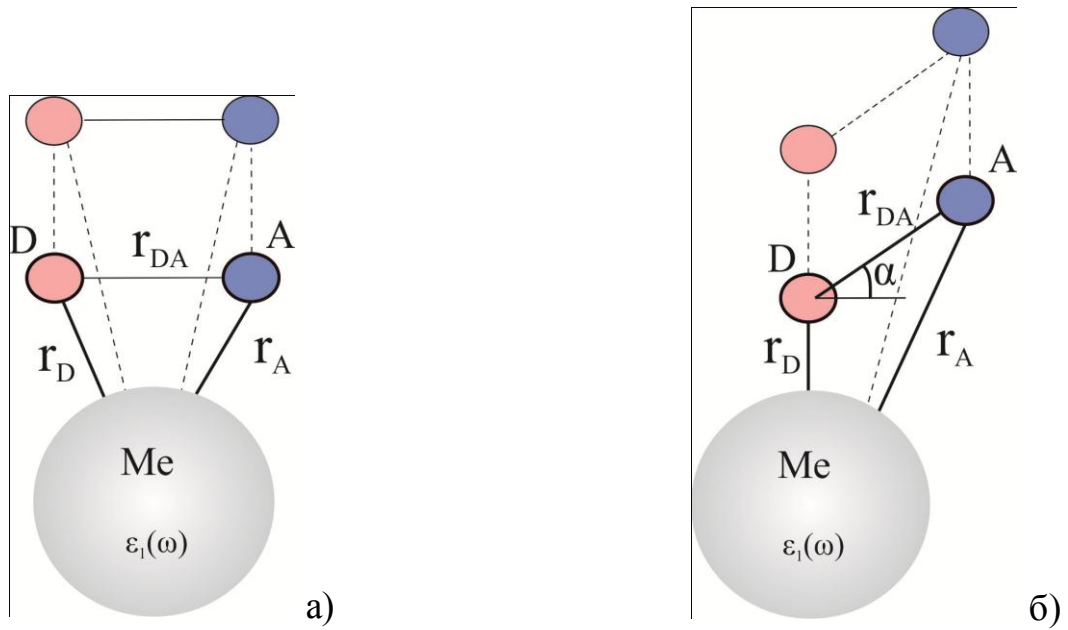


Рисунок 3.29 – Расположение донорно-акцепторной пары вблизи серебряной наночастицы

Согласно проведенным расчетам максимальная константа скорости диполь-дипольного переноса в присутствии АНЧ серебра при расстояниях 8 нм от молекул красителя до поверхности наночастицы составляет $U_{DA} = 1,66 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, что на 6 порядков превышает константу скорости переноса в отсутствие плазмонной энергии $U_F = 2,3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Минимальное значение константы скорости $U_{DA} = 2,5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ соответствует расстоянию 25 нм от молекул красителя до поверхности наночастицы. В случае, когда молекулы донорно-акцепторной пары находятся на одинаковом расстоянии от НЧ (рисунок 3.29а), величина константы скорости безызлучательного переноса убывает по экспоненциальному закону (см. рисунок 3.30).

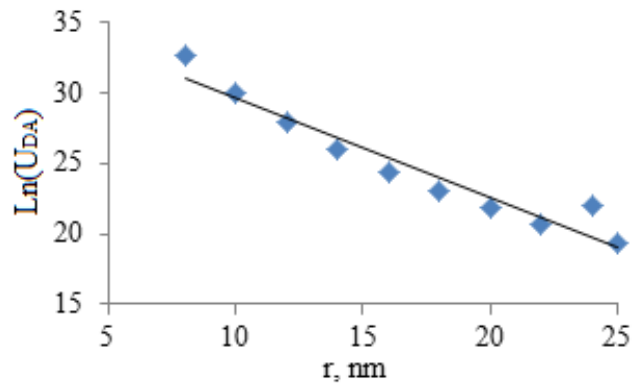


Рисунок 3.30 – Зависимость $\text{Ln}(U_{\text{DA}})$ от расстояния между Д-А парой и НЧ

По полученным расчетам, плазмонная волна распространяющаяся от наночастицы окончательно затухает на расстоянии $r = 26$ нм до молекулы донора и акцептора, которые находятся на равном расстоянии от НЧ.

Рассмотрим случай, когда компоненты пары находятся на разных расстояниях от АНЧ (рисунок 3.29б). Предположим, что молекула акцептора располагается дальше от наночастицы чем донор, но расстояние между молекулами донора и акцептора соблюдается равным $r_{\text{DA}} = 8$ нм, угол α будем варьировать в интервале $0^\circ..90^\circ$. В таблице 3.7 указаны значения константы скорости переноса энергии в паре при различных расстояниях и углах α .

Т а б л и ц а 3.7 – Константы скорости переноса энергии в паре (U_{DA}) при различных расстояниях от акцептора до НЧ (r_{A}) и углах между диполями донора и акцептора (α)

	$\alpha, ^\circ$	$r_{\text{A}}, \text{нм}$	$U_{\text{DA}}, \text{с}^{-1}$
$r_{\text{D}} = 8 \text{ нм}$	0°	8,83	$9,2 \cdot 10^{13}$
	30°	12,57	$1,11 \cdot 10^{13}$
	45°	13,95	$5,92 \cdot 10^{12}$
	60°	15,67	$2,95 \cdot 10^{12}$
	90°	16	$2,6 \cdot 10^{12}$

Продолжение таблицы 3.7

$r_D = 10$ нм	0°	9,1	$2 \cdot 10^{13}$
	30°	14,55	$1,21 \cdot 10^{12}$
	45°	15,94	$7 \cdot 10^{11}$
	60°	16,8	$5,11 \cdot 10^{11}$
	90°	18	$3,38 \cdot 10^{11}$
$r_D = 12$ нм	0°	12,2	$1,94 \cdot 10^{12}$
	30°	15	$3,38 \cdot 10^{11}$
	45°	17,26	$1,46 \cdot 10^{11}$
	60°	18	$1,14 \cdot 10^{11}$
	90°	20	$6,08 \cdot 10^{10}$

Из таблицы 3.7 видно, что вклад плазмонной энергии в константу диполь-дипольного переноса уменьшается с ростом угла α , а, следовательно, и с расстоянием от молекулы акцептора до поверхности наночастицы.

Максимальная константа $U_{DA} = 9,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ соответствует следующим параметрам расположения системы: $\alpha = 0^\circ$, $r_D = 8$ нм, $r_A = 8,83$ нм. Минимальная константа $U_{DA} = 3,41 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ соответствует $\alpha = 0^\circ$, $r_D = 24$ нм, $r_A = 24,58$ нм.

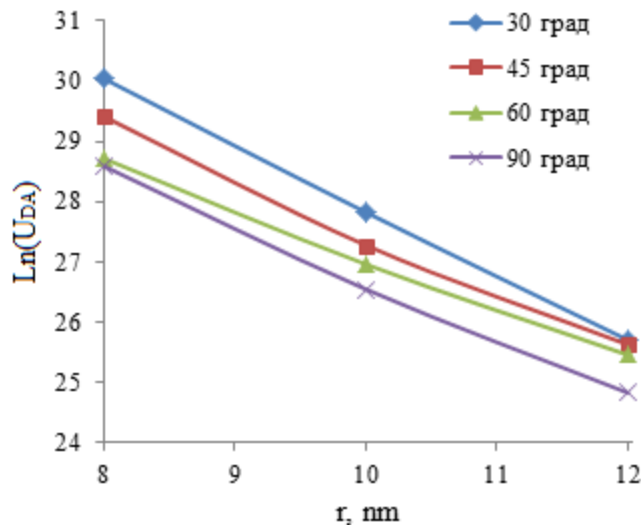


Рисунок 3.31 – Зависимость $\text{Ln}(U_{DA})$ от расстояния между Д-А парой и НЧ при различных углах между диполями донора и акцептора

Проведем сравнительные результаты расчетов и экспериментальных данных. Как было выяснено в разделе 3.5, среднее расстояние между молекулами Э и МГ при выбранных концентрациях составляло $r_{DA} \approx 80 \text{ \AA}$, а среднее расстояние между АНЧ в пленке ПВС при концентрации $N = 1,9 \cdot 10^{15} \text{ л}^{-1}$ было равным $L = 0,8 \text{ мкм}$. Экспериментально полученная константа скорости d-d переноса в отсутствие НЧ составляет величину $U_{DA} = 2,4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, а при наличии НЧ в ПВС $U_{DA} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ – больше в 1,2 раза. Таким образом, при данных концентрациях в эксперименте АНЧ серебра усиление до величины $U_{DA} = 9,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ не достигнуто, поскольку не получено расстояние до НЧ, равное $\approx 8 \text{ нм}$. По-видимому, только малое количество пар Д-А оказались вблизи АНЧ, о чем свидетельствует фотография 3.27, представляющая микроскопическое распределение АНЧ в пленке ПВС. Гораздо эффективнее оказалось экспериментально обнаруженное металлическое тушение возбужденных состояний молекул красителей НЧ серебра даже при небольших концентрация в пленках полимера, что будет рассмотрено в следующей главе 4.

ГЛАВА 4. СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В СИСТЕМЕ
ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ РОДАМИН 6Ж-АКРИФЛАВИН В
ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА И ВНЕШНИХ
ТЯЖЕЛЫХ АТОМОВ В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Синглет-триплетный (S-T) и диполь-дипольный безызлучательный перенос электронной энергии между молекулами запрещен спиновыми правилами отбора и может происходить в результате обменно-резонансного взаимодействия или индуктивно-резонансного при частичном снятии запрета по спину в результате внутреннего или внешнего спин-орбитального взаимодействия.. В этой главе представлены результаты изучения влияния локальных поверхностных плазмонов (ЛПП) на запрещенный по спину синглет-триплетный (S-T) перенос между молекулами люминесцирующих красителей в тонких полимерных пленках. В качестве пары красителей были выбраны Родамин 6Ж (Р6Ж) и акридиновый краситель акрифлавин (АКР), внедренные в тонкую пленку поливинилового спирта (ПВС). Электронная диаграмма уровней указанной пары представлена на рисунке 4.1.

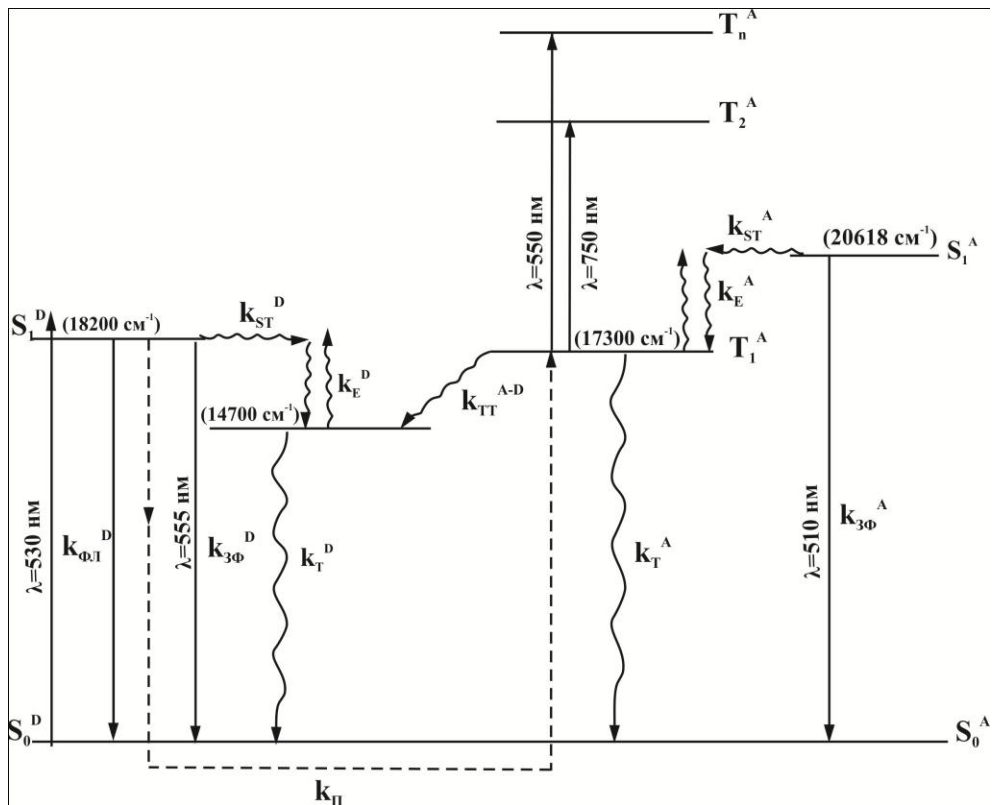


Рисунок 4.1 – Схема энергетических уровней молекул родамина 6Ж и акрифлавина

Из диаграммы видно, что существует резонанс электронных состояний S_1^D и T_1^A - уровней при фотовозбуждении синглетных состояний донора S_1^D . Следовательно, возможен обменно-резонансный или индуктивно-резонансный перенос электронной энергии в выбранной паре красителей. На возможность индуктивно-резонансного переноса энергии так же указывает достаточно высокий выход триплетного состояния у акрифлавина $\phi_T=75\%$ (согласно нашим данным $\phi_S=25\%$), что свидетельствует о высоком внутреннем спин-орбитальном возмущении.

В данном разделе настоящей главы осуществлен количественный анализ спектральных и кинетических характеристик быстрой флуоресценции и замедленной флуоресценции донора и акцептора в условиях переноса при стационарном и импульсном фотовозбуждении на длине волны $\lambda=530$ нм.

Поскольку известно, что наличие плазмонной энергии может ускорять процессы переноса, то представляло интерес рассмотреть влияние наночастиц благородных металлов - серебра и золота на безызлучательный перенос электронной энергии в выбранной паре красителей.

Как уже было сказано, S-T безызлучательный перенос электронной энергии может происходить в результате обменно-резонансного взаимодействия или индуктивно-резонансного при частичном снятии запрета по спину в результате внутреннего или внешнего спин-орбитального взаимодействия. Так в работе [68] был исследован S-T перенос между молекулами с внутренними тяжелыми атомами в жидкости, где эффективность переноса определялась большим числом повторных соударений в клетке растворителя. В научной литературе очень мало данных по исследованию запрещенных по спину переноса энергии при комнатной температуре. Именно поэтому представляло интерес провести исследование влияния внешнего спин-орбитального возмущения на процессы деградации энергии в выбранной паре красителей. В данной главе будет показано,

что наличие внешнего спин-орбитального возмущения в присутствии ВТА(соль KI) во многом сказывается на эффективности заполнения триплетных состояний акцептора при фотовозбуждении в полосе поглощения Р6Ж-донора ($\lambda=530$ нм) в пленках ПВС.

Раздел 4.1 Синглет-триплет-триплетный перенос энергии в системе органолюминофоров Родамин 6Ж-акрифлавин. Моделирование процессов переноса и дезактивации возбужденных состояний молекул Р6Ж и акрифлавина

На рисунке 4.2 представлены спектры поглощения и флуоресценции исследованных веществ в пленках ПВС.

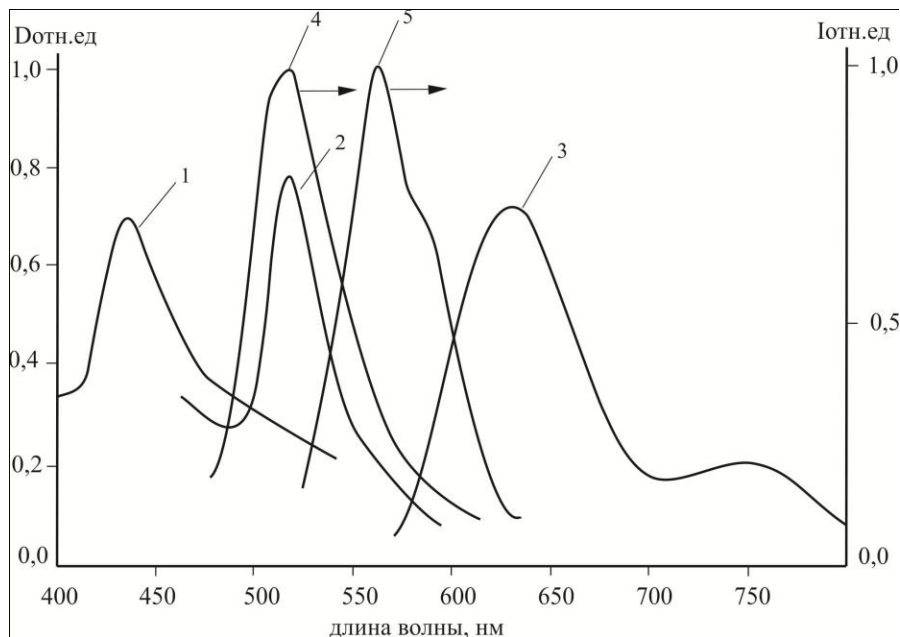


Рисунок 4.2 – Спектры поглощения: 1 – гидрозоль серебра ($C(\text{Ag}_n)=4,6 \cdot 10^{-11}$ М); 2 – гидрозоль золота ($C(\text{Au}_n)=0,27 \cdot 10^{-9}$ М); 3 – триплет-триплетного поглощения молекул акрифлавина ($C=0,8 \cdot 10^{-3}$ М) [136]; спектры флуоресценции: 4 – молекул

акрифлавина ($C=0,8 \cdot 10^{-3}$ М); 5 – родамина 6Ж ($C=4 \cdot 10^{-3}$ М) в пленках поливинилового спирта

Полное перекрытие спектров флуоресценции молекул Р6Ж и спектров триплет-триплетного ($T-T$) поглощения АКР позволяет предположить возможность высокой эффективности безызлучательного d-d-переноса электронной энергии в выбранной паре. Кроме того, при фотовозбуждении донора (Р6Ж) электронной энергии в области $\lambda = 530$ нм дополнительно происходит генерация ЛПП НЧ Ag и Au, которые также могут участвовать в повышении эффективности переноса электронной энергии [137,138], причем эффект значительнее, когда существуют условия двойного резонанса: эмиссионно-абсорбционного и плазмонного.

В первой серии экспериментов исследовалось концентрационное тушение флуоресценции молекул Р6Ж молекулами АКР. На рис 3. представлено изменение интенсивности флуоресценции молекул Р6Ж ($C=4 \cdot 10^{-3}$ М) в ПВС с увеличением концентрации АКР при возбуждении $\lambda=500$ нм (спектральная ширина линии возбуждения $\Delta\lambda=2$ нм, энергия возбуждения $W \approx 48$ мкВт) в полосе поглощения молекул Р6Ж. Следует отметить, что при этом флуоресценция молекул АКР при возбуждении длиной волны $\lambda=500$ нм не была зарегистрирована.

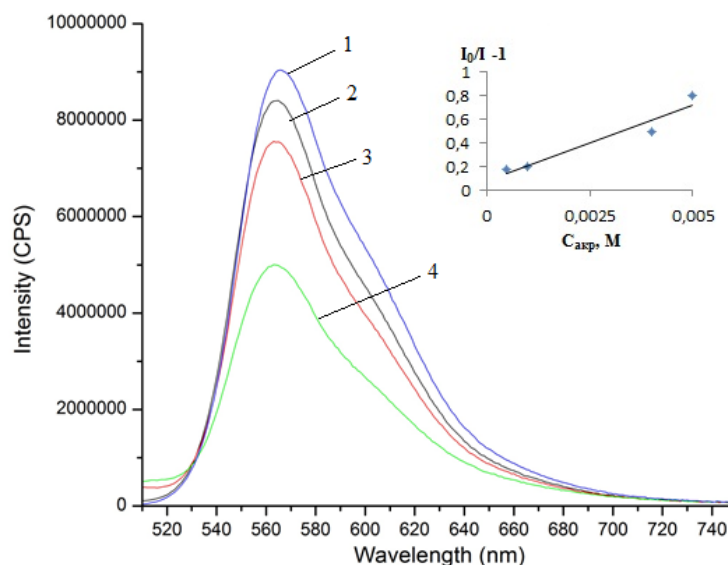


Рисунок 4.3 – Изменение интенсивности флуоресценции молекул родамина 6Ж ($C=4 \cdot 10^{-3}$ М) в пленке поливинилового спирта с увеличением концентрации акрифлавина при возбуждении $\lambda=500$ нм: 1– Р6Ж; 2- Р6Ж + АКР ($C=0,0005$ М); 2 – Р6Ж + АКР($C=0,004$ М); 3 – Р6Ж+АКР ($C=0,001$ М); 4 – Р6Ж+АКР ($C=0,005$ М); вставка – зависимость Штерна-Фольмера

Экспериментальные результаты спектральных и кинетических характеристик донора и акцептора в отдельности приведены в таблице 4.1 и на рисунке 4.4.

Т а б л и ц а 4.1 – Спектрально-временные и энергетические характеристики красителей в ПВС в отсутствие переноса

	$I_{0\text{фл}}(\text{CPS})$	$\tau_{0\text{фл}}, \text{нс}$	$\tau_{0\text{зф}}, \text{мс}$	$\varphi, \%$
R6G	$6,1 \cdot 10^6$	6,04	24,0	90%
АКР	$4,0 \cdot 10^5$	3,72	80,5	47%

П р и м е ч а н и е – длина волны возбуждения быстрой флуоресценции и замедленной флуоресценции для молекул Р6Ж составляла $\lambda_{\text{в}}=530$ нм, для молекул АКР – $\lambda_{\text{в}}=460$ нм. Для измерения времени жизни быстрой флуоресценции молекул Р6Ж использовали NanoLed-508 нм, в случае с АКР использовали NanoLed-451 нм.

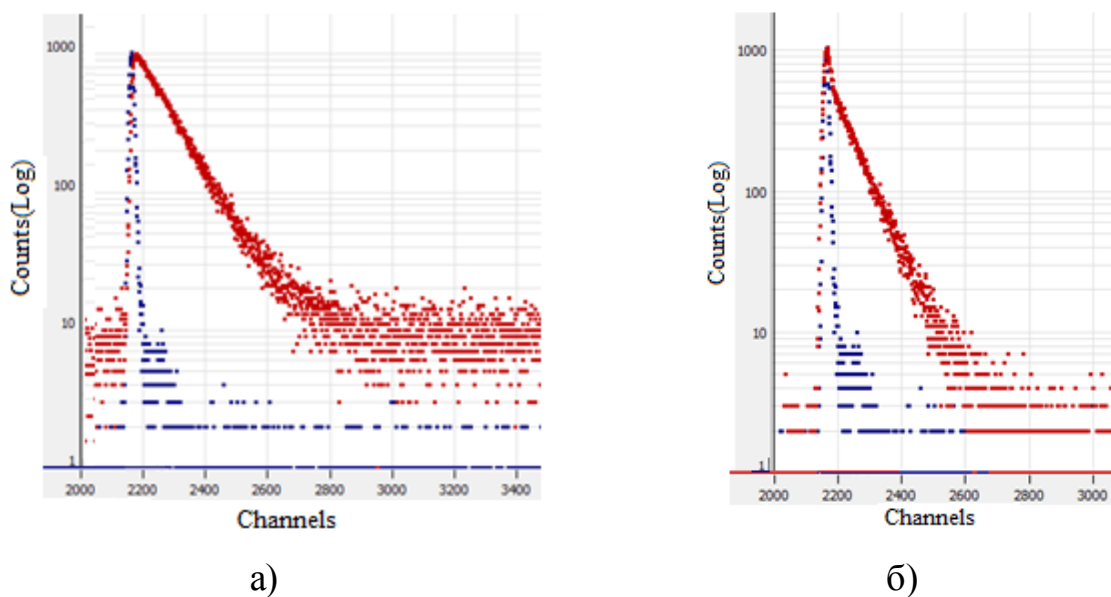


Рисунок 4.4 – Кинетические кривые затухания люминесценции молекул Р6Ж (а) и акрифлавина (б)

По уравнению Штерна-Фольмера были определены константы тушения [132]:

$$\frac{I_{0\phi_l}^D}{I_{\phi_l}^D} = 1 + K_{Ш-Ф} [Q_A] \quad (4.1)$$

где $I_{0\phi_l}^D$, $I_{\phi_l}^D$ – интенсивности флуоресценции люминофоров в отсутствие молекул тушителя акцептора и при его концентрации Q_A ; $K_{Ш-Ф} = k_Q^{\phi_l} \cdot \tau_{0\phi_l}^D$, где $k_Q^{\phi_l}$ – константа скорости тушения флуоресценции молекул РБЖ молекулами АКР в диапазоне концентраций $(0,8 \dots 20) \cdot 10^{-3}$ М; $\tau_{0\phi_l}^D$ – время жизни флуоресценции в отсутствие акцептора. Полученное значение константы Штерна-Фольмера составило $K_{Ш-Ф} = 22$ моль⁻¹·л. Значение величины $k_Q^{\phi_l} = 3 \cdot 10^9$ моль⁻¹·л·с⁻¹.

В работе не было обнаружено таких фотохимических процессов как: обесцвечивание красителей или же образование новых полос поглощения. Тушение возбужденных состояний молекул РБЖ в присутствии молекул АКР-акцептора, согласно схеме (см. рисунок 4.1) можно объяснить двумя резонансными процессами переноса электронной энергии: S - T -переносом – $S_1^D \rightarrow T_1^A$ (обменно-резонансный или индуктивно-резонансный), а при заполнении уровня T_1^A возможен также d-d-перенос $S_1^D \rightarrow (T_1 \rightarrow T_n)^A$. Рассмотрим эти случаи. Среднее расстояние между молекулами при выбранных концентрациях красителей составляет $R \approx 13$ нм. Такие расстояния характерны при индуктивно-резонансном переносе и частичном снятии спинового запрета перехода $S_0^A \rightarrow T_1^A$ возможен $S \rightarrow T$ индуктивно-резонансный перенос энергии [133].

Во-первых, о наличии достаточно высокого внутреннего спин-орбитального взаимодействия (СОВ) в молекулах АКР свидетельствует величина измеренного в работе квантового выхода флуоресценции $\varphi_{\phi_l}^A = 0,25$ ($\varphi_{\phi_l}^A + \varphi_T^A = 1$ для красителей [94]). Во-вторых, о наличии переноса энергии $S_1^D \rightarrow T_1^A$ также свидетельствует возникновение свечения ЗФ типа Е по-Паркеру [53] у молекул АКР – акцептора, которая не может возникнуть никаким другим образом, поскольку, как видно из

рисунка 4.1, триплетное состояние молекул донора значительно ниже триплетного состояния молекул акцептора. В работе наряду с измерениями интенсивности свечения и квантовых выходов ФЛ были измерены интенсивности и времена затухания ЗФ обоих красителей, имеющих одинаковую природу термоактивированной ЗФ [53].

Оценим теоретическую константу индуктивно-резонансного диполь-дипольного переноса по-Фёрстеру из перекрытия спектров флуоресценции донора и Т-Т поглощения акцептора. Критический радиус переноса для $S_1^D \rightarrow (T_1 \rightarrow T_n)^A$ - переноса вычислялся по формуле [132]:

$$R_0 = 0,2108 \cdot \left[\varphi \cdot \phi^2 \cdot \frac{1}{n^4} \int_0^\infty f(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \right]^{1/6}, \quad (4.2)$$

где $S_{DA} = \int_0^\infty f(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda$ – интеграл перекрытия спектров флуоресценции молекул донора (Р6Ж) и спектра Т-Т-поглощения молекул акцептора (АКР); $f(\lambda)$ – нормированный спектр флуоресценции донора: $\int_0^\infty f(\lambda) d\lambda = 1$; $\varepsilon(\lambda)$ – молярный коэффициент экстинкции Т-Т-поглощения акцептора, который заимствован из работы [136]; $n = 1,5$ – показатель преломления среды для ПВС согласно данным эллипсометрии.

Константу скорости d-d-переноса вычисляли по формуле

$$K_{II}^{теор} = \frac{1}{\tau_{фл}^D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (4.3)$$

где R_0 – критический радиус переноса; R – среднее расстояние между молекулами донора и акцептора.

Согласно проведенным расчетам, интеграл перекрытия волновых функций донора и акцептора составил $S_{DA} = 4,6 \cdot 10^{15}$ моль \cdot см $^{-1}$ \cdot нм 4 ; критический радиус переноса – $R_0 = 110$ Å; среднее расстояние между молекулами Р6Ж и АКР в пленке ПВС равнялось $R = 130$ Å. Вычисленная константа скорости d-d-переноса

составляет $k_{II}^{Teop} = 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, что на два порядка меньше экспериментальной константы $k_Q^{\phi l} = 3 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$, т.е. не описывает процесса тушения возбужденных состояний молекул РБЖ в присутствии молекул АКР.

Проведем моделирование процесса переноса и дезактивации возбужденных состояний молекул РБЖ и АКР. Формально–кинетическая модель процессов может быть представлена следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dS_1^D}{dt} = I_a - k_{\phi l}^D \cdot S_1^D - k_{II} \cdot S_1^D \cdot S_0^A \\ \frac{dT_1^D}{dt} = k_{ST}^D \cdot S_1^D - k_T^D \cdot T_1^D \\ \frac{dT_1^A}{dt} = k_{II} \cdot S_1^D \cdot S_0^A - k_T^A \cdot T_1^A \end{cases}, \quad (4.4)$$

где I_a – скорость поглощения фотонов донором; $k_{\phi l}^D$ – константа скорости испускания флуоресценции донором; k_{II} – константа скорости переноса энергии на акцептор; k_{ST}^D – константа скорости интеркомбинационного перехода в триплетное состояние молекул донора; k_T^D, k_T^A – константы скорости квазимономолекулярной дезактивации триплетных состояний донора и акцептора; $S_0^D, S_1^D, S_0^A, T_1^D, T_1^A$ – концентрации молекул донора и акцептора в соответствующих электронных состояниях. В системе уравнений не учтена константа обратного $T_1^A \rightarrow T_1^D$ переноса энергии k_{TT}^{A-D} , процессом которого мы пренебрегаем в первом приближении. Решая систему для стационарного случая и, вводя измеряемые на опыте интенсивности ЗФ молекул донора и акцептора – $I_{зф}^D$ и $I_{зф}^A$, можно получить следующее соотношение, проверяемое на опыте:

$$k_{II} = \frac{I_{зф}^A}{I_{зф}^D} \frac{k_T^A}{k_T^D} \frac{k_e^D}{k_e^A} \frac{\phi_{\phi l}^D}{\phi_{\phi l}^A} \frac{k_{ST}^D}{S_0^A} [\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}], \quad (4.5)$$

где k_e^D и k_e^A – константы обратного внутримолекулярного интеркомбинационного перехода Т-S, которые можно определить как $k_e^D = A^D e^{-\frac{\Delta E_{ST}^D}{kT}}$ и $k_e^A = A^A e^{-\frac{\Delta E_{ST}^A}{kT}}$, где

$A^D \approx A^A$ – частотные факторы молекул Р6Ж и АКР [53,63]; ΔE_{ST}^D и ΔE_{ST}^A – синглет-триплетные расщепления молекул; $\varphi_{\phi_l}^D$ и $\varphi_{\phi_l}^A$ квантовые выходы свечения красителей в паре, которые измерены с помощью интегральной сферы и равны соответственно $\varphi_{\phi_l}^D = 0,192$ и $\varphi_{\phi_l}^A = 0,25$. Величины $k_{ST}^D = 3,6 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ и $k_{ST}^A = 6,8 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ заимствованы из работ [137]. Вычисления согласно экспериментальным данным привели к значению $k_{II} \approx 6,2 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$. Сравнивая полученное значение константы переноса k_{II} с экспериментальной константой тушения $k_Q^{\phi_l} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$, можно заметить их значительное различие. При этом $k_Q^{\phi_l} \gg k_{II}^{теор}$, что указывает на правильное предположение об участии триплетных состояний акцептора в тушении возбужденных синглетных состояний молекул Р6Ж молекулами АКР. Примерно такое же значение константы переноса k_{II} получается из решения уравнений (4.4) при замене второго члена дезактивации в первом уравнении ($k_{II} S_1^D S_0^A$) на ($k_{II}^{(2)} S_1^D T_1^A$), когда акцепторный электронный уровень представлен триплетно возбужденными молекулами акцептора. В этом случае $k_{II}^{(2)} \approx 1,04 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$. Следует заметить, что процесс тушения синглетных состояний донора – молекул Р6Ж – молекулами АКР не является динамическим. Так, отношение времен жизни флуоресценции ($\tau_{\phi_l}^D / \tau_{\phi_l}^{D-A}$) и квантовых выходов свечения флуоресценции ($\varphi_{\phi_l}^D / \varphi_{\phi_l}^{D-A}$) донора в отсутствие и при максимальной концентрации акцептора не равны друг другу, как при чисто динамическом тушении [133]: $\tau_{\phi_l}^D / \tau_{\phi_l}^{D-A} \neq \varphi_{\phi_l}^D / \varphi_{\phi_l}^{D-A} \rightarrow 1,208 - 3,94$. Это может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, существованием комплексообразования молекул красителей в основном или возбужденном состоянии (эксиплексы) или, во-вторых, образованием кластеров молекул разнородных красителей (оба красителя – катионы) при полимеризации пленок ПВС и сближением молекул, когда молекулы донора попадают в сферу мгновенного тушения акцептора. Первый механизм кажется менее вероятным, поскольку дополнительных спектральных изменений в спектрах поглощения и флуоресценции донора не наблюдалось. При наличии кластеров разнородных

молекул с малыми расстояниями может происходить мгновенное тушение флуоресценции за времена $< 0,1$ нс, что не отразится на среднем времени жизни молекул, но повлияет на уменьшение квантовых выходов флуоресценции.

Таким образом, было установлено, что при сорбции в полимерных пленках правильно выбранной пары люминофоров, можно изучать безызлучательный диполь-дипольный перенос электронной энергии в системе синглетных и триплетных уровней молекул донора и акцептора. При этом, при сравнении теоретических констант переноса и экспериментальных получается их значительное различие: $k_Q^{fl} / k_{II}^{Teop} \approx 10^2$. Такое значительное различие в работе объяснено существованием кластеров разнородных молекул в полостях полимера, в которых, по-видимому, может происходить также и обменно-резонансный перенос, ускоряющий тушение донора.

Раздел 4.2 Влияние локальных поверхностных плазмонов на динамику синглет-триплетного переноса энергии в донорно-акцепторной паре Родамин 6Ж – акрифлавин

Представляло интерес исследовать участие резонансных плазмонных возбуждений в НЧ Ag цитратного гидрозоля (см. главу 2) в $S-T$ переносе электронной энергии между молекулами Р6Ж и АКР. Возбуждение проводилось постоянным и импульсным ламповым фотовозбуждением пары Р6Ж и АКР длиной волны $\lambda=530$ нм ($\Delta\lambda\approx 2$ нм). Из рисунка 4.2 видно, что спектр поглощения НЧ Ag лишь незначительно пересекается со спектром поглощения и флуоресценции молекул Р6Ж. В этом случае, отсутствует условие двойного резонанса – эмиссионно-абсорбционного и плазмонного – для молекул Р6Ж и НЧ

Ag. Величина оптической плотности НЧ Ag ($C(\text{Ag}_n)=4,6 \cdot 10^{-11}$ М) на длине волны возбуждения $\lambda=530$ нм составляла $D_{\text{Ag}}=0,2$. На рисунке 4.5 представлены функции распределения НЧ по размерам, из которых видно, что размеры НЧ Ag и Au приблизительно одинаковы, а наиболее вероятные радиусы составляли $R \approx 30$ нм.

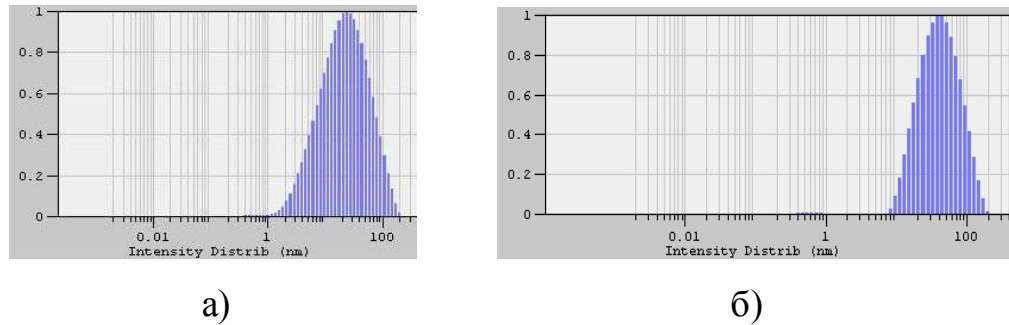


Рисунок 4.5 – Функции распределения по размерам наночастиц серебра цитратного гидрозоля (а) и абляционного золота (б). Длина волны излучения лазера $\lambda=452$ нм

Рассмотрим влияние плазмонных волн на компоненты донорно-акцепторной пары в отдельности. В таблице 2 и на рисунке 6 представлены спектральные и кинетические результаты взаимодействия НЧ Ag на каждый компонент бинарной системы в отдельности.

Т а б л и ц а 4.2 – Времена жизни быстрой и замедленной флуоресценции донора (Р6Ж) и акцептора (АКР) в отдельности и с НЧ серебра.

Вещество в ПВС	$\tau_{\text{фл}}, \text{нс}$	$\tau_{\text{зф}}, \text{мс}$
Р6Ж	6,04	24,10
Р6Ж+Ag	5,52	26,65
АКР	3,72	80,49
АКР+Ag	1,15	92,62

Времена жизни быстрой флуоресценции для родамина в отсутствие и в присутствии НЧ серебра примерно одинаковы при возбуждении NanoLed на 510

нм. Время жизни БФ для АКР уменьшилось в 3,23 раза при возбуждении NanoLed 455 нм. На длительность ЗФ молекул Р6Ж наночастицы серебра в условиях нерезонансного возбуждения большого влияния не оказывают, чего нельзя сказать про длительность ЗФ акрифлавина, которая имеет характерный рост при наличии плазмонных волн. Длина волны возбуждения при измерении ЗФ акрифлавина составляла $\lambda=460$ нм, и поскольку наблюдается тушение синглетных состояний акцептора в присутствии НЧ серебра (см. рисунок 4.6б), то существует вероятность переноса плазмонной энергии на триплетные состояния АКР через синглетные состояния Р6Ж.

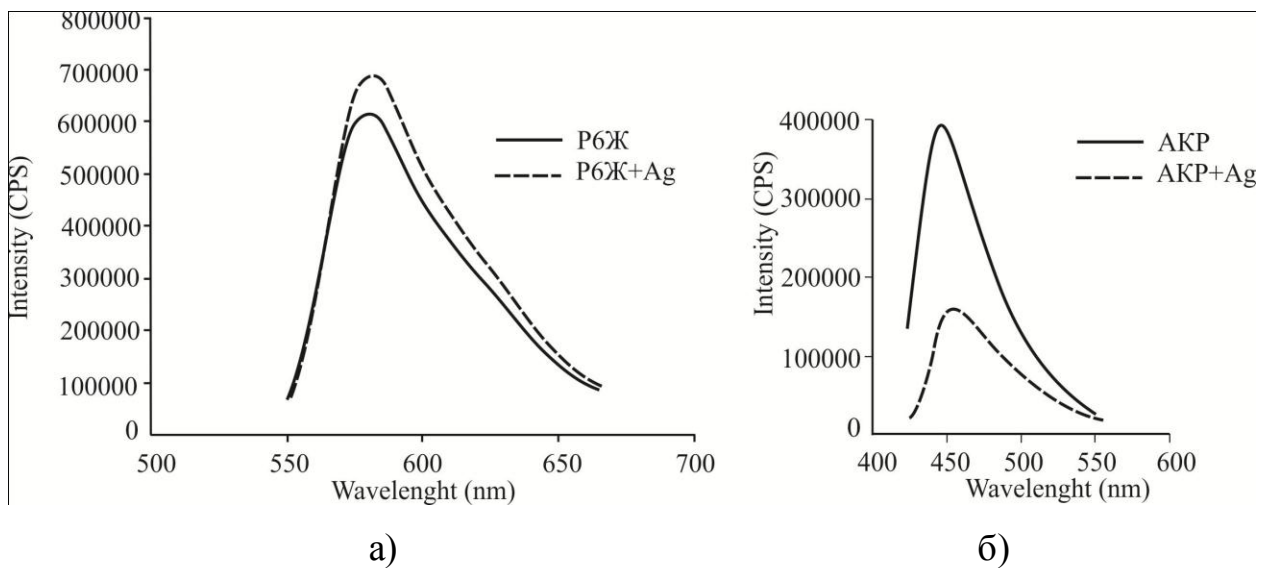


Рисунок 4.6 – Спектры быстрой флуоресценции: родамина 6Ж при возбуждении $\lambda=530$ нм – (а); акрифлавина при возбуждении $\lambda=460$ нм – (б) в отсутствие и в присутствии НЧ серебра

Поскольку при наличии НЧ серебра наблюдалось небольшое усиление люминесценции родамина 6Ж (см. рисунок 4.6а), то это позволило предположить впоследствии наличие усиления переноса в паре даже в условиях тушения акрифлавина НЧ серебра. Однако, наблюдается и увеличение длительности свечения замедленной флуоресценции типа Е у АКР при наличии цитратного гидрозоля серебра (см. рисунок 4.7) при возбуждении $\lambda=460$ нм. Увеличение

составило $\approx 1,15$ раз. Кривые кинетики затухания ЗФ акрифлавина представлены на рисунке 4.7.

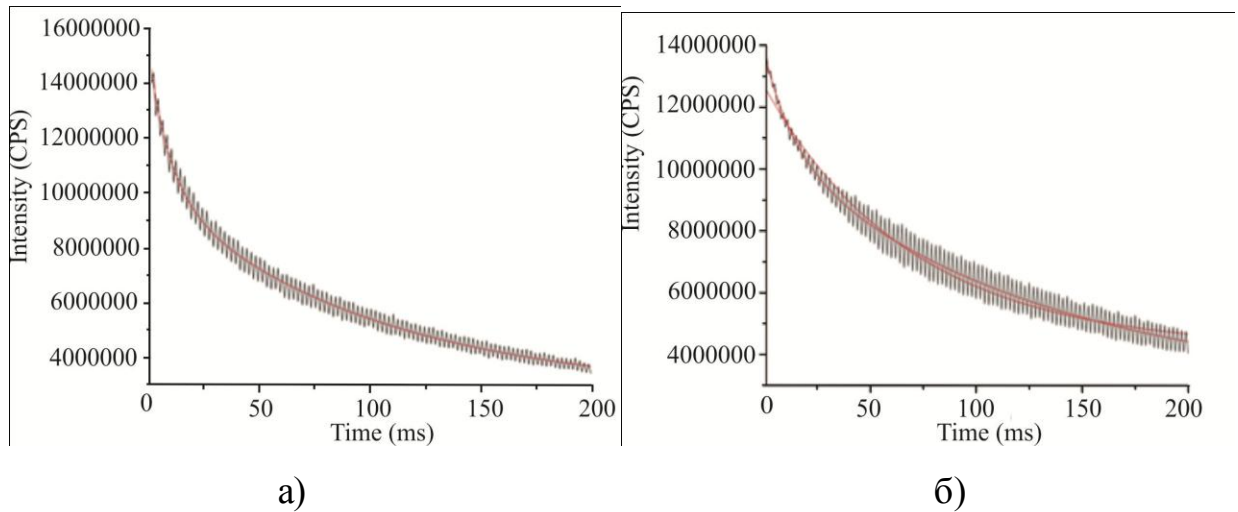


Рисунок 4.7 – Кинетика затухания ЗФ акрифлавина при возбуждении $\lambda=460$ нм: в отсутствии НЧ серебра – (а); в присутствии НЧ серебра – (б).

$$\tau_{\text{AKP}}=80,49 \text{ мс}; \tau_{\text{AKP}}^{\text{Ag}} = 92,6 \text{ мс}$$

Однако, в присутствии НЧ Ag наблюдалось лишь незначительное усиление флуоресценции донора (рис.6а) и эффективности процессов S - T -переноса. Разрешая систему (4.4) и подставляя в выражение (4.5) значения физических величин в присутствии НЧ серебра, получили значение константы $k_{\text{II}}^{\text{Ag}} = 6,63 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. Усиление эффективности S - T -переноса при переносе электромагнитной энергии с локальных поверхностных плазмонов НЧ Ag таким образом составляет $k_{\text{II}}^{\text{Ag}} / k_{\text{II}} = 1,07$.

Таким образом, впервые в научной литературе получены экспериментальные сведения об усилении локальными поверхностными плазмонами НЧ серебра эффективности ($\approx 7\%$) синглет-триплетного переноса электронной энергии. При этом в настоящем эксперименте увеличивалась под влиянием локальных поверхностных плазмонов населенность электронных состояний донора, но в целом это приводило к незначительному ускорению синглет-триплетного переноса, т.е. осуществлялось управление эффективностью молекулярных процессов обмена энергией.

Раздел 4.3 Влияние поверхностных плазмонов, генерируемых в абляционных наночастицах золота, на процесс синглет-триплетного переноса энергии в паре Родамин 6Ж - акрифлавин

Рассмотрим влияние поверхностных плазмонов, генерируемых в абляционных наночастицах золота на процесс синглет-триплетного переноса энергии электронного возбуждения в донорно-акцепторной паре Родамин 6Ж - Акрифлавин. Результаты по данному исследованию опубликованы нами в [54,139].

Из рисунка 4.2 видно, что спектр поглощения НЧ Au совпадает со спектром поглощения и флуоресценции молекул Р6Ж. Следовательно, в условиях двойного резонанса при возбуждении $\lambda = 530$ нм существует возможность получить ускорение процесса безызлучательного переноса энергии. В работе впервые экспериментально на приборе эллипсометр (Horiba) измерены функции диэлектрической проницаемости золотой пластины. Результаты измерений опубликованы нами в работе [140].

Согласно экспериментальным данным, полученным на установке PhotoCor-Complex, радиус НЧ Au составлял $R=30$ нм. Оптическая плотность на длине волны возбуждения – $D_{Au}=0,75$, концентрация НЧ Au – $C(Au_n)=0,27 \cdot 10^{-9}$ М. Рассмотрим влияние ЛПП на спектральные и кинетические характеристики донора и акцептора в отдельности.

Т а б л и ц а 4.3 – Энергетические и временные характеристики электронных состояний донора и акцептора в отсутствие и присутствии НЧ золота.

Длина волны возбуждения	Вещество в ПВС	$I_{фл}$ (CPS)	$\tau_{фл}$, нс	$\tau_{3ф}$, мс
$\lambda_{возб}=530$ нм	Р6Ж	$6,1 \cdot 10^6$	6,04	24
	Р6Ж + Au	$6,2 \cdot 10^6$	6,27	42,57

Продолжение таблицы 4.3

$\lambda_{\text{возб}}=460\text{нм}$	АКР	$4 \cdot 10^6$	3,72	80,49
	АКР+Au	$5 \cdot 10^6$	3,85	90
$\lambda_{\text{возб}}=530\text{нм}$	Р6Ж +АКР	$3,5 \cdot 10^6/-$	5,25/-	11,6/3,2
	Р6Ж +АКР+Au	$4,2 \cdot 10^6/-$	5,36/-	15/5,3

Примечание – интенсивность, выраженная в единицах счета фотонов, и время жизни быстрой флуоресценции представлены только для Р6Ж в случае возбуждения 530 нм.

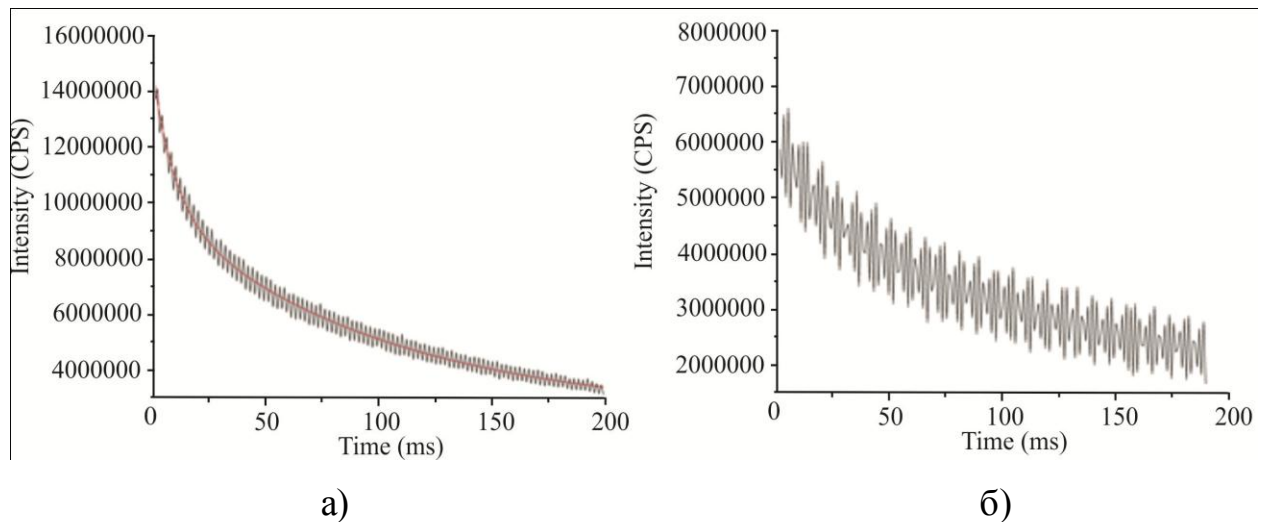


Рисунок 4.8 – Кинетика затухания замедленной флуоресценции акрифлавина в отсутствии (а) и в присутствии (б) НЧ золота

Из таблицы 4.3 видно, что при наличии НЧ Au произошло увеличение как энергетических параметров свечения донора и акцептора, так и временных. Причем в большей мере влияние плазмонной энергии НЧ Au сказывается на интенсивности быстрой флуоресценции молекул Р6Ж (увеличение в 1,2 раза) и замедленной флуоресценции акцептора и донора (увеличение в 2,5 раза) в процессе переноса электронной энергии по индуктивно-резонансному механизму.

Т а б л и ц а 4.4 – Энергетические и кинетические характеристики эффективности синглет-триплетного переноса энергии в паре Р6Ж-АКР при $\lambda_{\text{воз}}=530$ и $\lambda_{\text{воз}}=508$ нм.

Красител и в ПВС	С, М	$(I_{\text{зф}}^A / I_{\text{зф}}^D)_{\text{Au}}$	$(\tau_{\text{зф}}^A / \tau_{\text{зф}}^D)_{\text{Au}}$	$k_Q^{\text{фл}}, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{II}}^{\text{теор}}, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{II}}^{\text{Au}} / k_{\text{II}}$
		$(I_{\text{зф}}^A / I_{\text{зф}}^D)_0$	$(\tau_{\text{зф}}^A / \tau_{\text{зф}}^D)_0$	$S^D \rightarrow S^A$	$S_1^D \rightarrow (T_1 \rightarrow T_n)^A$	
1	2	5	6	7	8	9
Р6Ж	$4 \cdot 10^{-3}$	2,5	1,1	$3 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^7$	2,9
АКР	$0,8 \cdot 10^{-3}$					

Пр и м е ч а н и е : С – концентрация красителей в ПВС; $k_Q^{\text{фл}}$ – константа скорости тушения флуоресценции молекул Р6Ж молекулами АКР, найденная из экспериментальных данных; $(\tau_{\text{зф}}^A / \tau_{\text{зф}}^D)_{\text{Au}}$ – отношение времени жизни ЗФ акцептора к времени жизни ЗФ донора в присутствии НЧ Au; $(\tau_{\text{зф}}^A / \tau_{\text{зф}}^D)_0$ и $(I_{\text{зф}}^A / I_{\text{зф}}^D)_{\text{Au}}$ – отношение времени жизни ЗФ акцептора к времени жизни ЗФ донора в отсутствие НЧ Au и в присутствии НЧ Au соответственно; $(I_{\text{зф}}^A / I_{\text{зф}}^D)_0$ – отношение интенсивности ЗФ акцептора к интенсивности ЗФ донора в отсутствие НЧ Au; $k_{\text{II}}^{\text{теор}}$ – теоретическая константа скорости переноса энергии; $k_{\text{II}}^{\text{Au}} / k_{\text{II}}$ – отношение константы скорости переноса энергии с участием НЧ Au к константе скорости переноса энергии без НЧ по данным моделирования.

Увеличение населенности триплетных состояний акцептора происходит в результате дополнительного переноса электромагнитной энергии от ЛПП на возбужденные электронные состояния донора – отношения S_1^D . Моделирование процесса переноса (см. уравнения 4.4) с учетом усиления S-T - переноса в присутствии НЧ золота показало увеличение отношения $k_{\text{II}}^{\text{Au}} / k_{\text{II}} = 2,9$ раза.

Истинная эффективность влияния энергии ЛПП в переносе может быть оказана больше, поскольку при наличии в ПВС НЧ Au энергия возбуждения молекул РБЖ уменьшается в результате перепоглощения возбуждающих квантов НЧ Au ($\lambda=530$ нм, $D_{Au}=0,75$). В исследуемых образцах расстояние между НЧ Au составляет $R \approx 0,64$ мкм. При этом электромагнитное поле ЛПП на границе НЧ и диэлектрика (пленка полимера) затухает в диэлектрике на глубине до 10 мкм [96]. Таким образом, в пленке толщиной до ≈ 20 мкм все молекулы красителей одновременно охвачены некогерентными излучениями ЛПП НЧ Au, что вызывает значительное усиление всех процессов обмена дипольным излучением. Следует отметить увеличение длительности свечения ФЛ и ЗФ донора при резонансном

возбуждении ЛПП как в отсутствие акцептора ($\frac{\tau_{\text{фл}}^{Au}}{\tau_{\text{фл}}^0} = \frac{6,27 \text{ нс}}{6,04 \text{ нс}} = 1,04$;

$\frac{\tau_{\text{зф}}^{Au}}{\tau_{\text{зф}}^0} = \frac{42,57 \text{ мс}}{24,0 \text{ мс}} = 1,77$), так и при его максимальной концентрации

$\frac{(\tau_{\text{фл}}^{D-A})_{Au}}{(\tau_{\text{фл}}^{D-A})_0} = \frac{6,5 \text{ нс}}{5,0 \text{ нс}} = 1,3$ раза и $\frac{(\tau_{\text{зф}}^{D-A})_{Au}}{(\tau_{\text{зф}}^{D-A})_0} = \frac{17,6 \text{ мс}}{11,6 \text{ мс}} = 1,52$ раза. Из сравнения данных видно,

что распространение в молекулярной системе электромагнитных волн ЛПП НЧ Au в большей мере сказывается на изменении времени жизни триплетных состояний и эффективности $S \rightarrow T$ переноса энергии.

Следует отметить, что полученные экспериментальные данные расходятся с теоретическими предсказаниями об уменьшении времени жизни возбужденных состояний при плазмонном усилении процессов d-d-переноса энергии в молекулярных системах [13]. Это свидетельствует о многократных процессах диполь-дипольного обмена энергией между ЛПП в НЧ Au и возбужденными состояниями молекул РБЖ за время жизни этого состояния, что может приводить к замедлению процессов дезактивации.

Таким образом, в работе на основании спектрально-кинетических исследований показано, что в условиях двойного резонанса – эмиссионно-абсорбционного и плазмонного – генерируемые в НЧ Au локальные поверхностные плазмоны участвуют в обмене электромагнитной энергией с

возбужденными молекулами красителей и усиливают безызлучательный синглет-триплетный межмолекулярный перенос электронной энергии.

Используя экспериментально измеренные функции действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости золота (см. рисунок 4.9), найдем константу скорости переноса энергии в паре в присутствии золотой наночастицы согласно [50]:

$$U_{da}(r_{DA}, r_D, r_A, \Omega_{DA}, \theta) = U_F(r_{DA}, \Omega_{DA}) + \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{\text{Im}A})}{r_{DA}^6} \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \int \alpha(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}, \quad (4.6)$$

где $U_F(r_{DA}, \Omega_{DA}) = \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{r_{DA}^6} \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}$ – константа переноса согласно теории Ферстера.

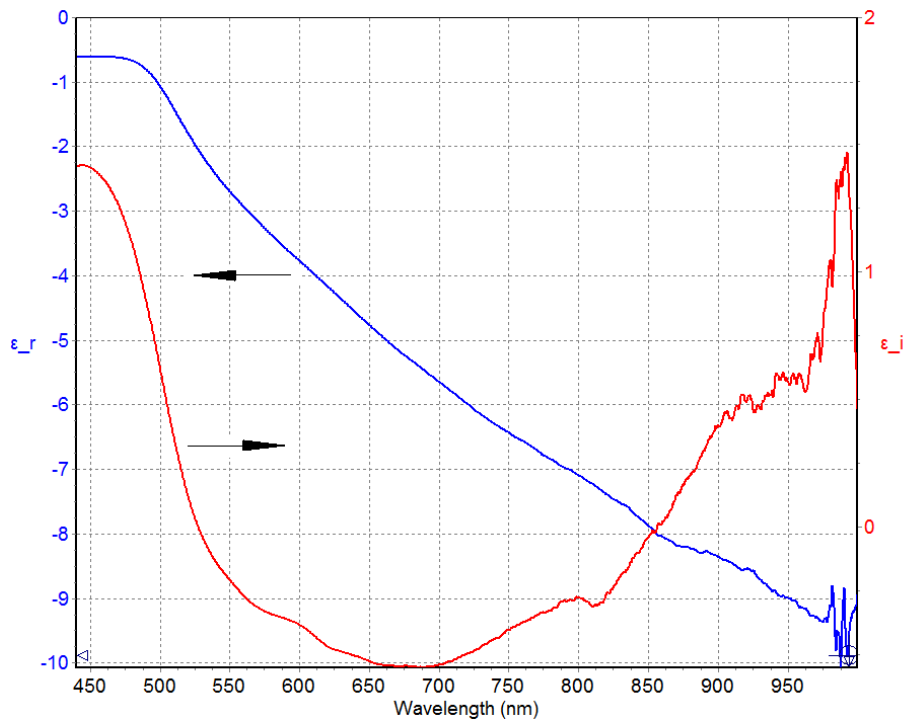


Рисунок 4.9 – Функции действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости золотой пластины, получены на приборе эллипсометр

Согласно выбранным концентрациям красителей ($C_{\text{РБЖ}} = 4 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{АкР}} = 0,8 \cdot 10^{-3}$ М) и имеющейся концентрации наночастиц золота – $C(\text{Au}_n) = 0,27 \cdot 10^{-9}$ М, расстояние от молекулы донора до поверхности наночастицы не должно быть

менее 9 нм. Рассмотрим вклад плазмонной энергии, а именно вклад второго слагаемого в выражении (4.6) в константу диполь-дипольного переноса энергии.

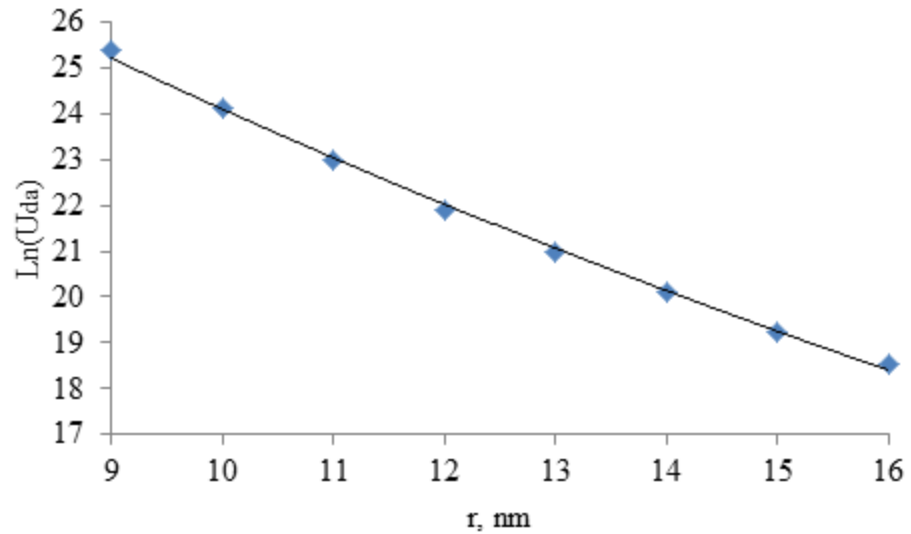


Рисунок 4.10 – Зависимость $\text{Ln}(U_{\text{da}})$ от расстояния до наночастицы золота.

Константа скорости переноса определена согласно (4.6)

Как видно из рисунка, поле плазмонов в диэлектрике убывает по экспоненциальному закону по мере удаления от поверхности наночастицы. По расчетным данным, расстояние, на котором поле плазмонов ещё оказывает влияние на молекулу донора составляет 16 нм. На расстояниях свыше 16 нм от поверхности наночастицы золота начинается выполнение следующего соотношения:

$$\frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{\text{Im}A})}{r_{DA}^6} \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \int \alpha(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} < U_F(r_{DA}, \Omega_{DA}) \quad (4.7)$$

и плазмонная волна уже не вносит никакого вклада в канал безызлучательного переноса энергии. Максимальная константа скорости переноса при участии плазмонной энергии на расстоянии 9 нм от поверхности НЧ найденная из (4.6) составила $U_{\text{da}} = 1,06 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, что на 4 порядка превышает константу переноса без золота и константу переноса полученную в результате моделирования – $k_{\text{н}} = 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $U_{\text{da}} = 18 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Раздел 4.4 Влияние эффекта внешнего тяжелого атома на процесс дезактивации триплетных состояний акцептора в донорно-акцепторной паре Родамин 6Ж - акрифлавин в поливиниловом спирте

Переход между уровнями различной мультиплетности в молекуле строго запрещён, но этот запрет частично снимается в результате спинового движения и орбитального движения электрона. Спин электрона приводит к возникновению магнитного момента и возникновению магнитного поля. Релятивистское движение ядер так же приводит к возникновению магнитного поля. Наличие этих полей и определяет спин-орбитальную связь или спин-орбитальное взаимодействие (СОВ). Следствием такого взаимодействия является смешение синглетных и триплетных состояний. Триплетное состояние имеет спин $S=1$, а спиновые компоненты триплетного состояния вырождены. Таким образом, тяжелые атомы являются дополнительным источником локального поля H с последующим переносом электронных возбуждений на спиновые состояния молекул путем прямого и непрямого СОВ [63]. Наличие такого поля приводит к снятию вырождения с увеличением силы осциллятора перехода $T_1 \leftarrow S_0$. Возникают новые состояния с энергией

$$E = \frac{g\beta M_s H}{hc}, \quad (4.8)$$

где $g \approx 2$; β – магнетрон Бора; h – постоянная Планка; M_s – магнитное квантовое число; c – скорость света. Естественно, что спин-орбитальное взаимодействие увеличивается с ростом заряда ядра. В литературе вопрос спин-орбитального взаимодействия рассмотрен довольно подробно [66,141].

Рассмотрим влияние внешнего тяжелого атома на отдельные компоненты донорно-акцепторной пары и на перенос в целом. В таблице 4.5 представлены экспериментальные результаты исследования влияния ВТА на каждый компонент пары в условиях безызлучательного переноса и в отсутствии переноса.

Т а б л и ц а 4.5 – Спектральные и кинетические параметры донорно-акцепторной системы в отсутствие и в присутствии ВТА. $C_{\min}(\text{KI})=10^{-3}$ М; $C_{\max}(\text{KI})=10^{-2}$ М;

Вещество в ПВС	$I_{\text{БФ}}(\text{CPS})$	$\tau_{\text{БФ}}$, нс	$I_{\text{ЗФ}}(\text{CPS})/ I_{\text{ЗФ}}^{\text{KI}}(\text{CPS})$	$\tau_{\text{ЗФ}}$, мс
Акр	$4 \cdot 10^5$	3,72	-	80,49
Акр + KI(C_{\min})	$3,8 \cdot 10^5$	3,28	1,48	23,65
Акр+KI(C_{\max})	$1,9 \cdot 10^5$	3,81	1,23	12,36
R6G	$6,1 \cdot 10^6$	6,04	-	24,10
R6G + KI(C_{\min})	$5,8 \cdot 10^6$	5,48	0,80	5,98
R6G+KI(C_{\max})	$2,7 \cdot 10^6$	4,21	1,38	4,81
R6G+ Акр	$3,5 \cdot 10^6/-$	5,25/-	-	11,6/3,2
R6G+ Акр+ KI(C_{\min})	$2,2 \cdot 10^5/-$	4,96/-	0,60/0,57	3,88/4,1

Из таблицы видно, что механизм влияние ВТА отдельно на молекулы Р6Ж носит характер тушения (см. столбец 2 таблицы 4.5) и константа скорости процесса тушения синглетных состояний донора составляет $Kq=0,42 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Этот процесс сопровождается спадом времени жизни быстрой и замедленной флуоресценции, что характерно для классического тушения. Однако, присутствует и рост интенсивности замедленной флуоресценции при минимальной концентрации соли KI, что свидетельствует об ускорении интеркомбинационных переходов и возрастании константы k_{TS} в молекуле донора с последующим накоплением триплетных состояний.

Рассмотрим влияние ВТА на молекулы акцептора. Тушение флуоресценции молекул акрифлавина можно объяснить образованием контактного комплекса между катионом N^+ у Акр с противоионом Г. Константа скорости тушения быстрой флуоресценции составляет $Kq=4,4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, замедленной $Kq=4,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Это позволяет предположить, что спин-орбитальное возмущение, вызванное наличием ВТА(соли KI) может ускорить интеркомбинационные переходы в молекуле АКР между синглетными и триплетными подуровнями или же повлиять на константу индуктивно-резонансного переноса энергии $S_1^D \rightarrow (T_1 \rightarrow T_n)^A$.

Поскольку триплетные состояния АКР участвуют в процессе тушения синглетных состояний донора, то, возможно, наличие спин-орбитального взаимодействия будет замедлять данный процесс тушения и запрещенный по-спину перенос $S_1^D \rightarrow T_1^A$ будет более эффективен. Для исследования влияния спин-орбитального возмущения на запрещенный по спину перенос нами была выбрана концентрация КІ равная $C=10^{-3}$ М.

Результаты исследования влияния ВТА на синглет-триплетный перенос представлены нами в [142]. Рассмотрим более подробно полученные экспериментальные данные. Кинетика затухания процессов люминесценции красителей с выбранной концентрацией ВТА представлена на рисунке 4.12. Для регистрации кинетики затухания БФ донора использовался NanoLed- 508 нм, акцептора – NanoLed- 451нм.

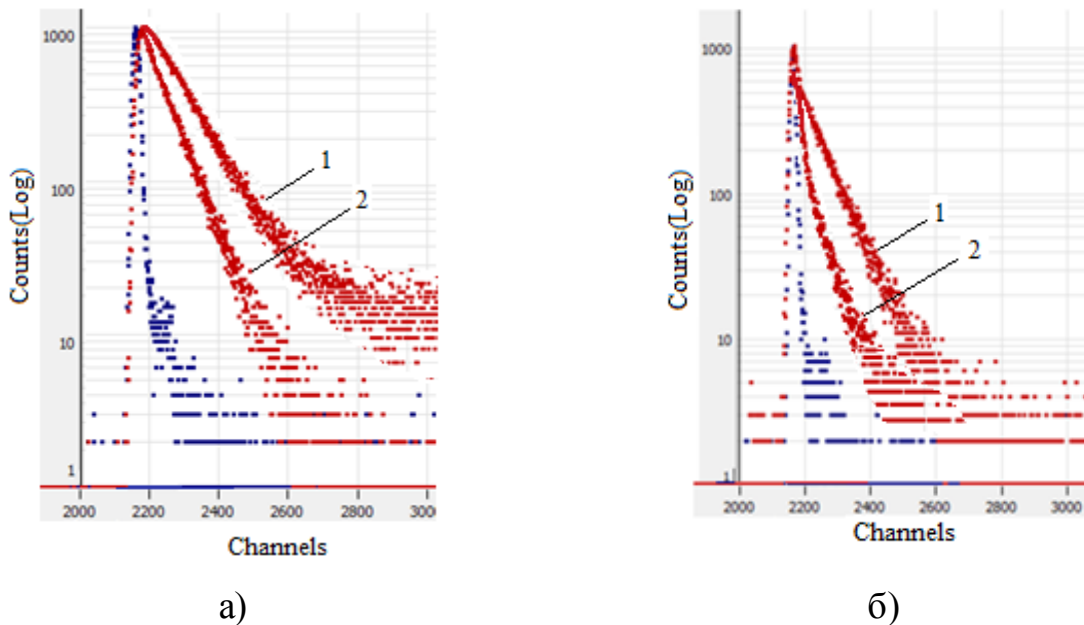


Рисунок 4.12 – Кинетические кривые затухания люминесценции:

а) 1– R6G; 2– R6G+KI ; б) 1– АКР; 2– АКР+KI. $C(KI)= 10^{-3}$ М

Кинетика ЗФ молекул донора и акцептора с ВТА представлена на рисунке 4.13.

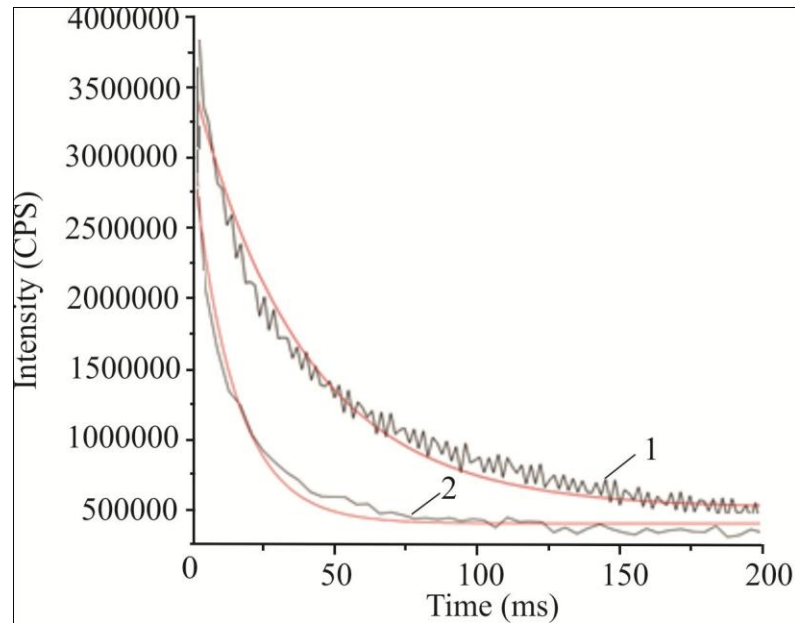


Рисунок 4.13 – Кинетика затухания замедленной флуоресценции: 1 – R6G+KI ($\lambda_{\text{возб}}=530$ нм); 2 – АКР+KI ($\lambda_{\text{возб}}=460$ нм). $\tau_{\text{R6G}}^{\text{KI}} = 5,98$ мс; $\tau_{\text{АКР}}^{\text{KI}} = 23,65$ мс

В паре Р6Ж-АКР с увеличением концентрации ВТА в ПВС происходит возрастание выхода триплетных состояний как донора так и акцептора. Кроме того, при наличии ВТА увеличивается интенсивность ЗФ молекул АКР в результате безызлучательного переноса энергии, по сравнению с переносом энергии красителей в ПВС без ВТА. Обращает на себя внимание и тот факт, что в присутствии ВТА в паре, наступает примерное равенство во времени жизни ЗФ донора и акцептора.

Проведем моделирование процесса переноса и дезактивации возбужденных состояний молекул Р6Ж и АКР в присутствии ВТА. Формально–кинетическая модель процессов может быть представлена следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dS_1^D}{dt} = I_a - k_{ST}^D \cdot S_1^D - k_{\text{фи}}^D \cdot S_1^D - k_{II}^{(1)} \cdot S_1^D \cdot S_0^A - k_{II}^{(2)} \cdot S_1^D \cdot T_1^A - k_Q[Q] \cdot S_1^D \\ \frac{dT_1^D}{dt} = k_{ST}^D \cdot S_1^D - k_T^D \cdot T_1^D + k_Q[Q] \cdot T_1^D \cdot S_1^D + k_{TT} \cdot T_1^A \cdot T_1^D \\ \frac{dT_1^A}{dt} = k_{II}^{(1)} \cdot S_1^D \cdot S_0^A - k_T^A \cdot T_1^A + k_{II}^{(2)} \cdot S_1^D \cdot T_1^A - k_{TT} \cdot T_1^A \cdot T_1^D \end{cases}, \quad (4.9)$$

Константа $k_{II}^{(2)}$ была найдена по-Ферстеру (см. формулы 4.2, 4.3 настоящей главы) из спектров перекрывания флуоресценции донора и триплет-триплетного поглощения акцептора и составляла $k_{II}^{(2)}=5,1 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Представляло интерес рассчитать константу обратного переноса $k_{TT} (T_1^D \leftarrow T_1^A)$, которого не было в отсутствие ВТА и $k_{II}^{(1)} (S_1^D \rightarrow S_0^A)$. В отсутствие внешнего тяжелого атома $k_{II}^{(1)}=6,2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, а при наличии КИ из решения (4.9) $k_{II}^{(1)}=2,6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Это говорит о возможности дополнительного канала передачи энергии. Константа тушения триплетных состояний РБЖ акцептором составляет $k_q^T=1,25 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, а константа обратного переноса $k_{TT}=3,7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

В результате было установлено, что с увеличением концентрации ВТА соли КИ в ПВС происходит ускорение процессов тушения синглетных состояний пары в целом и возрастание выхода триплетных состояний красителей в отдельности. Кроме того, при наличии ВТА увеличивается интенсивность ЗФ молекул АКР в результате безызлучательного переноса энергии, по сравнению с переносом энергии красителей в ПВС без ВТА. Так, это отношение в результате переноса в присутствии ВТА возросло в $(I_{зф}^A)_0 / (I_{зф}^A)_{KI} \approx 1,75$ раза.

Таким образом, можно полагать, что процесс заполнения триплетных состояний молекул АКР происходит в результате S-T переноса электронной энергии от синглетных состояний молекул РБЖ, эффективность которого определяется снятием спинового запрета перехода $S_0^A \rightarrow T_1^A$. Константа переноса в присутствии ВТА, полученная в результате моделирования составила $k_{II}^{KI} = 2,6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, что превышает константу переноса на два порядка.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОННЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ НА ПРОЦЕСС СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ АННИГИЛЯЦИИ МОЛЕКУЛ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА И ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ

Активная форма кислорода, известная благодаря своим фотофизическим и магнитным свойствам, участвует во многих процессах с молекулярными и биологическими системами. В научной литературе особое внимание уделяется рассмотрению электронного строения молекулы O_2 и механизмам преодоления спинового запрета в электронных переходах как в молекуле кислорода, так и ее комплексах с органическими молекулами. В работах [69,83,143,144] дан полный анализ современного состояния механизмов электронной активации синглетного кислорода и влияние магнитных и электрических взаимодействий в комплексах столкновения молекул с кислородом во всех электронных состояниях $-^3\Sigma_g^-$; $^1\Sigma_g^+$ ($E = 13121 \text{ см}^{-1}$); $^1\Delta_g$ ($E = 7882 \text{ см}^{-1}$) соответственно, триплетном основном и синглетных возбужденных состояниях.

В данной главе представляло интерес исследовать обменные процессы в контактных комплексах триплетных молекул эозина с молекулами кислорода в триплетном ($^3\Sigma_g^-$) и синглетном ($^1\Delta_g$) состояниях в тонких пленках поливинилбутираля (ПВБ) с участием наночастиц золота. В большинстве случаев плазмонный перенос энергии будет сопровождаться генерацией синглетного кислорода при возбуждении молекулярной системы, поэтому в данной главе будут подробно рассмотрены механизмы взаимодействия поверхностных плазмонов и синглетного кислорода на модельных системах. С целью сопоставления теоретических и экспериментальных данных будет проведено численное моделирование процессов переноса энергии в комплексе. В присутствии наночастиц золота будет рассмотрена кинетика процесса свечения замедленной флуоресценции красителя в результате синглет-триплетной аннигиляции триплетных молекул эозина с молекулами синглетного кислорода.

Рассчитанные константы скорости переноса энергии, синглет-триплетной аннигиляции и константы тушения триплетных состояний красителя молекулярным кислородом, а так же произведенная оценка квантового выхода люминесценции $^1\Delta_g$ позволят определить механизмы взаимодействия поверхностных плазмонов с синглетным кислородом.

Очень важным является квантово-химический анализ механизмов взаимодействия волновых функций в процессе синглет-триплетной аннигиляции, поэтому в третьем разделе данной главы мы постараемся сформулировать основные результаты с точки зрения квантового анализа молекулярных орбиталей взаимодействующих молекул разной спиновой мультиплетности. Результаты по настоящему исследованию опубликованы нами в [90].

Раздел 5.1 Синглет-триплетная аннигиляция молекул синглетного кислорода ($^1\Delta_g$) и триплетных молекул эозина в пленках поливинилбутираля. Моделирование дезактивации энергии процесса синглет-триплетной аннигиляции

В качестве сенсбилизатора синглетного кислорода использовались триплетные молекулы эозина (Э). Концентрация красителя в пленках поливинилбутираля (ПВБ) составляла $C = 4,3 \cdot 10^{-4}$ М. Концентрации абляционных наночастиц золота(АНЧ): $C(\text{Au}_n) = 0,25 \cdot 10^{-9}$ и $0,5 \cdot 10^{-9}$ М. Толщина пленок составляла $d \approx 20$ мкм. Кислородопроницаемость пленок поливинилбутираля составляет $\Pi \approx 9,5 \cdot 10^{-10}$ см³·мм/см²·с·см рт. ст. [93]. С целью увеличения концентрации триплетных молекул сенсбилизатора синглетного кислорода в канал фотовозбуждения образцов в прибор Fluorolog-3 дополнительно вводили излучение непрерывного твердотельного лазера марки LCS-DTL-317 с выходной мощностью $W = 100$ мДж на длине волны $\lambda = 532$ нм. Для измерения времени жизни синглетных состояний молекул сенсбилизатора

использовали импульсные пикосекундные лазерные диоды NanoLed с $\lambda = 508$ нм ($\tau = 250$ пс). Пленки с красителем возбуждали под углом 30° . НЧ золота изготавливали методом лазерной абляции золотой пластины (99,999) в этиловом спирте. Все спектрально-кинетические измерения проводили при комнатной температуре.

На рисунке 5.1 приведены спектры поглощения и люминесценции молекул сенсibilизатора, наночастиц и синглетного кислорода. Максимум плазмонного поглощения АНЧ золота находится на $\lambda = 520$ нм, что совпадает с литературными данными. Радиус наночастиц по данным PhotoCor-Complex составляет $r \approx 30$ нм.

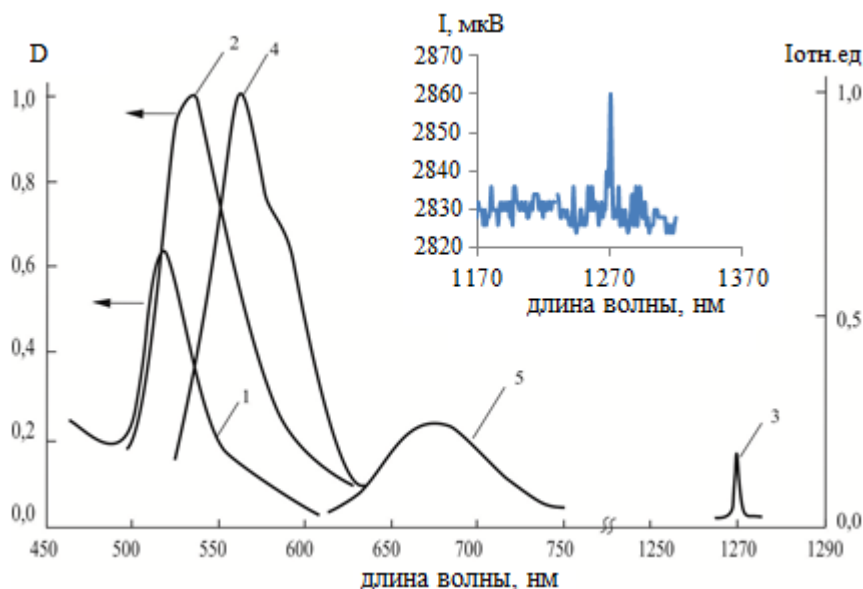
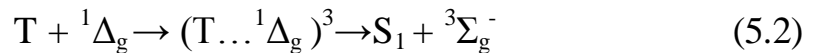
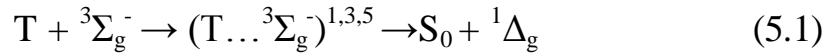


Рисунок 5.1. Спектры поглощения и люминесценции молекул эозина ($C = 4,3 \cdot 10^{-4}$ М) (1); спектр поглощения молекул эозина ($C = 4,3 \cdot 10^{-4}$ М) (2); спектр люминесценции синглетного кислорода (3); спектр флуоресценции молекул эозина (4); спектр фосфоресценции молекул эозина (5) в пленках поливинилбутирала. На вставке – экспериментальная запись спектра испускания синглетного кислорода $^1\Delta_g$ в пленках поливинилбутирала (ста ($C_{Au} = 0,5 \cdot 10^{-9}$ М)).

Фотовозбуждение сенсibilизатора синглетного кислорода – молекул Э в пленках ПВБ осуществляли на длине волны $\lambda = 560$ нм. Следует отметить, что на этой длине волны можно генерировать поверхностные плазмоны в НЧ золота (см. рисунок 5.1). На рисунке 5.2 показаны основные фотопротессы, протекающие в контактных комплексах с участием возбужденных молекул Э и кислорода в

различных электронных состояниях [70]. Будем интересоваться только процессами взаимодействия триплетных молекул сенсibilизатора и кислорода в триплетном и синглетном состояниях.

В соответствии с известными процессами взаимодействия в молекулярных комплексах столкновения [69] кислорода и возбужденных молекул Э в полимерной матрице, можно записать:



Процессы (5.1) и (5.2) реализуются в результате диффузионного контакта между молекулой сенсibilизатора и молекулой кислорода в кислородопроницаемом поливинилбутирале при атмосферном парциальном давлении кислорода над поверхностью пленки.

На рисунке 5.2 показаны основные фотопроцессы, протекающие в бинарном комплексе по прямой и обратной реакции (5.2).

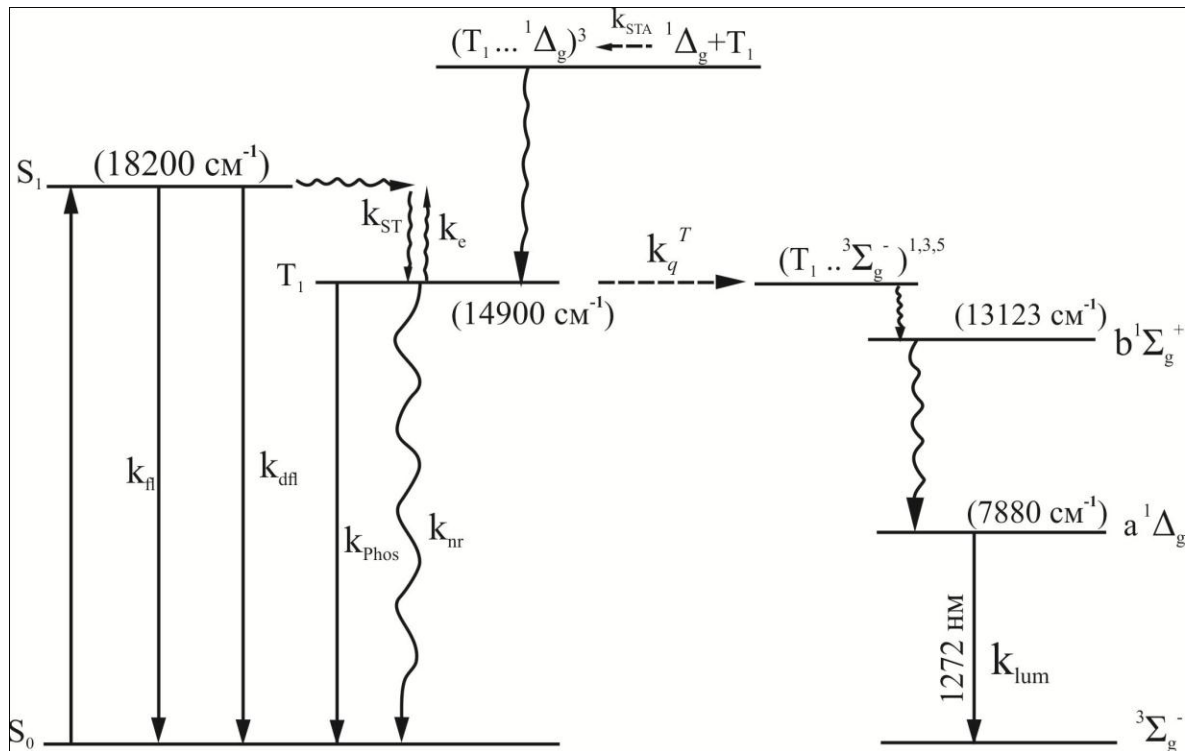


Рисунок 5.2 – Схема энергетических уровней молекул эозина, кислорода и контактных комплексов

Константы процессов приведенных на рисунке 5.2: k_{fl} , k_{dfl} , k_{phos} – константы скорости быстрой флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции сенсibilизатор; k_{nr} – константа скорости безызлучательной деградации триплетного уровня; k_{ST} – константа скорости интеркомбинационной конверсии молекул эозина в триплетное состояние; k_e – константа скорости обратного перехода в синглетное состояние; k_q^T – константа скорости тушения триплетных состояний эозина молекулами триплетного кислорода; k_{lum} – константа скорости люминесценции синглетного кислорода; k_{STA} – константа скорости синглет-триплетной аннигиляции триплетных молекул эозина и синглетного кислорода.

Экспериментально и теоретически установлено, что тушение T_1 -состояния сенсibilизатора с $\pi\pi^*$ – возбужденными состояниями красителей, в основном, заканчивается генерацией синглетного кислорода в среде с константой $k_q^T \leq (1/9)k_d$, где k_d – константа скорости диффузии кислорода в среде [69,70]. Константа скорости тушения k_q^T кислородом триплетных состояний молекулы Э в ПВБ k_q^T по реакции (1) была найдена по формуле:

$$k_q^T = (k_{ПВБ}^T - k_{ПВС}^T) / [O_2], \quad (5.3)$$

где $k_{ПВБ}^T$, $k_{ПВС}^T$ – константы скорости дезактивации триплетного состояния сенсibilизатора (константа скорости испускания фосфоресценции) в пленках ПВБ и поливинилового спирта (ПВС); $[O_2]$ – концентрация кислорода в пленках ПВБ, которая была определена с использованием формулы Генри и данных по проницаемости [93], и равна $C(O_2) = 9,85 \cdot 10^{-4}$ М. В пленках ПВС тушение фосфоресценции Э кислородом не наблюдается ввиду его незначительной концентрации в ПВС [93] и поэтому $k_{ПВС}^T = 0,19 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ можно считать константой скорости дезактивации триплетного состояния в отсутствие кислорода. Тогда константа $k_q^T \approx 1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$. В этом случае константа скорости диффузии триплетного $^3\Sigma_g^-$ кислорода в ПВБ при комнатной температуре имеет порядок $k_d \approx 10^9 \text{ с}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Полученное значение по порядку величины совпадает с другими экспериментальными данными [145] и соответствует константе диффузии

кислорода в ПВБ $D \approx 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ согласно справочным значениям [93]. В результате переноса электронной энергии с триплетного сенсibilизатора образуются молекулы синглетного кислорода в $^1\Sigma_g^+$ с последующей релаксацией в $^1\Delta_g$ – состояние, которые испускают кванты люминесценции на длине волны $\lambda \approx 1272 \text{ нм}$ (см. рисунок 5.1) с микросекундной кинетикой (рисунок 5.3).

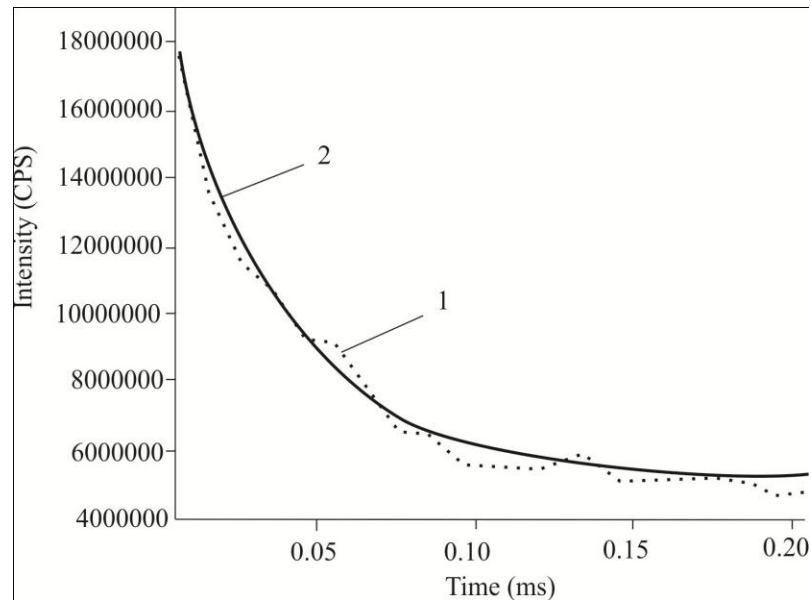


Рисунок 5.3 – Кинетическая кривая свечения люминесценции молекул синглетного кислорода в $^1\Delta_g$ состоянии в пленках поливинилбутираля в единицах счета фотонов: 1 – экспериментальная кривая; 2 – экспоненциальный образ кривой

Образующиеся молекулы синглетного кислорода $^1\Delta_g$, в процессе (1), не излучившие кванты люминесценции, диффундируя к триплетно возбужденным молекулам красителя в объеме полимера образуют столкновительные комплексы $(T \dots ^1\Delta_g)^3$ и по реакции (2) генерируют синглетно возбужденные молекулы Э [71] (синглет-триплетная аннигиляция – STA). При этом константа диффузии молекул синглетного кислорода имеет тот же порядок величины, что и для молекул триплетного кислорода [70]. Столкновительный комплекс с мультиплетностью $(T \dots ^1\Delta_g)^3$ в соответствии с правилом Вигнера распадается на возбужденные триплетные состояния сенсibilизатора и молекулу кислорода $^3\Sigma_g$ в основном состоянии. Этот процесс должен приводить к дополнительному вкладу в интенсивность свечения замедленной флуоресценции (ЗФ) сенсibilизатора (тип

Е у молекул эозина по Паркеру в отсутствие синглет-триплетной аннигиляции) и временному сдвигу в достижении её максимальной интенсивности по причине временной задержки образования столкновительного комплекса. Действительно, экспериментальные осциллограммы высвечивания ЗФ молекул Э, представленные на рисунке 5.4, показывают, что интенсивность ЗФ имеет стадию нарастания свечения τ_{dfl}^{inc} .

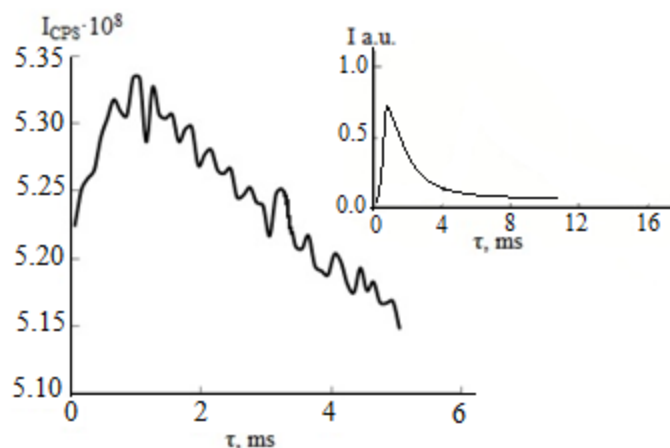


Рисунок 5.4 – Осциллограмма свечения замедленной флуоресценции молекул эозина в пленке ПВБ в результате синглет-триплетной аннигиляции по схеме (5.2) в единицах счета квантов. На вставке – численное моделирование процесса

Следует еще раз отметить, что подобных кинетических процессов свечения замедленной флуоресценции Э не наблюдалось в пленках ПВС, где в объеме полимерной пленки нет молекул кислорода и при этом также отсутствует свечение молекул синглетного кислорода на $\lambda=1272$ нм. Таким образом, полученные осциллограммы свечения замедленной флуоресценции с нарастанием свечения Э в пленках ПВБ обусловлены процессом обратной реакции по схеме изображенной на рисунке 5.2.

Рассмотрим математическое моделирование процессов, изображенных на рисунке 5.2. Моделирование фотофизических процессов, представленной на схеме (см. рисунок 5.2), отличается от работы [145] тем, что в настоящей работе не учитывается диффузия синглетного кислорода из других областей полимера в

данную точку STA и процесс происходит в той же полости полимера, где и были сгенерированы молекулы синглетного кислорода. Это предположение основывается на том, что в исследовании использовались низкие интенсивности возбуждающего света с высокочувствительной системой регистрации (метод счета фотонов) и осциллограммы свечения люминесценции синглетного кислорода не имеют стадии нарастания свечения, обусловленной диффузионной кинетикой. Поэтому можно полагать, что концентрация синглетного кислорода была очень низкой.

Формально-кинетические уравнения процессов представлены формулами (5.4):

$$\begin{cases} \frac{dT_1}{dt} = -k_T \cdot T_1 - k_q^T \cdot T_1 \cdot {}^3\Sigma_g^- - k_{STA} \cdot T_1 \cdot {}^1\Delta_g \\ \frac{d{}^1\Delta_g}{dt} = k_q^T \cdot T_1 \cdot {}^3\Sigma_g^- - k_{lum} \cdot {}^1\Delta_g - k_{STA} \cdot T_1 \cdot {}^1\Delta_g \end{cases}, \quad (5.4)$$

где $k_T = k_e + k_{phos} + k_{nr}$; S_1 , T_1 , ${}^3\Sigma_g^-$ и ${}^1\Delta_g$ – концентрации молекул в соответствующем состоянии. Значение константы $k_{ST} = 3,89 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ рассчитано из данных по стационарному возбуждению флуоресценции. Для численного моделирования все входящие в выражение константы были определены экспериментально: $k_{fl} = 0,36 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$; $k_T = 1,22 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$. Константа тушения кислородом $k_q^T \approx 1 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ и определяет константу скорости образования синглетного кислорода [72, 83] (см. ниже). Константы k_{STA} определены из системы (5.4) при стационарном возбуждении. Все полученные данные занесены в таблицу 5.1.

Получены следующие решения для (5.4):

$$\begin{aligned} T(t) &= T_0 \cdot \exp(-(k_T + k_q^T \cdot {}^3\Sigma_g^-)t) \\ {}^1\Delta_g &= \frac{k_q^T \cdot {}^3\Sigma_g^- [T_0]}{k_T + k_q^T \cdot {}^3\Sigma_g^- - k_{lum}} \exp(-k_{lum}t) [1 - \exp(-(k_T + k_q^T \cdot {}^3\Sigma_g^- - k_{lum})t)] \end{aligned}, \quad (5.5)$$

Найденные значения $T(t)$ и ${}^1\Delta_g(t)$ позволяют теоретически оценить ход изменения интенсивности замедленной флуоресценции в результате STA:

$$I_{dfl}(t) \approx \rho_{STA} \cdot k_{STA} \cdot \varphi \cdot T(t) \cdot {}^1\Delta_g(t), \quad (5.6)$$

где ρ_{STA} – вероятность образования синглетной возбужденной молекулы из комплекса столкновения, примерно равная $\rho_{STA} \approx 1$ [143]. При исследовании на экстремум формулы (5.5) получилось хорошее совпадение времени нарастания свечения STA: $\tau_{dfl}^{inc} = 1,25$ мс с теоретическим значением $\tau_{dfl}^{inc} = 0,85$ мс (вставка на рисунке 5.4). Все входящие в выражения константы скорости дезактивации определены путем прямых кинетических измерений при импульсном возбуждении NanoLed $\lambda = 508$ нм. Таким образом, моделирование процессов тушения триплетных состояний Э и синглетных состояний кислорода показало хорошее совпадение с теорией и литературными данными.

Раздел 5.2 Влияние абляционных наночастиц золота на константу скорости дезактивации синглетного кислорода в пленках эозина. Исследование механизмов влияния поверхностных плазмонов на контактный комплекс

Представляло интерес установить механизм влияния плазмонов, генерируемых в абляционных наночастицах (НЧ) золота, на процессы переноса энергии электронного возбуждения между молекулой сенсibilизатора и молекулой кислорода, оценить квантовый выход люминесценции синглетного кислорода и механизм влияния наночастиц металла на люминесценцию и время жизни синглетного кислорода в тонких пленках поливинилбутираля (ПВБ).

Рассмотрим влияния НЧ золота на фотофизические процессы, изображенные на рисунке 5.2. Возбуждение пленок ПВБ с Э в присутствии НЧ золота осуществлялось длиной волны $\lambda = 560$ нм и импульсным пикосекундным возбуждением NanoLed $\lambda = 508$ нм в результате чего происходило прямое резонансное возбуждение поверхностных плазмонов наночастиц золота (см. рисунок 5.1). Были определены все константы затухания свечений: люминесценции, фосфоресценции, ЗФ сенсibilизатора в результате STA,

люминесценции синглетного кислорода, а также константы скорости тушения триплетных состояний молекул Э триплетным кислородом с генерацией синглетного кислорода $^1\Delta_g$. Проанализируем изменение констант скоростей фотопроцессов в присутствии АНЧ золота по данным таблицы 5.1.

Т а б л и ц а 5.1 – Характеристики спектрально-кинетических процессов в контактных комплексах молекул эозина с кислородом в присутствии наночастиц золота и без них.

Состав пленок ПВБ	τ_{fl} , ns	I_{Phos} , CPS	I_{dfl} , CPS	τ_{Ph} , ms	τ_{dfl} , ms	$I_{1\Delta_g}$, мкВ	τ_{Δ} , μs	k_q^{lum} (Au), $c^{-1}\cdot M^{-1}$	k_{STA} , $c^{-1}\cdot M^{-1}$	k_{STA}^{Au} , $c^{-1}\cdot M^{-1}$
Эозин	2,72	$4,9\cdot 10^6$	$3,7\cdot 10^8$	0,83	0,83	2580	37,51	-	$1,75\cdot 10^9$	-
Э + Au _{min}	2,75	$3,9\cdot 10^6$	$3,8\cdot 10^8$	0,92	0,79	2872	25,59	-	-	-
Э+Au _{max}	2,95	$3,4\cdot 10^6$	$4,8\cdot 10^8$	0,99	0,65	-	16,55	$8\cdot 10^{13}$	-	$2,2\cdot 10^9$

Примечание – Au_{min} есть минимальная концентрация НЧ золота равная $C_{Au}=0,25\cdot 10^{-9}$ М; Au_{max} – максимальная концентрация золота равная $C_{Au}=0,5\cdot 10^{-9}$ М)

Установлено, что совместное резонансное фотовозбуждение флуоресценции молекул Э с НЧ золота в ПВБ ($\lambda=560$ нм) приводит к незначительным изменениям интенсивности флуоресценции с увеличением содержания НЧ золота, однако время жизни флуоресценции увеличивается примерно на 8-10 % (столбец 2 таблицы 5.1). Аналогичные изменения наблюдались нами в работе [44] по влиянию плазмонной энергии наночастиц серебра на кинетику дезактивации синглетных состояний молекул Э в пленках ПВС и обусловлены они изменением расстояния между наночастицами серебра

и молекулами Э. Совершенно по-иному происходит дезактивация триплетных состояний Э в присутствии НЧ золота.

Из таблицы 5.1 видно, что имеются расхождения в изменениях интенсивности фосфоресценции I_{Phos} и замедленной флуоресценции I_{df} молекул Э (столбцы 3, 4 таблицы 5.1) при добавлении НЧ золота в ПВБ. Так, интенсивность I_{Phos} уменьшается с увеличением содержания наночастиц золота, а интенсивность I_{df} возрастает. Наоборот, время затухания фосфоресценции τ_{Phos} и время затухания замедленной флуоресценции τ_{df} молекул Э в присутствии наночастиц золота увеличивается и уменьшается, соответственно (см. столбцы 5 и 6 таблицы 5.1). Следует отметить, что время затухания ЗФ молекул Э измерялось на склоне кривой затухания свечения и при вакууммировании образцов с красителем в пленке ПВБ до давления $P \approx 1 \cdot 10^{-5}$ тор, осциллограмма ЗФ красителя трансформировалась в чисто затухающую осциллограмму, а времена затухания фосфоресценции и ЗФ молекул Э были одинаковыми, что соответствует замедленной флуоресценции типа Е по-Паркеру. Было установлено, что увеличение времени затухания фосфоресценции молекул Э в кислородонасыщенных пленках ПВБ происходит только в пределах исследованных концентраций НЧ золота, а при более высоких концентрациях наблюдается металлическое тушение синглетных и триплетных состояний Э точно также, как и в полимерных пленках ПВС [44].

Интенсивность свечения и время жизни ЗФ триплетных молекул Э связаны с обменными процессами взаимодействия с синглетным кислородом ${}^1\Delta_g$. Действительно, с повышением концентрации НЧ золота при постоянной энергии резонансного фотовозбуждения поверхностных плазмонов НЧ золота ($\lambda = 560$ нм), происходит уменьшение интенсивности фосфоресценции триплетных молекул Э (столбец 3 таблицы 5.1) в результате переноса энергии на синглетный кислород ${}^1\Sigma_g^+ \rightsquigarrow {}^1\Delta_g$ (см. рисунок 5.2). При этом интенсивность люминесценции I_{lum} синглетного кислорода ${}^1\Delta_g$, измеренная в единицах напряжения (мкВ) на

фотодиоде, возрастает примерно на 11% (столбец 7 таблицы 5.1), а интенсивность I_{phos} при этом уменьшается примерно на 16% (столбец 3 таблицы 5.1).

Представляло интерес измерить квантовый выход люминесценции синглетного кислорода φ_{Δ} в отсутствие и в присутствии наночастиц золота. На установке Fluorog-3 при помощи интегрирующей сферы был измерен квантовый выход флуоресценции φ_{fl} молекул Э ($C = 4,3 \cdot 10^{-4}$ М) с НЧ золота ($C_{Au} = 0,25 \cdot 10^{-9}$ М) в ПВБ, который равен $\varphi_{fl} = 0,60 \pm 0,01$. В результате измерения интенсивности флуоресценции молекул Э (I_{fl}) и интенсивности люминесценции синглетного кислорода (I_{lum}) в ПВБ на одном и том же детекторе, с учетом спектральной чувствительности детектора, был оценен квантовый выход люминесценции синглетного кислорода в присутствии НЧ золота, который равен $\varphi_{\Delta}^{Au} = 3,5 \cdot 10^{-4}$. Значение квантового выхода люминесценции можно также оценить теоретически по формуле [70]:

$$\varphi_{\Delta} = k_{\Delta} \cdot \tau_{\Delta}, \quad (5.7)$$

где k_{Δ} – радиационная константа времени жизни синглетного кислорода ${}^1\Delta_g$, которая по данным работы [70] может быть принята $k_{\Delta} \approx 0,65 \text{ с}^{-1}$; τ_{Δ} – экспериментальное время жизни синглетного кислорода в полимерной матрице, в нашем случае в присутствии наночастиц золота $\tau_{\Delta} = 25,59$ мкс (см. таблицу 5.1). Тогда по формуле (5.6) значение квантового выхода свечения синглетного кислорода будет равно $\varphi_{\Delta}^{Au} \text{ (теор)} = 1,6 \cdot 10^{-5}$, которое отличается от экспериментального значения более чем на порядок. Более важным, на наш взгляд, является результат по тушению люминесценции синглетного кислорода металлическими НЧ золота. Вычисления константы тушения $k_q^{lum}(Au)$ были проведены по формуле:

$$k_q^{lum}(Au) = (k_{Au}^{lum} - k_0^{lum}) / [Au], \quad (5.8)$$

где k_{Au}^{lum} и k_0^{lum} константы затухания люминесценции синглетного кислорода в присутствии наночастиц золота и в их отсутствие; $[Au]$ – концентрация НЧ золота в ПВБ ($C_{Au} = 0,5 \cdot 10^{-9}$ М). Вычисленная константа тушения равна $k_q^{lum}(Au) \approx 8 \cdot 10^{13}$

$\text{с}^{-1} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ внесена в таблицу 5.1. Константа скорости металлического тушения возбужденного синглетного кислорода в $^1\Delta_g$ – состоянии значительно превосходит диффузионную константу кислорода в полимерной матрице, что, по-видимому, обусловлено обменными процессами в комплексе с переносом заряда с металлическими наночастицами золота.

Уменьшение времени жизни синглетного кислорода $^1\Delta_g$ с увеличением содержания НЧ золота в ПБВ приводит также к изменениям в интенсивности замедленной флуоресценции Э в результате СТА: уменьшается время нарастания свечения $\tau_{\text{dff}}^{\text{inc}}$ с 1,25 до 0,85 мс и увеличивается ее интенсивность. Поскольку эти процессы происходят под влиянием электромагнитных полей поверхностных плазмонов НЧ золота, можно количественно оценить их влияние на константу переноса k_{STA} , как константу скорости процесса: $\text{T} + ^1\Delta_g \rightarrow k_{\text{STA}} \rightarrow (\text{T} \dots ^1\Delta_g)^3 \rightarrow \text{S}_1 + ^3\Sigma_g$. Константы процесса синглет-триплетной аннигиляции молекул синглетного кислорода и триплетных молекул сенсibilизатора в присутствии в ПБВ НЧ золота ($k_{\text{STA}}^{\text{Au}}$) и без них (k_{STA}) оценивались в условиях стационарного фотовозбуждения системы и внесены в таблицу 5.1. Из сравнения полученных констант видно, что в присутствии НЧ золота константа синглет-триплетной аннигиляции возрастает, причем имеет один порядок с константами скорости диффузии кислорода в ПБВ.

При резонансном возбуждении поверхностных плазмонов наночастиц золота в полосе поглощения сенсibilизатора синглетного кислорода - молекул эозина получено усиление интенсивности и увеличение времени жизни замедленной флуоресценции красителя с одновременным тушением люминесценции синглетного кислорода.

Раздел 5.3 Анализ электронных механизмов синглет-триплетной аннигиляции кислорода и озона с участием плазмонной энергии

Сначала необходимо проанализировать межмолекулярное взаимодействие красителя с кислородом. Рассмотрим волновые функции «чистых» конфигураций, которые определяют объединенное состояний двух молекул (O_2 и озон) в основных электронных состояниях ${}^3\Sigma_g^-$ и S_0 , соответственно, без учета какого либо конфигурационного взаимодействия (КВ) за счет межмолекулярных сил:

$${}^3\psi_{0,0} = {}^3({}^3\Sigma_g^- S_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{\pi}x\bar{y}| + |\pi\bar{\pi}x\bar{y}|), \quad (5.9)$$

здесь x, y означают две вырожденные молекулярные орбитали (МО) $\pi_{g,x}, \pi_{g,y}$ молекулы кислорода, занятые двумя неспаренными электронами; π означает верхнюю занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) озона. Черточка сверху означает МО со спином β , символ без черточки – МО с α -спином. В формуле (5.9) учтена только одна магнитная компонента триплета с $M_s=0$; две другие компоненты с $M_s=\pm 1$ имеют вид:

$${}^3\psi_{0,1} = {}^3({}^3\Sigma_g^- S_0 : M_s = 1) = |\pi\bar{\pi}x\bar{y}|; \quad {}^3\psi_{0,-1} = {}^3({}^3\Sigma_g^- S_0 : M_s = -1) = |\pi\bar{\pi}x\bar{y}| \quad (5.9a)$$

В этих формулах принято стандартное обозначение детерминантной многоэлектронной волновой функции:

$$|\pi\bar{\pi}x\bar{y}| = \det\|\pi(1)\alpha(1)\pi(2)\beta(2)x(3)\alpha(3)y(4)\beta(4)\| \quad (5.10)$$

Здесь приведена только главная диагональ детерминанта, а цифра (4), например, означает пространственные или спиновые координаты 4-го электрона. Все остальные электроны внутренних оболочек молекул опущены для упрощения, так как они не дают больших вкладов и не влияют на деформацию возбужденных состояний при межмолекулярном взаимодействии. В этом приближении

синглетное дважды вырожденное ${}^1\Delta_g$ состояние молекулы кислорода в контакте с эозином (без учета возмущений) можно представить в виде:

$${}^1\psi_1 = {}^1({}^1\Delta_g S_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{\pi}x\bar{x}| - |\pi\bar{\pi}y\bar{y}|) \quad (5.11)$$

$${}^1\psi_2 = {}^1({}^1\Delta_g S_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{\pi}x\bar{y}| - |\pi\bar{\pi}x\bar{y}|) \quad (5.12)$$

Еще одно синглетное состояние ${}^1\psi_3 = {}^1({}^1\Sigma_g^+ S_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{\pi}x\bar{x}| + |\pi\bar{\pi}y\bar{y}|)$ не представляет интереса для дальнейшего анализа. Возбужденное триплетное состояние молекулы эозина можно представить как π - π^* переход с ВЗМО на низшую вакантную МО π^* . Комбинации этого триплета с различными состояниями молекулы кислорода представим соотношениями:

$${}^3\psi_{1,1} = {}^3({}^3\Sigma_g^- T_1 : M_S = 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{x}y\pi^*| + |\pi\bar{x}y\pi^*|) \quad (5.13)$$

$${}^3\psi_{2,1} = {}^3({}^1\Delta_g T_1 : M_S = 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{x}\bar{x}\pi^*| - |\pi\bar{y}\bar{y}\pi^*|) \quad (5.14)$$

$${}^3\psi_{3,1} = {}^3({}^1\Delta_g' T_1 : M_S = 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{x}y\pi^*| - |\pi\bar{x}y\pi^*|) \quad (5.15)$$

$${}^3\psi_{4,1} = {}^3({}^1\Sigma_g^+ T_1 : M_S = 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{x}\bar{x}\pi^*| + |\pi\bar{y}\bar{y}\pi^*|) \quad (5.16)$$

Двухтриплетное состояние (5.13) может быть не только триплетом, но и формировать также синглет и квинтет. Ниже даны компоненты всех мультиплетов при $M_S = 0$:

$${}^1\psi_4 = {}^1({}^3\Sigma_g^- T_1 : M_S = 0) = \frac{1}{\sqrt{3}} (|\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*| + |\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*|) - \frac{1}{\sqrt{12}} (|\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*| + |\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*| + |\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*| + |\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*|) \quad (5.17)$$

$${}^3\psi_{1,0} = {}^3({}^3\Sigma_g^- T_1 : M_S = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*| - |\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*|) \quad (5.18)$$

$${}^5\psi_{1,0} = {}^5({}^3\Sigma_g^- T_1 : M_S = 0) = \frac{1}{\sqrt{6}} (|\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*| + |\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*|) + |\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*| + |\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*| + |\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*| + |\pi\bar{x}y\bar{\pi}^*| \quad (5.19)$$

Именно эти состояния участвуют в формировании замедленной флуоресценции эозина за счет столкновения триплет-возбужденного красителя с кислородом

(процесс с константой скорости k_e представлен на рисунке 5.2). Для дутриплетного синглета (5.17) процесс разрешен по спину, хотя запрещен орбитальными правилами отбора. Последний запрет снимается за счет межмолекулярного взаимодействия: конфигурационное взаимодействие смешивает состояния за счет примесей переноса заряда и за счет обменных сил [75, 146].

Квинтетное состояние (5.19) может участвовать в формировании замедленной флуоресценции эозина под влиянием спин-спинового взаимодействия, а также под действием внешнего магнитного поля; оба этих слабых возмущения могут вызывать смешивание квазивырожденных состояний (5.17) и (5.19). Заметим, что кластеры золота могут создавать локальные магнитные поля при сближении с эозином и влиять на скорость процесса.

Влияние наночастиц золота на обмен энергией между T_1 состоянием красителя и O_2 рассмотрим с учетом соображений, высказанных ранее [131,147,148]. Здесь уместно начать с процесса роста НЧ из водного раствора цитрата натрия с солями благородного металла. Восстановление ионов золота и рост зародыша НЧ происходят одновременно со связыванием ионов с цитратом [147,148]. Заметим, что вначале все компоненты раствора имеют структуру замкнутых электронных оболочек и нулевой спин, т. е. все находятся в синглетном основном состоянии. В конце процесса, когда формируется наночастица золота, окруженная органической оболочкой, понятие полного спина электронного газа НЧ уже теряет смысл. На примере взаимодействия ионов Ag^+ с ализарином, было показано [148] путем расчетов по теории функционала плотности (ТФП), что по мере присоединения первых трех ионов серебра синглетное состояние системы сменяется триплетным основным состоянием. При дальнейшем росте зародыша НЧ возникает квинтетное спиновое состояние и все мультиплеты становятся квазивырожденными. Конечная НЧ размером 30 нм включает несколько сотен атомов серебра и мало отличается от металла. Состояние её электронного газа

характеризуется полным вырождением всех возможных мультиплетов и их «смешиванием».

Все квазивырожденные состояния (5.13), (5.17)-(5.19) имеют разную спиновую структуру, однако они могут смешиваться за счет обменного взаимодействия с плазмонными состояниями НЧ. Важную роль при этом играют примеси состояний с переносом заряда (СПЗ) по тем же причинам, которые были отмечены при анализе электронных механизмов триплет-триплетной аннигиляции [75]. Заметим, что состояния (14)-(16) гораздо сильнее подвержены смешиванию с СПЗ, чем состояние (5.13), и все они, в свою очередь, более активны, чем состояние (5.9). Это следует из расчетов КВ в модельных комплексах O_2 с ненасыщенными молекулами [146,149]. Запишем собственные волновые функции оператора Гамильтона при учете межмолекулярного взаимодействия (ϕ_n) по теории возмущений в виде поправок к волновым функциям (5.9)-(5.19). Состояния ${}^1\Delta_g$ (5.11) и (5.12) получают разные примеси СПЗ:

$${}^1\phi_1 = \alpha {}^1\psi_1 + \beta {}^1\psi_{CTy} \quad {}^1\phi_2 = \mu {}^1\psi_2 + \nu {}^1\psi_{CTx}, \quad (5.20)$$

где ${}^1\psi_{CTy} = (1/\sqrt{2})(|\bar{\pi}\bar{x}\bar{y}y\rangle - |\bar{\pi}\bar{x}\bar{y}y\rangle)$ и ${}^1\psi_{CTx} = (1/\sqrt{2})(|\bar{\pi}\bar{x}\bar{x}\bar{y}\rangle - |\bar{\pi}\bar{x}\bar{x}\bar{y}\rangle)$. Здесь коэффициенты α и μ близки к единице, а малые поправки равны:

$$\beta = \langle {}^1\psi_{CTy} | V | {}^1\psi_1 \rangle / ({}^1E_\Delta - {}^1E_{CTy}); \quad \nu = \langle {}^1\psi_{CTx} | V | {}^1\psi_2 \rangle / ({}^1E_\Delta - {}^1E_{CTx}) \quad (5.21)$$

Здесь учтено, что вырожденные состояния (5.11) и (5.12) имеют разную орбитальную природу и симметрию в комплексе столкновения O_2 с эозином. То же самое относится и к деформации волновых функций (5.14) и (5.15), вызванной межмолекулярным взаимодействием. Соответствующие волновые функции ϕ_n приводить не будем, так как их смысл очевиден, а коэффициенты примесей СПЗ в них значительно больше, чем в (5.20). Заметим только, что орбитальная симметрия и природа состояний (5.13) и (5.15) похожа, однако коэффициент примеси СПЗ у состояния (5.15) [аналог β в формулах (5.20)-(5.21)] выше, чем у состояния (5.13) за счет меньшей разности энергий в знаменателе. Это приводит к

появлению спин-орбитального взаимодействия между состояниями (5.14) и (5.13), поскольку примеси СПЗ у них имеют разную орбитальную природу. Нетрудно видеть, что СОВ между примесями СПЗ включает большой вклад от молекулы кислорода, связанный с изменением орбитального углового момента при $\pi_{g,x} \Rightarrow \pi_{g,y}$ вращении. Хотя СОВ между триплетными состояниями (5.13) и (5.15) не играет столь большой роли как обменное взаимодействие (которое мы здесь в явном виде не учитываем), оно все же является дополнительным фактором, влияющим на изменения соответствующих констант скоростей. Все вышесказанное легко приложить к анализу СОВ между триплетным состоянием (5.13) и синглетным состоянием (5.11) с учетом примесей СПЗ. Волновая функция (5.11) за счет возмущения межмолекулярным взаимодействием (5.21) деформируется и приобретает примесь ${}^1\psi_{CTy}$ (5.20), а волновые функции триплета (5.13) и (5.18) приобретают примеси СПЗ типа ${}^3\psi_{CTx} = |\pi\bar{x}\bar{y}|$. За счет сильного СОВ между этими примесями СПЗ возникает спин-орбитальная связь состояний (5.11), (5.20) и состояний триплета (5.13), (5.18) при учете межмолекулярного взаимодействия. Именно это обстоятельство и обеспечивает высокую константу скорости тушения триплета T_1 с образованием синглетного кислорода. Аналогичные электронные факторы влияют на константу скорости k_{STA} , хотя и в меньшей степени, поскольку здесь речь идет о триплет-триплетном переходе, где главную роль играют обменные взаимодействия.

Влияние НЧ золота на эволюцию состояний пары O_2 – озон можно также частично свести к изменению роли СОВ. Здесь более важную роль, по-видимому, играет суперобмен посредством спиртовой оболочки [149,150]. Но ввиду большой константы СОВ для атома золота эффекты переноса заряда также будут влиять на плазмонный перенос энергии. При этом можно ожидать и отрицательный эффект внешнего тяжелого атома, когда изменение орбитального углового момента за счет примесей СПЗ с участием кислорода и НЧ золота имеют противоположные направления.

Мы полагаем, что необходимо продолжить экспериментальное рассмотрение комбинированного влияния плазмонного процесса усиления при передаче плазмонной энергии и влияние спин-орбитального возмущения на обменные процессы в контактных комплексах кислорода и наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально исследован плазмонный резонанс в электрохимически осажденных нанопористых серебряных поверхностях с молекулами родамина 6Ж в пленках поливинилового спирта. Показано, что эффективность плазмонного резонанса зависит от степени шероховатости пористости серебряной поверхности, значительно ослабевает в спектрах гигантского комбинационного рассеяния с увеличением толщины полимерной пленки с красителем до ≤ 5 мкм, зависит от времени жизни молекул красителей и угла падения s- и p-поляризованного света.
2. Проанализированы спектрально-кинетические особенности и эффективность резонансного плазмонного усиления флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей, адсорбированных на наночастицах серебра и золота, в полимерных пленках ПВС. Обнаружена концентрационная зависимость эффекта плазмонного усиления с экстремальными значениями спектрально-кинетических величин, установлена особенность реакции динамического взаимодействия наночастиц серебра с цитрат-ионами и катионами молекул Р6Ж.
3. Исследовано влияние плазмонных свойств наночастиц серебра различных размеров в пленках поливинилового спирта на спектрально-временную динамику и константы скорости синглет-синглетного переноса энергии в донорно-акцепторной паре красителей – эозин-метиленовый голубой – при изменении спектральной электронной поляризации наночастиц серебра и поляризации флуоресценции молекул красителей.

4. Разработана и апробирована математическая модель диполь-дипольного синглет-триплет-триплетного и обменно-резонансного синглет-триплетного переноса электронной энергии между молекулами родамина 6Ж и акрифлавина в полимерных пленках поливинилового спирта, при учете резонансного плазмонного возбуждения наночастиц серебра.
5. Обнаружено влияние поверхностных плазмонов, генерированных наночастицами золота, которые синтезировали при фемтосекундной абляции, на эффективность синглет-триплетного переноса энергии в паре молекул родамин 6Ж – акрифлавин в ПВС при спектральной поляризуемости наночастиц; определены константы синглет-триплетного переноса, константы скорости переноса энергии от наночастиц золота к молекулам красителя, квантовые выходы флуоресценции.
6. Проведено моделирование спектрально-кинетических интеркомбинационных переходов в системе молекул родамин 6Ж-акрифлавин в присутствии внешних тяжелых атомов йода в ПВС при комнатной температуре и определены константы синглет-триплетного перехода между возбужденными состояниями молекул красителей.
7. Построены спектрально-кинетические модели обмена плазмонной энергией между наночастицами золота в контактных комплексах молекул синглетного кислорода и триплетных молекул эозина в пленках кислородопроницаемого поливинилбутираля (ПВБ). Впервые измерены квантовые выходы люминесценции синглетного кислорода в ПВБ с сенсibilизатором и золотыми наночастицами и константы скорости переноса энергии в изучаемой системе.
8. Проведен квантово-механический анализ электронных механизмов синглет-триплетной аннигиляции комплексов молекул кислорода и эозина с участием плазмонной энергии в полимерных матрицах. Показано, что влияние наночастиц золота на эволюцию спиновых состояний пары синглетный кислород – триплетные молекулы можно частично свести к изменению роли спин-орбитального возмущения в паре.

В заключении хочется выразить огромную благодарность моему научному руководителю-доктору физико-математических наук профессору Брюханову Валерию Вениаминовичу за то, что поверил в меня, за то, что постоянно вселял в меня вдохновение и уверенность в будущем результате и за тот колоссальный объем знаний, который он мне передал.

Огромное спасибо Слежкину Василию Анатольевичу – кандидату химических наук, за помощь в приготовлении образцов, за активное участие в обсуждении полученных результатов и за постоянную поддержку.

Выражаю отдельную благодарность Самусеву Илье Геннадьевичу и Мыслицкой Наталье Александровне - кандидатам физико-математических наук, за помощь в проведении математических расчетов а также всему коллективу НОЦ «Лазерные нанотехнологии и информационная биофизика».

Отдельное спасибо хочется сказать моей семье, особенно моей маме – Цибульниковой Галине Николаевне, за поддержку и понимание на протяжении всех лет работы над диссертацией и за её огромное терпение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maxwell Garnett J. C. Colours in metal glasses and in metallic films/ J. C. Maxwell Garnett // *Philos. Trans. R. Soc.* – 1904. – V. 203. – P. 385–420.
2. Pines D. Collective energy losses in solids / D. Pines // *Rev. Mod. Phys.* – 1956. – V. 28. – P. 184 – 198.
3. Ritchie R. H. Plasma losses by fast electrons in thin films / Ritchie R.H. // *Phys. Rev.* – 1947. – V. 106. – P. 874.
4. Дударь С. С, Сенсбилизация флуоресценции молекул красителей в наночастицах из комплексов металлов / С. С. Дударь, Е. Б. Свешникова, В. Л. Ермолаев // *Оптика и спектроскопия.* – 2010. – Т. 109. – №. 4. – С. 605 – 617.
5. Espinoza-Castaneda M. Casein modified gold nanoparticles for future theranostic application / M. Espinoza-Castaneda, A. de la Escosura-Muñiz, G. González-Ortiz, S. M. Martín-Orúe, J. Francisco Pérez, A. Merkoci. // *Biosensors and Bioelectronics.* – 2013. – V. 40. – P. 271 – 276.
6. Мотевич И. Г. Применение в гистологии плазмонных пленок серебра для увеличения контрастности / И. Г. Мотевич, Н. Д. Стрекаль, А. В. Шульга, В. А. и др. // *Журнал прикладной спектроскопии.* – Т. 79. – №. 4. – С. 646 – 650.
7. Симакин А. В. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях / А. В. Симакин, В. В. Воронов, Г. А. Шафеев // *Тр. инст-та общей физики им. А.М. Прохорова.* – 2004. – Т. 60. – С. 83 – 107.
8. Potagatlapalli G. K. Effect of oblique incidence on silver nanomaterials fabricated in water via ultrafast laser ablation for photonics and explosives detection / G. K. Potagatlapalli, S. Namad, Md. A. Mahiddon, S. V. Rao // *Applied Surface Science.* – 2014. – V. 303. – P. 217 – 23.
9. Бураков В. С. Синтез наночастиц методом импульсного электрического разряда в жидкости / В. С. Бураков, Н. А. Савастенко, Н. В. Тарасенко, Е. А. Невар // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2007. – Т. 75. – №.1. – С.111 – 120.
10. Хлебцов, Б. Н. Плазмонно-резонансные наночастицы для биомедицинских приложений: автореф. дис. ... доктора физ.-мат. наук: 03.01.02 / Хлебцов Борис Николаевич. – Саратов, 2010. – 48 с.

11. Леонов Н. Б. Спектральные проявления плазменных колебаний, квазирезонансных собственным частотам индивидуальных наночастиц в островковой пленке серебра / Н. Б. Леонов, С. Г. Пржибельский // *Оптика и спектроскопия*. – 2010. – Т. 108. – №. 1. – С. 56 – 63.
12. Слежкин В.А. Плазмонный резонанс в сплошных серебряных электрохимических и химических пленках и его проявление в спектрах флуоресценции молекул родамина 6Ж в тонких пленках поливинилового спирта / В. А., Слежкин, Р. В. Горлов // *Известия КГТУ*. – 2011. – № 20. – С. 115–122.
13. Климов, В. В. Наноплазмоника / Климов В. В. – М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
14. Минаев Б. Ф. Моделирование структуры и спектральных свойств черного красителя-сенситизатора для нанокристаллических TiO_2 солнечных батарей / Б. Ф. Минаев, Е. В. Хоменко, Л. Б. Ящук // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2009. – Т. 76. – №. 6. – С. 817 – 822.
15. Болдов И. А. Оптоволоконный химической сенсор на соединении аминного типа / И. А. Болдов, А. С. Кучьянов, А. И. Плеханов и др. // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т.53. – №. 6. – С. 1088 – 1090.
16. Вартанян Т. А. Оптические проявления самодиффузии атомов по поверхности наночастиц серебра / Т. А. Вартанян, Н. Б. Леонов, С. Г. Пржибельский, В. В. Хромов // *Оптика и спектроскопия*. – 2009. – Т. 106. – №. 5. – С. 776 – 779.
17. Карпов С. В. Эволюция спектров экстинкции плазмонно-резонансных нанокolloидов в процессе их кристаллизации / С. В. Карпов, И. Л. Исаев, В. С. Герасимов, А. С. Грачев // *Оптика и спектроскопия*. – 2010. – Т. 109. – №. 3. – С. 424 – 433.
18. Лысенко С. В. Рассеяние поверхностных плазмонов и объемных волн тонкими пленками золота / С. В. Лысенко, Б. А. Снопко, В. А. Стерлигов // *Оптика и спектроскопия*. – 2010. – Т. 108. – №. 4. – С. 618 – 628.
19. Яржемский В. Г. Электронное строение наночастиц золота / В. Г. Яржемский, Э. Н. Муравьев, М. А. Казарян, Ю. А. Дьяков // *Неорганические материалы*. – 2012. – Т. 48. – №. 11. – С. 1205 – 1207.

20. Цивадзе А. Ю. Плазменные свойства сферических наночастиц и пленок серебра / А. Ю. Цивадзе, Г. В. Ионова, В. К. Михалко и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2013. – Т. 49. – №. 2. С. 173.
21. Дементьева О.В. Сравнительное исследование свойств гидрохолой серебра, полученных цитратным и цитрат-сульфатным методами/ О.В. Дементьева, А.В. Мальковский, М.А. Филлипенко, В.М. Рудой // *Коллоидный журнал*. – 2008. – Т. 70. – №5. – С.607–619.
22. Акципетров О.А. Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов / О.А. Акципетров // *Соровский образовательный журнал*. – 2001. – Т.7. – №7. С.109–116.
23. Kik, P.G. Surface plasmon nanophotonics / P.G. Kik, M.L. Brongersma. – Springer, 2007. – p.270.
24. Мельников А.Г. Триплет-триплетный перенос энергии между люминесцентными зондами, связанными с альбуминами/ А.Г. Мельников, А.М. Салецкий, В.И. Кочубей, А.Б. Правдин, И.С. Курчатов, Г.В. Мельников // *Оптика и спектроскопия*. – 2010. – Т.109. – №2. – С.216–221.
25. Власова И.М. Спектрально-люминесцентные характеристики эозина в растворах сывороточного альбумина при его денатурации под воздействием додецилсульфата натрия/ И.М. Власова, А.Ю. Землянский, А.М. Салецкий // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2006. – Т.73. –№5. – С.661–665.
26. Агранович, В.М. Поверхностные поляритоны: электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред/ В.М. Агранович, Д.Л. Миллс. – М.: Наука, 1985. – 525 с.
27. Eric C. Le Ru Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: And Related Plasmonic Effects / C. Le Ru Eric, Pablo G. Etchegoin. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 663 p.
28. Popov O. Surface plasmon excitation of amplified spontaneous emission from laser dye molecules embedded in polymer matrix/ O. Popov, V. Listerman, D. Davidov. // *Appl. Phys.Lett.* – 2009. – V. 95. – P. 191108.

29. Zhang Y. Metal-enhanced eximer (P-type) fluorescence/ Y. Zhang, K. Aslan, J.R. Prevede, A.D. Geddes // *Chem.Phys.Lett.* – 2008. – V.458. – P.147–151.
30. Богатырев В. А. Определение среднего размера и оценка полидисперсности наночастиц золота по спектрам поглощения и рассеяния света/ В. А. Богатырев, Л. А. Дыкман, Б. Н. Хлебцов, Н. Г. Хлебцов // *Оптика и спектроскопия.* – 2004. – Т. 94. – № 1. – С. 139–147.
31. Iosin M. Plasmon enhanced fluorescence of dye molecules/ M. Iosin, P. Baldeck, S. Astilean // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* – 2009. – V.B 267. – P.403–405.
32. Umadevi M. Ground and excited state behavior of 1,4-dimethoxy-3-methylanthracene-9,10-dione in silver nanoparticles: Spectral and computation investigations/ M. Umadevi, S.R. Kavitha, P. Vanelle, O. Khoumeri // *J. Lum.* – 2013. – V.142. – P.1-7.
33. Harimoto N.N. Dye fluorescence enhancement and quenching by gold nanoparticles: Direct near-field microscopic observation of shape dependence/ N.N. Harimoto, K. Imura, H. Okamoto // *Chem.Phys.Lett.* – 2008. – V.467. – P.105–109.
34. Liu F. Metal plasmon europium complex luminescence/ F. Liu, G. Aldea, J. Nunzi // *J.Lum.* – 2010. – V.130. – P.56–59.
35. Zhang D. Plasmon resonance modulated photoluminescence and Raman spectroscopy of diindoperylene organic semiconductor thin film / D. Zhang, A. Horneber, J. Mihaljevic, U. Heinemeyer, K. Brau, F. Schreiber, R. Scholz, A.J. Meixner // *J.Lum.* – 2011. – V.131. – P.502–405.
36. Gagandeep K. Plasmon-enhanced luminescence of Sm complex using silver nanoparticles in Polyvinyl Alcohol/ K. Gagandeep, R.K. Verma, D.K. Rai, S.B. Rai // *J.Lum.* – 2012. – V.132. – P.1683–1687.
37. El-Bashir S.M. Metal-enhanced fluorescence of mixed coumarin dyes by silver and gold nanoparticles: Towards plasmonic thin-film luminescent solar concentrator/ S.M. El-Bashir, F.M. Barakat, M.S. AlSalhi // *J.Lum.* – 2013. – V.143. – P.43–49.
38. Кулакович О.С. Увеличение чувствительности флуоресцентного анализа с использованием островковых пленок серебра на примере альбумина, меченного

- флуоресцеин изотиоционатом/ О.С. Кулакович, Н.Д. Стрекаль, М.В. Артемьев, А.П. Ступак, С.А. Маскевич, С.В. Гапоненко // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2006. – Т.73. – №6. – С.797–801.
39. Цибульникова А.В. Плазмонное усиление флуоресценции эозина в пленках поливинилового спирта с наночастицами золота и серебра / А.В. Цибульникова, В.А. Слежкин, В.В.Брюханов // *Инновации в науке и образовании -2013: X Международная научная конференции (25-27 сент.): труды в 2 ч./КГТУ*. – Калининград, ч. 1. – 2013. – С. 116–119.
40. Лисицына Е.С. Супертушение флуоресценции красителя SYBR Green в комплексе с ДНК под действием наночастиц золота/ Е.С. Лисицына, О.Н. Лыго, Н.А. Дурандин, О.В. Дементьева, В.М. Рудой, В.А. Кузьмин // *Химия высоких энергий*. – 2012. – Т.46. – №6. – С.458–463.
41. Krauter С.М. Plasmons in molecules: Microscopic characterization based on orbital transitions and momentum conservation / С.М. Krauter, J. Schirmer, С.Р. Jacob, М. Pernpointner // *J.Chem.Phys.* – 2014. – V.141. – P.104101.
42. Чмерева Т.М. Влияние проводящего наноцилиндра на резонансный перенос энергии в донорно-акцепторной паре молекул/ Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко // *Оптика и спектроскопия*. – 2011. – Т.110. – №5. – С.819–826.
43. Johnson P.B. Optical Constants of the Noble Metals/ P.B. Johnson, R.W. Christy // *Phys.Rev.* – 1972. – V.6 B. – no.12. – P.4370–4379.
44. Брюханов В.В. Плазмонное усиление и тушение флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей в различных средах/ В.В. Брюханов, Б.Ф. Минаев, А.В. Цибульникова, Н.С. Тихомирова, В.А. Слежкин // *Оптический журнал*. – 2014. – Т. 81. – № 11. – С.7–14.
45. Previte Michael J.R. Surface plasmon coupled phosphorescence (SPCP) / J.R. Previte Michael, K. Aslan, Y. Zhang, C.D. Geddes // *Chem.Phys.Lett.* – 2006. – V.432. – P.610–615.
46. Förster Th. Transfer Mechanism of Electronic Excitation Energy/ Th. Förster // *Radiation Research Supplement*. – 1960. – V.2. – P.326–339.

47. Govorov A.O. Theory of plasmon-enhanced Förster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles/ A.O. Govorov, J. Lee, N.A. Kotov // *Phys. Rev.* – 2007. – V. B. – P.125308.
48. Reil F. Förster-Type Resonant Energy Transfer Influence by Metal Nanoparticles/ F. Reil, U. Hohenester, J.R. Krenn, A. Leitner // *Nano Lett.* – 2008. – V.12. – P. 4128–4133.
49. Кучеренко М.Г. Динамика флуктуаций числа молекул в наноячейка и кинетика реакций в дисперсных средах/ М.Г. Кучеренко // *Вестник ОГУ.* – 2000. – №2. – С. 57–64.
50. Кислов Д.А. Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих тел/ Д.А. Кислов, М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева // *Вестник ОГУ.* – 2011. – №4. – С.128–135.
51. Чмерева, Т.М. Кинетика процессов с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.05/ Чмерева Татьяна Михайловна. – Ульяновск., 2011. – 317 с.
52. Frederichs B. Energy splitting between triplet and singlet exciplex states determined with E-type delayed fluorescence/ B. Frederichs, H. Staerk // *Chem.Phys.Lett.* – 2008. – V.460. – P.116–118.
53. Паркер, С. Фотолюминесценция растворов с применением в фотохимии и аналитической химии / С. Паркер: пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 512 с.
54. Цибульникова А.В. Усиление поверхностными плазмонами наночастиц золота синглет-триплетного переноса энергии между красителями в полимерной пленке/ А.В. Цибульникова, В.В. Брюханов, В.А. Слежкин // *Известия Вузов. Физика.* – 2014. – Т. 57. – № 12. – С.89–96.
55. Song S. Study on interaction between methyl blue and human serum albumin by fluorescence spectrometry/ S. Song, X. Hou, Y. Wu, C. Yang, Y. Inoue, C. Dong // *J.Lum.* – 2009. – V.129. – P.169–175.

56. Li Z. Chemiluminescence resonance energy transfer in the luminol-CdTe quantum dots conjugates/ Z. Li, Y. Wang, G. Zhang, W. Xu, Y. Han // *J.Lum.* –2010. – V.130. – P.995–999.
57. Мельников, А.Г. Перенос энергии электронного возбуждения между люминесцентными зондами в определении структурной перестройки белков: автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук: 01.04.05/ Мельников Андрей Геннадьевич. – Саратов., 2011. – 19 с.
58. Чмерева Т. М. Передача энергии между адсорбатами посредством поверхностных плазмонов/ Т. М. Чмерева, М. Г. Кучеренко // *Изв. вузов. Физика.* – 2011. – №3. – С.36–4.
59. Кучеренко М.Г. Увеличение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи плоской границы твердого тела/ М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева, Д.А. Кислов // *Вестник ОГУ.* – 2011. – №1. – С.170–181.
60. Измоденова, С.В. Кинетика процессов с участием электронно-возбужденных молекул в системах наноструктурированных адсорбентов и кластеров: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05/ Измоденова Светлана Викторовна. – Оренбург., 2014. – 180 с.
61. Измоденова С.В. Ускоренный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами в водных пулах обратных мицелл с инкапсулированными серебряными наночастицами/ С.В. Измоденова, Д.А. Кислов, М.Г. Кучеренко // *Коллоидный журнал.* – 2014. – Т.76. – №6. – С.734–744.
62. Брюханов В.В. Влияние наночастиц серебра на динамику синглет-синглетного переноса энергии люминофоров в тонких пленках поливинилового спирта/ В.В. Брюханов, А.В. Цибульникова, И.Г. Самусев, В.А. Слежкин // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2014. – Т. 81. – №4. – С.516-522.
63. Мак-Глинн, С. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния/ С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. – М.: Мир, 1972. – 448 с.

64. Комник Ю.Ф. Спин-орбитальное взаимодействие в пленках висмута малой толщины/ Ю.Ф. Комник, И.Б. Беркутов, В.В. Андриевский // *Физика низких температур*. – 2005. – Т.31. – №3/4. – С.429–435.
65. Орлова А.О. Перенос энергии в ассоциатах полупроводниковых квантовых точек с молекулами тетрапиридинпорфиразина / А.О. Орлова, В.Г. Маслов, И.Е. Салецкая, А.В. Баранов // *Оптика и спектроскопия*. – 2006. – Т.101. – №4. – С.616–623.
66. Алексеев П.С. Интерфейсный анизотропный вклад в спин-орбитальное взаимодействие в квантовых ямах/ П.С. Алексеев // *Письма ЖЭТФ*. – 2013. – Т.98. – вып.2. – С.92–96.
67. Кислов Д.А. Безызлучательный триплет-синглетный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами красителей вблизи поверхности серебряной пленки/ Д.А. Кислов, М.Г. Кучеренко // *Оптика и спектроскопия*. – 2014. – Т.117. – №5. – С.809–816.
68. Ибраев Н.Х. Роль контактных комплексов при синглет-триплетном переносе энергии / Н.Х. Ибраев, Г.А. Кецле, Л.В. Левшин, Ю.А. Сойников // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1988. – Т.48. – вып. 3. – С.453–458.
69. Минаев Б.Ф. Электронные механизмы активации молекулярного кислорода/ Б.Ф. Минаев // *Успехи химии*. – 2007. – Т.76. - №11. – С.1059–1083.
70. Schweitzer C. Physical Mechanism of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen/ C. Schweitzer, R. Schmidt // *Chem. Rev.* – 2003. – V.103. – P.1685–1757.
71. Kautsky H. Die Aufklärung Der Photolumineszenztilgung fluorescierender Systeme durch Sauerstoff: Die Bildung aktiver, diffusionsfähiger Sauerstoffmolekule durch Sensibilisierung/ H. Kautsky, H. de Bruijn // *Naturwissenschaften* . – 1931. – V. 19. – № 52. – P. 1043.
72. Красновский А.А., Фотосенсибилизированная люминесценция синглетного кислорода в растворе/ А.А. Красновский // *Биофизика*. – 1976. – Т.21. – №4. – С.748–749.

73. Красновский А.А. мл. Первичные механизмы фотоактивации молекулярного кислорода. История Развития и современное состояние исследований/ А.А. Красновский мл. // *Биохимия*. – 2007. – Т.72. – С. 1311–1331.
74. Kearns D.R. Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen/ D.R. Kearns // *J.Chem.Rev.* – 1971. – V.71. – P.395.
75. Минаев Б.Ф. Влияние спин-орбитального взаимодействия на интенсивность магнитных дипольных переходов в молекуле кислорода/ Б.Ф. Минаев // *Известия Вузов. Физика*. – 1978. – №9. – С.115– 120.
76. Lepeshkevich S.V. Photosensitized Singlet Oxygen Luminescence from the Protein Matrix of Zn-Substituted Myoglobin/ S.V. Lepeshkevich, M.V. Parkhats, A.S. Stasheuski, V.V. Britikov, E.S. Jarnikova, S.A. Usanov, B.M. Dzhagarov // *J. Phys. Chem. A*. – 2014. – V. 118. – Iss. 10. – P. 1864–1878.
77. Minaev B.F. Response calculation of electronics and vibrational transitions in molecular oxygen induced by interaction with noble gases/ B.F. Minaev, G.I. Kobzev // *J.Spectrochimica Acta Part A 00*. – 2003. – P.1–24.
78. Багров И.В. Фотоиндуцированное тушение люминесценции синглетного кислорода в растворах фуллеренов/ И.В. Багров, И.М. Белоусова, О.Б. Данилов, В.М. Киселев, Т.Д. Муравьева, Е.Н. Соснов // *Оптика и спектроскопия*. – 2007. – Т.102. – №1. – С.58–65.
79. Афанасьев Д.С. Влияние адсорбции кислорода на поверхностный плазмонный резонанс наночастиц серебра, стабилизированных на оксидных носителях/ Д.С. Афанасьев, В.Ф. Ануфриенко, С.Ф. Рузанкин, Т.В. Ларина, Н.И. Кузнецова // *Доклады академии наук. Физическая химия*. – 2011. – Т.43. – №5. – С.644–646.
80. Решетняк А.В. Роль молекулярного кислорода и его активных форм в генерировании электрохемилюминесценции/ А.В. Решетняк, Е.П. Ковальчук, Е. Блажейовски // *Электрохимия*. – 2011. – Т.47. – №10. – С.1191–1199.
81. Рябчиков Ю.В. Фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода в порошках и водных суспензиях нанокристаллов кремния/ Ю.В. Рябчиков, И.А. Белогорохов, М.Б. Гонгальский, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко // *Физика и техника полупроводников*. – 2011. – Т.45. – вып.8. – С.1090–1094.

82. Mogilevtsev D. Spontaneous Emission of Singlet Oxygen Near Dielectric Nano-objects and Radiative Diagnostics of Bio-Objects/ D. Mogilevtsev, A. Maloshtan, S.V. Lepeshkevich, B.M. Dzhagarov // *J.Fluoresc.* – 2012. – V.22. – P.1415–1419.
83. Джагаров Б.М. Влияние диэлектрических свойств среды на спонтанное излучение молекулярного синглетного кислорода/ Б.М. Джагаров, Е.С. Жарникова, А.С. Сташевский, В.А. Галиевский, М.В. Пархоц // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2012. – Т.79. – №6. – С. 869-874.
84. Багров И.В. Прямое оптическое возбуждение синглетного кислорода в органических растворителях/ И.В. Багров, В.М. Киселев, И.М. Кисляков, Е.Н. Соснов // *Оптика и спектроскопия.* – 2014. – Т.116. – №4. – С.609–618.
85. Mansano F.V. Highly Sensitive Fluorescent Method for the Detection of Cholesterol Aldehydes Formed by Ozone and Singlet Molecular Oxygen/ F.V. Mansano, R.M.A. Kazaoka, G.E. Ronsein, F.M. Prado, T.C. Genaro-Mattos, M. Uemi, P. Di Masclo, S. Miyamoto // *Anal.Chem.* – 2010. – V.82. – P.6775–6781.
86. Мартусевич А.А. Молекулярные и клеточные механизмы действия синглетного кислорода на биосистемы/ А.А. Мартусевич, С.П. Перетягин, А.К. Мартусевич // *Современные технологии в медицине.* – 2012. – № 2. – С.128–134.
87. Кучеренко М.Г. Кинетика фотореакций в регулярной пористой наноструктуре с цилиндрическими ячейками, заполненными активаторсодержащими макромолекулами/ М.Г. Кучеренко, А.П. Русинов, Т.М. Чмерева, А.А. Игнатъев, Д.А. Кислов, Н.Ю. Кручинин // *Оптика и спектроскопия.* – 2009. – Т.107. – №3. – С.505–510.
88. Кучеренко, М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах/ М.Г. Кучеренко. – Оренбург: ОГУ, 1997. – 386 с.
89. Аймуханов А.К. Кинетика фотореакций с участием молекулярного кислорода в пленках Ленгмюра-Блоджетт/ А.К. Аймуханов, Н.Х. Ибраев, М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева // *Оптика и спектроскопия.* – 2013. – Т.114. – №4. – С.621–627.
90. Брюханов В.В. Влияние наночастиц золота на обменные процессы в комплексах столкновения молекул триплетного и синглетного кислорода с возбужденными молекулами эозина/ В.В. Брюханов, Б.Ф. Минаев, А.В.

- Цибулькинова, В.А. Слежкин // *Оптика и спектроскопия*. – 2015. – Т.107. – №1. – С.31–40.
91. Казарян М.А. Возможности лазерных методов исследования динамики микрочастиц в плазме/ М.А. Казарян, Е.А. Морозова, П.С. Пляка // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т.321. – №2. – С.58–61.
92. Кириченко, М.Н. Динамика размеров и концентраций белков и их комплексов в плазме крови *in vitro* по данным светорассеяния: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Кириченко Марина Николаевна. – М., 2015. – 135 с.
93. Рейтлингер, С.А. Проницаемость полимерных материалов/С.А. Рейтлингер. – М.: Химия, 1974. – 272 с.
94. Lakowicz, J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy/ J.R. Lakowicz. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
95. Типлер, П.А. Современная физика / П.А. Типлер, Р.А. Ллуэллин: В 2-х т. Т. 2: пер. с англ. – М.: Мир, 2007. – 416 с.
96. Ford G.W. Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces/ G.W. Ford, W.H. Weber // *Phys.Rep.* – 1984. – V.113. – no.4. – P.195–287.
97. Kennedy B.J. Determination of the Distance Dependence and Experimental Effects for Modified SERS Substrates Based on Self-Assembled Monolayers Formed Using Alkanethiols/ B.J. Kennedy, S. Spaeth, M. Dickey, K.T. Carron // *J. Phys. Chem.* – 1999. – V.103 B. – P.3640–3646.
98. Герман А. Е. Зависимость усиления ГКР и флуоресценции от расстояния между адсорбируемой молекулой и металлической поверхностью/ А. Е. Герман, Г. А. Гачко. // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2001. – V.68. – no.6. – P.757 – 760.
99. Mertens H. Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres: Comparison of extract theory and improved Gersten and Nitzan model/ H. Mertens, A.F. Koendrink, A. Polman // *Phys. Rev.* – 2007. – V.B. –P.115123.
100. Luan L. Highly directional fluorescence emission from dye molecules embedded in a dielectric adjacent to a silver film/ L. Luan, P. R. Sievert, W. Mu, Z. Hong, J. B. Ketterson // *New Journal of Physics*. – 2008. – V.10. – P.0730128

101. Романенко А.А. Плазмонное усиление люминесценции конъюгатов изотиоцианата флуоресценина и иммуноглобулина человека/ А.А. Романенко, С.В. Ващенко, В.В. Станкевич, А.Я. Луневич, Ю.Ф. Глухов, С.В. Гапоненко // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2014. – Т.81. – №.2. – С.228–232.
102. Long S. Preparation of stable core shell dye adsorbent Ag-coated silica nanospheres as a highly active surfaced-enhanced Raman scattering substrate for detection of Rhodamine 6G/ S. Long, L. L. Hao Guo, W. Yang, F. Lu. // *Dyes and Pigments* . – 2012. – V. 95. – P.473 – 477.
103. Емельянов В.И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла / В.И. Емельянов, И.И. Коротеев // *Успехи физических наук*, . – 1981. – Т.135. – №.2. – С.345–361.
104. Zhang Y. Metal-enhanced fluorescence: Surface plasmons can radiate a fluorophores structured emission/ Y. Zhang, K. Aslan, M.J.R. Prevote // *Appl. Phys.Lett.* – 2007. – V.90. – P.053107.
105. Дынич Р.А. Влияние размеров металлических наночастиц на локальное поле вблизи их поверхности/ Р.А. Дынич, А.Н. Понявина // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2008. – Т.75. – №.6. – С.831 – 837.
106. Zayats A. Nano-optics of surface plasmon polaritons/ A. Zayats, I.I. Smolyaninov, A.A. Maradudin // *Phys. Rep.* – 2005. – V.408. – P.131 – 314.
107. Ключник А.В. Плазменная оптика наноструктур/ А.В. Ключник, С.Ю. Курганов, Ю.Е. Лозовик // *Физика твердого тела*. – 2003. – V.45. – no.7. – P.1267 – 1271.
108. Мюррей, Ч.А. Гигантское комбинационное рассеяние/Ч.А Мюррей. – М.: Мир, 1984. – 203 с.
109. Агранович, В.М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах/ В.М. Агранович, М.Д. Галанин. – М.: Наука, 1978. – 384 с.
110. Гигантское комбинационное рассеяние: Пер. с англ. /Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака, — М.: Мир, 1984, — 408 с.,

111. Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен: пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 664 с.
112. Stefan, A. Maier. Plasmonics: Fundamentals and Applications / A. Maier Stefan. – Springer, 2007. – 201 p.
113. Gaponenko, S.V. Introduction to Nanophotonics / S.V. Gaponenko.– Cambridge University Press, 2010. – 716 p.
114. Venkatapathi M. Radiative and non-radiative effects of a substrate on localized plasmon resonance of particles/ M. Venkatapathi, A. K. Tiwari // *J.Appl.Phys.* – 2012. – V.112. – P.32–47.
115. Коганович Э.Б. Поляризационные свойства пористых пленок золота и серебра/ Э.Б. Коганович, С.А. Кравченко, Л.С. Максименко, Э.Г. Манойлов, И.Е. Матяш, О.Н. Мищук, С.П. Руденко, Б. К. Сердега // *Оптика и спектроскопия.* – 2011 – V.110. – no.4. – P.552 – 560.
116. Wiederrecht G.P. Ultrafast hybrid plasmonic/ G.P. Wiederrecht, G.A. Wurtz, A. Bouhelier // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V.461. – P.171–179.
117. Aslan K. Angular-dependent metal-enhanced fluorescence from silver island films/ K. Aslan, S.N. Malyn, C.D. Geddes // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V.453. – P. 222 – 228.
118. Andrew P. Energy transfer across a metal film mediated by surface plasmon polaritons/ P. Andrew, W.L. Barnes // *Science.* – 2004. – V.306. – P.1002 – 1005.
119. Бродский А.М. Влияние микроскопической структуры поверхностей металлов на их оптические свойства/ А.М. Бродский, М.И. Урбах // *УФН.* – 1982. – Т.138. – вып.3. – С.413–453.
120. Бродский А.М. Оптика шероховатых поверхностей металлов/ А.М. Бродский, М.И. Урбах // *ЖЭТФ.* – 1985. – Т.89. – вып.2(8). – С.680–695.
121. Kanwarjeet, K. Optical Biosensing Using Localized Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles / K. Kanwarjeet. – Waterloo, Ontario, Canada, 2011. – 219 p.
122. Баранов А.В. Обнаружение гигантского усиления гиперкомбинационного рассеяния (ГКР) от красителей, адсорбированных на частицах коллоидного

серебра/ А.В. Баранов, Я.С. Бобович // *Письма ЖЭТФ*. – 1982. – Т.36. – вып.8. – С.277–281.

123. Набиев И.Р. Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул/ И.Р. Набиев, Р.Г. Ефремов, Г.Д. Чуманов // *УФН*. – 1988. – Т.154. – вып.3. – С.459–492.

124. Купцов, А.Х. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров/ А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М.: Физматлит, 2001. – 581 с.

125. Chance R.R. Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface/ R.R. Chance, A. Prock, R. Silbey. // *J.Chem.Phys.* – 1974. – V.60. – P.2744–2748

126. Коллинз, У.П. Новые методы иммуноанализа/ У.П. Коллинз. – М.: Мир, 1991. – 280 с.

127. Кучеренко, М. Г. Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов: моногр. / М. Г. Кучеренко, Т. М. Чмерева.- Оренбург: ОГУ, – 2010. – 344 с.

128. Trung D.H. Resonant Energy Exchange between Atoms in Dispersing and Absorbing Surrounding/ D.H. Trung, L. Knoll, W. Dirk-Gunnar // *Phys. Rev.* – 2002. – V. 65 A. – P.1– 8.

129. Jankowski D. Donor-acceptor nonradiative energy transfer mediated by surface plasmons on ultrathin metallic films/ D. Jankowski, P. Bojarski, P. Kwiek, S. Rangelowa-Jankowska // *Chem. Phys.* – 2010. – V.373. – P. 238–242.

130. Bonsak, J. Chemical Synthesis of nanoparticles for Light Trapping Applications in Silicon Solar Cells / J. Bonsak.- Faculty of Mathematics and Natural Sciences University of Oslo. - 2010. – 139 p.

131. Чекман И.С. Синтез новых типов наночастиц серебра и золота с использованием синтетических гуминовых веществ/ И.С. Чекман, Б.Ф. Минаев, Т.Ю. Небесная, В.А. Литвин, Р.Л. Галаган // *Ж. Нац. Академии Мед. Наук України*. – 2012. – Т.18. – № 4. – С.451–460.

132. Sarid, D. Modern Introduction to Surface Plasmons: Theory, Mathematica Modeling and Applications / D. Sarid, W. Challener– New York: Cambridge University Press, 2010. – 371 p.

133. Ермолаев, В.Л. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения/ В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов, Л.: Наука, 1977. – 238 с.
134. Кислов, Д.А. Межмолекулярная трансформация энергии электронного возбуждения в наноразмерных системах: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05/ Кислов Денис Алексеевич. – Оренбург, 2011. – 23 с.
135. E. Evans E. Interaction of slow electrons with the surface of model dielectric: theory of surface polarons/ E. Evans E., D. L. Mills // *Phys. Rev.* – 1973. – V. 8. – no.12. – P. 4004.
136. Пугачев В.Л. Исследование триплетных состояний акридиновых соединений в зависимости от значений pH среды/ В.Л. Пугачев, А.В. Карякин, А.К. Чибисов // *ЖПС.* – 1974. – Т. 21. – С. 481–485.
137. Yamashita M. Intersystem crossing rates and saturation parameters in the triplet state for rhodamine, fluorescein, and acridine dyes/ M. Yamashita, A. Kuniyasu, H. Kashiwagi/ M. Yamashita, A. Kuniyasu, H. Kashiwagi // *J. Chem. Phys.* – 1977. – V.66. – no.3. – P. 986–988.
138. Webb J. P. Intersystem crossing rate and triplet state lifetime for a lasing dye/ J. P. Webb, W.C. McColgin, O.G. Peterson // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V.53. – no. 11. – P. 4227–4229.
139. Цибульникова А.В. Дистанционная зависимость влияния поверхностных плазмонов наночастиц золота на вероятность синглет-триплетного переноса энергии между молекулами R6G-Акрифлавин/ А.В. Цибульникова, В.В. Брюханов // *Международный научно-исследовательский журнал.* – 2015. – №5(36), ч.1. – С.31–33.
140. Цибульникова, А. В. Особенности функций диэлектрической проницаемости серебра и золота в различных средах/ А. В. Цибульникова, В. В. Брюханов, В. А. Слежкин // XI Международная научно-практическая конференция «Современные концепции научных исследований» 27-28 февраля, М. - 2015. - № 2. - С.146. -149.

141. Ибрагимова Л.Б. Спин-орбитальное взаимодействие и диссоциация молекулы CO_2 / Л.Б. Ибрагимова, Б.Ф. Минаев, И.С. Иргибаетова // *Оптика и спектроскопия*. – 2014. – Т.117. – №5. – С.716–723.
142. Цибульникова А.В. Усиление эффективности синглет-триплетного переноса энергии в донорно-акцепторной паре молекул люминофоров под влиянием внешнего спин-орбитального возмущения/ А.В. Цибульникова, В.В. Брюханов, В.А. Слежкин // *Вестник БФУ*. – 2015. – №4. – С.25-30.
- 143.Красновский А.А. мл. Первичные механизмы фотоактивации молекулярного кислорода. История развития и современное состояние исследований/ А.А. Красновский мл. // *Биохимия*. – 2007. – Т.72. – С. 1311-1331.
- 144.Minaev B.F. Quantum-chemical study of the singlet oxygen emission/ B.F. Minaev, V.A. Minaeva, Y.V. Evtuhov // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2009. – V.109. – № 3. – P. 500–515.
145. Кучеренко М.Г. О кинетике реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсбилизаторами/М.Г. Кучеренко // *Хим. Физика*. – 2001. – Т.20. – №3. – С. 31–36.
146. Минаев Б.Ф. Спин-орбитальное взаимодействие в молекуле кислорода вблизи предела диссоциации/ Б.Ф. Минаев, Л.Б. Ящук // *Оптика и спектроскопия*. – 2003. – Т. 95. – №4. – С.596–602.
147. Litvin V.A. The size-controllable, one step synthesis and characterization of gold nanoparticles protected by synthetic humic substances/ V.A. Litvin, B.F. Minaev // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – V.144. – P.168-178.
148. Litvin V.A. Kinetic and mechanism formation of silver nanoparticles coated by synthetic humic substances/ V.A. Litvin, R.L. Galagan, B.F. Minaev // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects*. – 2012. – V.414. – P.234-243.
149. Minaev B.F., Murugan N.A., H. Agren H. Dioxygen spectra and bioactivation/ B.F. Minaev, N.A. Murugan, H. H. Agren // *Int. J. Quant. Chem.* – 2013. – V.113. – P.1847–1867.
150. Минаев Б.Ф. Роль обменного взаимодействия в механизмах спин-катализа/ Б.Ф.Минаев // *Теор. Эксперим. Химия*. – 1996. – Т. 32. №