

УДК 535.372;535.341.5;535.016

Влияние наночастиц Ag и Au на спектрально-люминесцентные свойства мероцианинового красителя

А. К. Аймуханов¹, Н. Х. Ибраев¹, А. А. Ищенко², А. В. Кулинич²

¹ Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет имени академика Е. А. Букетова ул. Университетская, 28, Караганда 100028, Республика Казахстан

² Институт органической химии НАН Украины ул. Мурманская, 5, Киев 02660, Украина. E-mail: al.al.ishchenko@gmail.com

Установлено, что увеличение концентрации наночастиц (НЧ) Ag вызывает сначала рост, а затем уменьшение интенсивности поглощения и флуоресценции раствора тетраметинмероцианина на основе индола и тиобарбитуровой кислоты. В случае НЧ Au поглощение красителя не изменяется, а флуоресценция затухает. Обнаружено, что время жизни флуоресцентного состояния мероцианина не изменяется при добавках обоих типов НЧ. Высказано предположение, что наблюдаемые эффекты связаны с влиянием плазмонов НЧ металлов на электронные процессы в молекулах красителя.

Ключевые слова: мероцианин, абляция, плазмонный резонанс, наночастицы серебра и золота, спектры поглощения и флуоресценции, кинетика флуоресценции.

Наночастицы (НЧ) металлов способны эффективно взаимодействовать со светом с длиной волны, существенно превышающей собственный размер частиц [1, 2]. Осцилляция свободных электронов в НЧ, возникающая под действием электромагнитного излучения, приводит к существенному увеличению сечения поглощения и рассеивания, а также возникновению плазмонного резонанса при сближении НЧ [3]. Эти свойства плазмонных НЧ нашли различные применения, например, для повышения сечения поглощения солнечных элементов [4]. Значительный теоретический и практический интерес представляет взаимодействие НЧ металлов с классическими органическими хромофорами, поскольку плазмоны способны изменять их фотофизические свойства, в частности существенно сокращая флуоресцентное время жизни благодаря безызлучательной передаче возбуждения от хромофора к НЧ [5]. Это легло в основу создания высокочувствительных люминесцентных сенсоров [6], оптоэлектронных устройств [7], нанолазеров [8] и др. Добавление НЧ металлов в активную среду лазеров на красителях приводит к понижению порога генерации [9, 10].

Среди органических хромофоров наибольшим диапазоном изменения фотофизических свойств

обладают полиметиновые красители [11]. Они широко применяются в органической фотовольтаике [12], лазерной технике [13], нелинейной оптике [13, 14], биологии и медицине [11]. Среди них особый интерес представляют нейтральные донорно-акцепторные полиметины — мероцианины [15]. Они характеризуются яркой сольватохромией, высокой поляризуемостью молекул и выраженными нелинейно-оптическими свойствами, а также возможностью изменять их электронное строение в широком диапазоне от неполярного полиена до идеального полиметина и даже диполярного полиена путем варьирования донорно-акцепторных свойств концевых групп и полярности среды [15]. Поэтому представляло интерес исследовать влияние плазмонных НЧ на фотофизические свойства мероцианинов в растворах.

НЧ серебра и золота получены абляцией металлических мишеней в спирте второй гармоникой твердотельного Nd : YAG лазера SOLAR LQ 215 ($\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс). Частота повторения пакета импульсов составляла 20 Гц, а время абляции — 8 и 10 мин для серебра и золота соответственно. Каждый пакет импульсов лазера фокусировался на разные участки поверхности ми-

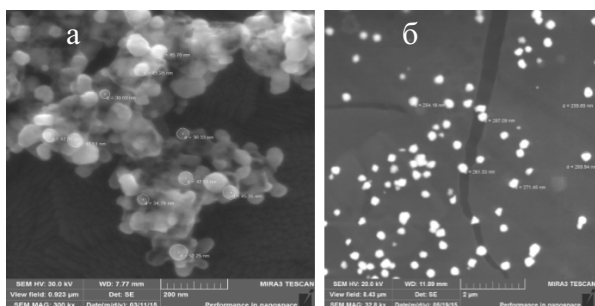
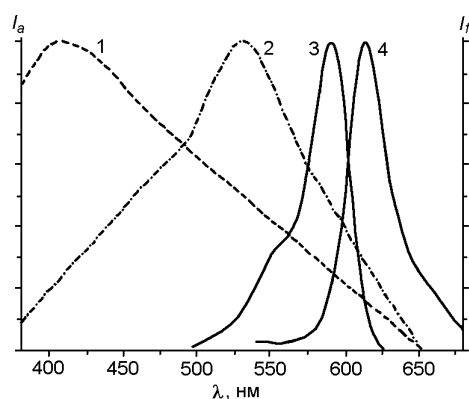


Рис. 1. РЭМ-снимки НЧ серебра (а) и золота (б).

Рис. 2. Нормированные спектры поглощения НЧ серебра (1), золота (2), мероцианина **ind4etb** (3) и его спектр флуоресценции (4) в этаноле.

шеней. Объем этанола в кювете с мишенью составлял $V = 2$ мл, толщина слоя спирта над поверхностью мишени 2,5 мм. Средние размеры полученных НЧ металлов определены методом динамического рассеяния света на анализаторе размера субмикронных частиц «Zetasizer Nano ZS». Средний размер НЧ серебра составил 27 нм, а золота — 95 нм. Изображения НЧ, полученные на растровом электронном микроскопе «Mira 3MLU» («Tescan») (рис. 1), показали, что НЧ серебра (рис. 1, а) и золота (рис. 1, б) имеют близкую к сферической форму.

Количество НЧ в полученных растворах определяли по формуле

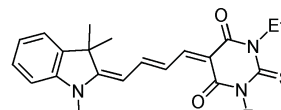
$$\Delta N = \Delta m/m,$$

где Δm — разница в массе мишени до и после абляции; m — средняя масса одной частицы ($m = V\rho$, где V — средний объем НЧ; ρ — плотность НЧ). Исходя из полученного значения и объема растворов, рассчитывали количество НЧ в единице объема, которое для удобства сравнения с концентрацией красителя делили на число Авогадро, получая молярную концентрацию НЧ. Концентрация НЧ серебра в

рабочем растворе составила $C_{Ag} = 2,4 \cdot 10^{-11}$ моль/л, а НЧ золота — $C_{Au} = 1,3 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Обратная к количеству НЧ в единице объема величина — это объем раствора, приходящийся на одну НЧ. Предположив, что НЧ равноудалены друг от друга и сферы, в центрах которых они находятся, образуют максимально плотную упаковку, для получения объема отдельной сферы умножали объем, приходящийся на одну НЧ, на коэффициент 0,74048 [16]. Затем по формуле $r = \sqrt[3]{3V/4\pi}$ рассчитывали радиус сферы. Умножив полученное значение на 2, получали среднее расстояние между НЧ в растворе.

Благодаря высокой электроакцепторности остатка тиобарбитуровой кислоты мероцианины на его основе характеризуются высокой дипольностью, возможностью достижения для них путем варьирования полярности среды электронной структуры идеального полиметина, характеризующейся узкими селективными полосами поглощения, высокими сечениями поглощения (экстинкциями) и значительными квантовыми выходами флуоресценции, даже превышающими таковые у соответствующих катионных и анионных красителей [17, 18]. Мероцианин **ind4etb**, построенный на основе средне-электронодонорного 1,3,3-триметилиндола, обладает положительной сольватохромией, достигая максимальных экстинкций и квантовых выходов флуоресценции в полярных растворителях. Также он характеризуется высокой фотохимической стабильностью [19].



Регистрация спектров поглощения осуществлялась на спектрофотометре «Cary 300» («Agilent»), флуоресценции — на спектрофлуориметре «Eclipse» («Agilent»).

Спектр поглощения НЧ серебра в этаноле (рис. 2) представляет собой широкую неструктурированную полосу с максимумом при 410 нм, длинноволновый край которой достигает 650 нм. Плазменная полоса НЧ золота более узкая и имеет максимум поглощения при 532 нм. Эти значения близки к литературным данным максимумов поглощения сферических НЧ серебра и золота с учетом их размеров [20, 21].

Полосы поглощения ($\lambda_{max}^a = 590$ нм) и флуоресценции ($\lambda_{max}^f = 615$ нм) мероцианина **ind4etb** в этаноле узкие (их полуширины составляют 720—740 см^{-1}), интенсивные и зеркально подобные. Все это указывает на приближение его электронного строения в этом растворителе к структуре идеального поли-

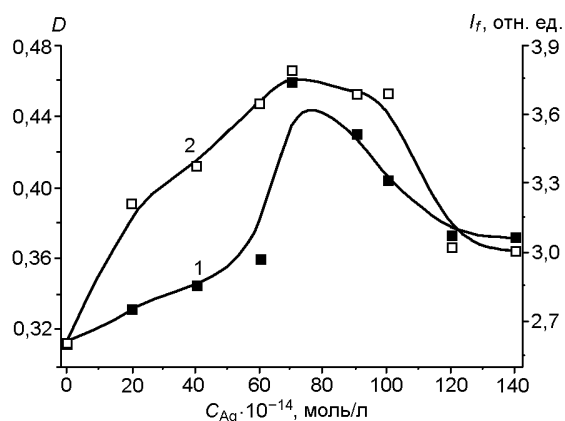


Рис. 3. Концентрационная зависимость оптической плотности (I) и интенсивности флуоресценции (2) **ind4etb** от концентрации НЧ серебра.

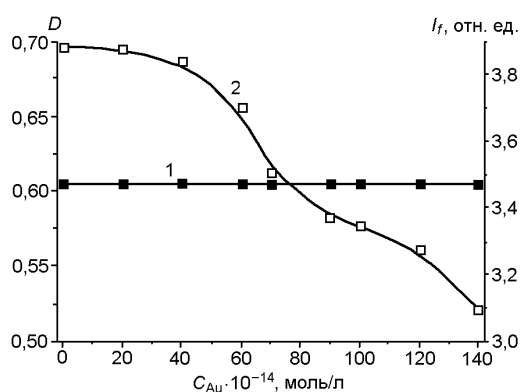


Рис. 4. Зависимость оптической плотности (I) и интенсивности флуоресценции (2) мероцианина **ind4etb** от концентрации НЧ золота.

метина [15]. Полосы поглощения полученных НЧ серебра и золота перекрываются со спектрами поглощения и флуоресценции красителя **ind4etb** (рис. 2), что свидетельствует о выполнении условий плазмонного резонанса.

При добавлении НЧ серебра оптическая плотность в максимуме полосы поглощения красителя увеличивается по сравнению с начальной. При достижении концентрации НЧ $0,7 \cdot 10^{-12}$ моль/л она возрастает в 1,45 раза. Дальнейший рост концентрации НЧ в растворе приводит к уменьшению поглощения красителя (рис. 3, кривая 1), хотя даже при максимальной исследованной концентрации НЧ серебра ($1,4 \cdot 10^{-12}$ моль/л) интенсивность поглощения мероцианина выше, чем в отсутствие НЧ. Интенсивность флуоресценции **ind4etb** зависит от концентрации НЧ серебра сходным образом (рис. 3, кривая 2).

Влияние НЧ золота на спектрально-флуоресцентные свойства мероцианина **ind4etb** существенно отличается от такового для НЧ серебра. Так, в присут-

ствии НЧ золота в растворе интенсивность поглощения красителя остается практически неизменной (рис. 4, кривая 1). В то же время интенсивность флуоресценции **ind4etb** уменьшается по мере роста концентрации НЧ золота (рис. 4, кривая 2).

Измерения кинетических характеристик флуоресценции методом время-коррелированного счета фотонов при возбуждении образцов диодным лазером ($\lambda_{ген} = 488$ нм, $\tau = 150$ пс) показали, что затухание флуоресценции **ind4etb** происходит по экспоненте с $\tau_{фл} = 0,6$ нс. При добавлении НЧ металлов в раствор этот параметр остается неизменным.

Мероцианин **ind4etb** характеризуется ярко выраженной сольватохромией [17], а следовательно, высокой чувствительностью к полярности микроокружения. Однако форма и положение его полос поглощения и флуоресценции не изменяются в присутствии металлических НЧ. Следовательно, несмотря на наличие в молекуле **ind4etb** тионного атома серы, потенциально способного к взаимодействию с поверхностью НЧ золота и серебра [22, 23], наблюдаемые спектральные эффекты не связаны с сорбцией его молекул на НЧ металлов, т. е. имеют динамическую, а не статическую природу.

Этот вывод подтверждается и количественными расчетами возможной сорбции молекул **ind4etb** на поверхности исследуемых НЧ. При этом предполагалось перпендикулярное расположение молекул мероцианина к поверхности НЧ, так как, во-первых, оно наиболее плотное по количеству молекул на единицу поверхности и, во-вторых, из возможных плотных упаковок для него существенно упрощается расчет. Для обоснования адекватности такой модели следует указать, что полиметины благодаря плоскому строению хромофоров и альтернации зарядов вдоль полиметиновой цепи склонны к образованию высокоупорядоченных наноструктур — J- и H-агрегатов — как в растворе, так и на поверхности различных подложек [11, 15]. В этих агрегатах молекулы красителя располагаются стопками, в которых их длинные оси параллельны, что обеспечивает максимальные дисперсионные и электростатические взаимодействия между ними [11]. При такой упаковке молекул их взаимодействие с подложкой может реализовываться только через атомы концевых групп.

Соотношение концентраций красителя и НЧ составляет $\sim 1 \cdot 10^7$ для НЧ серебра и $1,9 \cdot 10^7$ для НЧ золота, а средняя площадь поверхности НЧ, исходя из значения среднего диаметра, составляет около $9 \cdot 10^3$ нм² для серебра и $150 \cdot 10^3$ нм² для золота. Исходя из предположения, что молекулы **ind4etb** расположены перпендикулярно к поверхности НЧ, можно оценить площадь, занимаемую одной моле-

кулой, как $0,5 \text{ нм}^2$ (толщина молекулы ($0,5 \text{ нм}$) \times ширину (1 нм)). Полученная в работе [22] максимальная плотность сорбции на золоте 2-меркаптобензимидазола, молекулы с меньшими пространственными требованиями, чем у **ind4etb**, составила $632 \text{ пмоль/см}^2 \approx 3,8 \text{ молек./нм}^2$, что подтверждает рациональность такого приблизительного расчета. Следовательно, в условиях эксперимента на НЧ серебра могут сорбироваться около $0,2 \%$ молекул мероцианина, а на НЧ золота — около $1,6 \%$.

Усиление поглощения красителя при низких концентрациях НЧ серебра, по-видимому, можно объяснить влиянием ближнего поля металлических НЧ, в которых возбуждены плазмоны. Так как электромагнитное поле вблизи плазмонных НЧ усилено по сравнению с полем падающей световой волны [1, 2], сечение поглощения молекул красителя, находящихся в ближнем поле, будет увеличиваться. Отметим, что при концентрации НЧ $0,7 \cdot 10^{-12}$ моль/л, при которой в случае НЧ серебра максимально изменяются интенсивности поглощения и флуоресценции красителя, расчет дает среднее расстояние между НЧ, равное 15 мкм , т. е. радиус воображаемой сферы с отдельной НЧ в центре равен $7,5 \text{ мкм}$. Это позволяет исключить влияние на спектры **ind4etb** короткодействующих (неплазмонных) эффектов, например ферстеровского резонансного переноса энергии.

Согласно [24] главной причиной усиления флуоресценции молекул вблизи НЧ металлов (metal enhanced fluorescence (MEF)) является понижение флуоресцентного времени жизни молекул благодаря быстрому безызлучательному переносу энергии от молекул к НЧ с последующей резонансной флуоресценцией последних. Это приводит к уменьшению вероятности конкурентных безызлучательных процессов. Однако при больших концентрациях НЧ и, соответственно, сближении молекул красителя и НЧ безызлучательная дезактивация возбужденного состояния хромофора значительно усиливается, что приводит уже к тушению флуоресценции [24]. Наблюдаемую зависимость интенсивности флуоресценции **ind4etb** от концентрации НЧ серебра можно было бы интерпретировать этими факторами. Однако схожесть зависимостей интенсивности поглощения и флуоресценции от концентрации НЧ (рис. 3), а также независимость времени жизни возбужденного состояния исследуемого красителя от присутствия НЧ металлов показывают, что наблюдаемые изменения интенсивности флуоресценции мероцианина **ind4etb** в присутствии НЧ серебра объясняются прежде всего изменением оптической плотности его раствора на длине волны возбуждения. Отличия в ходе двух кривых на рис. 3 могут быть связаны как с влиянием

плазмонов на флуоресцентное состояние красителя **ind4etb**, так и с рассеиванием как возбуждающего, так и излученного света на НЧ, которое приводит к увеличению количества возбужденных молекул при меньших концентрациях НЧ и понижению интенсивности флуоресценции, попадающей на детектор, из-за ее рассеивания при больших.

Для интерпретации спектральных эффектов в присутствии НЧ золота следует принять во внимание, что последние, как правило, являются тушителями возбужденных состояний органических молекул [24]. Следовательно, помимо рассеяния, возможен динамический механизм тушения флуоресценции мероцианина **ind4etb** на значительных расстояниях. Однако ход кривой 2 на рис. 4 показывает, что при малых концентрациях НЧ золота тушение флуоресценции красителя практически не происходит. С ростом концентрации НЧ будет происходить их сближение, сопровождающееся увеличением вероятности взаимодействия между ними, в том числе с образованием кластеров НЧ [25]. Увеличение числа кластеров будет приводить к росту интенсивности рассеянного света в среде, уменьшению числа возбужденных плазмонных частиц и, как следствие, уменьшению влияния НЧ на молекулы красителя. Следовательно, ослабление флуоресценции мероцианина **ind4etb** в данном случае следует объяснить более интенсивным рассеиванием света на больших по размеру, чем НЧ серебра, НЧ золота.

Таким образом, полученные методом лазерной абляции НЧ серебра и золота различным образом влияют на спектрально-флуоресцентные свойства мероцианина **ind4etb** в спиртовых растворах. НЧ серебра при малых их концентрациях (до $0,7 \cdot 10^{-12}$ моль/л) вызывают увеличение сечения поглощения красителя, а далее — его уменьшение. Подобным образом изменяется и интенсивность флуоресценции мероцианина. Эти тенденции, а также неизменность времени жизни флуоресцентного состояния **ind4etb** в присутствии НЧ металлов указывают на динамический механизм влияния НЧ на спектрально-флуоресцентные свойства этого мероцианина. По-видимому, наблюдаемые эффекты связаны с плазмонным усилением локального электромагнитного поля и рассеиванием как возбуждающего, так и излученного света на НЧ серебра. НЧ золота, в отличие от НЧ серебра, не влияют на поглощение мероцианина **ind4etb**. Однако при увеличении концентрации первых интенсивность флуоресценции красителя уменьшается. Показательно, что изменения в спектрах поглощения и флуоресценции мероцианина достигаются при весьма незначительных концентрациях НЧ металлов (10^{-13} — 10^{-12} моль/л).

Література

1. Klar T., Perner M., Grosse S. et al. // Phys. Rev. Lett. — 1998. — **80**. — P. 4249—4252. doi:10.1103/PhysRevLett.80.4249.
2. Jain P. K., Huang X., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A. // Plasmonics. — 2007. — **2**. — P. 107—118. doi:10.1007/s11468-007-9031-1.
3. Chen T., Pourmand M., Feizpour A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**. — P. 2147—2152. doi:10.1021/jz401066g.
4. Nakayama K., Tanabe K., Atwater H. A. // Appl. Phys. Lett. — 2008. — **93**. — P. 121904(1—3). doi:10.1063/1.2988288.
5. Metal-enhanced fluorescence / Ed. C. D. Geddes. — Hoboken, NJ : Wiley, 2010.
6. Prasad P. Nanophotonics. — Hoboken, NJ : Wiley, 2004.
7. Wei H., Wang Z., Tian X. et al. // Nat. Commun. — 2011. — **2**. — P. 387. doi:10.1038/ncomms1388.
8. Oulton R. F., Sorger V. J., Zentgraf T. et al. // Nature. — 2009. — **461**. — P. 629—632. doi:10.1038/nature08364.
9. Ибраев Н. Х., Зейніденов А. К., Аймуханов А. К. // Оптика и спектроскопия. — 2014. — **117**, № 4. — С. 559—563. doi:10.1134/S0030400X14100099.
10. Ibrayev N. Kh., Zeinidenov A. K. // Laser Phys. Lett. — 2014. — **11**, N 11. — P. 115805. doi:10.1088/1612-2011/11/11/115805.
11. Ищенко А. А. // Успехи химии. — 1991. — **60**, № 8. — С. 1708—1743. doi:10.1070/RC1991v060n08ABEH001116.
12. Булавко Г. В., Ищенко А. А. // Успехи химии. — 2014. — **83**, № 7. — С. 575—599. doi:10.1070/RC2014v083n07ABEH004417.
13. Bezrodnyi V. I., Ishchenko A. A. // Appl. Phys. B. — 2001. — **73**, N 3. — P. 283—285. doi:10.1007/s003400100646.
14. Gieseking R. L., Mukhopadhyay S., Risko C. et al. // Adv. Mater. — 2014. — **26**. — P. 68—84. doi:10.1002/adma.201302676.
15. Кулинич А. В., Ищенко А. А. // Успехи химии. — 2009. — **78**, № 2. — С. 151—175. doi:10.1070/RC2009v078n02ABEH003900.
16. Hales T. C. // ArXiv. — 1998. — arXiv:math/9811071v2.
17. Kulnich A. V., Derevyanko N. A., Ishchenko A. A. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2007. — **188**. — P. 207—217. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.12.014.
18. Kulnich A. V., Derevyanko N. A., Ishchenko A. A. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2008. — **197**. — P. 40—49. doi:10.1016/j.jphotochem.2007.12.003.
19. MacNevin C. J., Gremyachinskiy D., Hsu C.-W. et al. // Bioconjugate Chem. — 2013. — **24**. — P. 215—223. doi:10.1021/bc3005073.
20. Agnihotri S., Mukherji S., Mukherji S. // RSC Adv. — 2014. — **4**. — P. 3974—3983. doi:10.1039/C3RA44507K.
21. Haiss W., Thanh N. T. K., Aveyard J., Fernig D. G. // Anal. Chem. — 2007. — **79**. — P. 4215—4221. doi:10.1021/ac0702084.
22. Ansar S. M., Haputhanthri R., Edmonds B. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**. — P. 653—660. doi:10.1021/jp110240y.
23. Pakiari A. H., Jamshidi Z. // J. Phys. Chem. A. — 2010. — **114**. — P. 9212—9221. doi:10.1021/jp100423b.
24. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. // Phys. Rev. Lett. — 2006. — **96**. — P. 113002—113005. doi:10.1103/PhysRevLett.96.113002.
25. Kreibitz U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. — Berlin : Springer-Verlag, 1995.

Поступила в редакцию 24 сентября 2018 г.
В окончательном варианте 1 ноября 2018 г.

Вплив наночастинок Ag і Au на спектрально-люмінесцентні властивості мероціанінового барвника

А. К. Аймуханов¹, Н. Х. Ибраев¹, О. О. Ищенко², А. В. Кулинич²

¹ Інститут молекулярної нанофотоники, Карагандинський державний університет імені академіка Е. А. Букетова ул. Университетская, 28, Караганда 100028, Республіка Казахстан

² Інститут органічної хімії НАН України
вул. Мурманська, 5, Київ 02660, Україна. E-mail: al.al.ishchenko@gmail.com

Встановлено, що збільшення концентрації наночастинок (НЧ) Ag викликає спочатку зростання, а потім зменшення інтенсивності поглинання і флуоресценції розчину тетраметинмероціаніну на основі індолу і тіобарбітурової кислоти. У разі НЧ Au поглинання барвника не змінюється, а флуоресценція згасає. Виявлено, що час життя флуоресцентного стану мероціаніну не змінюється при добавках обох типів НЧ. Висловлено припущення, що ці ефекти пов'язані з впливом плазмонів НЧ металів на електронні процеси в молекулах барвника.

Ключові слова: мероціанін, абляція, плазмонний резонанс, наночастинок срібла й золота, спектри поглинання та флуоресценції, кінетика флуоресценції.

Effect of Ag and Au Nanoparticles on the Spectral and Luminescent Properties of a Merocyanine Dye

A. K. Aimukhanov¹, N. Kh. Ibrayev¹, A. A. Ishchenko², A. V. Kulinich²

¹ Institute of Molecular Nanophotonics, Academician Y. A. Buketov Karaganda State University
University St., 28, Karaganda 100028, Republic of Kazakhstan

² Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Murmanska St., 5, Kyiv 02660, Ukraine. E-mail: al.al.ishchenko@gmail.com

It is found that an increase in the concentration of Ag nanoparticles (NPs) causes first an increase and then a decrease in the absorption and fluorescence intensities of a solution of tetramethinemerocyanine derived from indole and thiobarbituric acid. In the case of Au NPs, the absorption of the dye does not change and the fluorescence decays. The lifetime of the fluorescent state of the merocyanine is shown to be unaltered by addition of both types of NPs. It is suggested that the observed effects are related to the influence of plasmons in the metal NPs on the electronic processes in the dye molecules.

Key words: merocyanine, ablation, plasmon resonance, silver and gold nanoparticles, absorption and fluorescence spectra, fluorescence kinetics.