

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко
Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1,
394018 Воронеж, Россия, *t.chevychelova@rambler.ru*, *andzv92@yandex.ru*,
ovchinnikov_o_v@rambler.ru, *smirnov_m_s@mail.ru*, *optichka@yandex.ru*

Данная работа посвящена изучению спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств тиазинового красителя Метиленового Голубого (МВ) в коллоидной смеси с плазмонными наночастицами золота в оболочке из диоксида кремния (Au@SiO₂ NPs). Для коллоидных растворов ассоциатов наблюдалась трансформация контура экстинкции со значительным ослаблением полосы мономеров красителя и соответствующее тушение люминесценции. Методом Z-сканирования с использованием YAG:Nd³⁺ лазера под действием 10 нс лазерных импульсов на длине волны 532 нм обнаружено усиление обратного насыщенного поглощения, характерного для красителя МВ, что вероятно связано с увеличением скорости интерспиновой конверсии МВ в присутствии наночастиц золота.

Ключевые слова: плазмонные наночастицы; тиазиновые красители; нелинейная оптика; Z-сканирование.

INFLUENCE OF PLASMONIC GOLD NANOPARTICLES ON NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF METHYLENE BLUE DYE

T.A. Chevychelova, A.I. Zvyagin, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko
Voronezh State University, 1 Universitetskaya Sq., Voronezh, 394018, Russia,
t.chevychelova@rambler.ru, *andzv92@yandex.ru*, *ovchinnikov_o_v@rambler.ru*,
smirnov_m_s@mail.ru, *optichka@yandex.ru*

The paper presents the results on a study of the spectral-luminescent and nonlinear optical properties of thiazine Methylene Blue (MB) dye in the presence of plasmonic gold nanoparticles. Spherical Au nanoparticles with a size of 16 nm, capped with silicon dioxide shell (Au@SiO₂ NPs) with a thickness of up to 10 nm were used in mixtures with MB molecules. Their plasmon peak was at 526 nm. The mixtures were obtained at a concentration ratio of Au@SiO₂ NPs (6.0·10⁻⁹ mol/L) and aqueous solution of MB (2.5·10⁻⁵ mol/L). The extinction spectra of colloidal associates solution demonstrated the transformation of extinction contour with a significant weakening of the dye monomers band and corresponding luminescence quenching. Using Z-scan method with YAG: Nd³⁺ laser with 10 ns pulses at 532 nm it was found an increase in the reverse saturated absorption, which is characteristic of MB dye. This effect is probably associated with an increase in the rate of interspin conversion of MB in the presence of gold nanoparticles.

Keywords: plasmonic nanoparticles; thiazine dyes; nonlinear optics; Z-scan.

Введение

Исследование спектрально-люминесцентных свойств гибридных ассоциатов молекул красителей и квантовых точек с наночастицами металлов в последние годы является актуальным благодаря уникальным оптическим свойствам, не характерным компонентам по отдельности [1-6]. Присутствие наночастиц влияет на скорость излучательных и безызлучательных переходов в квантовых точках и молекулах красителей, а также на люминесцентные и абсорбционные свойства [1, 7-9]. В ги-

бридных структурах и коллоидных смесях может устанавливаться плазмон-экситонное взаимодействие в различных режимах связи между компонентами: сильной (расщепление Раби), промежуточной (эффект Фано) и слабой (эффект Парселла) [1, 2], которые позволяют настраивать необходимые оптические свойства. Известны работы, в которых серебряные и золотые наночастицы приводят, как к ослаблению [8-10], так и к усилению [2-4] люминесценции органических красителей. Оказываемое влияние на излучатели обусловило потен-

циальное применение наночастиц благородных металлов в медицине и оптоэлектронике в качестве биомаркеров и сенсоров [5, 11]. Однако остается малоизученным влияние плазмон-экситонного взаимодействия на нелинейно-оптический отклик красителей [12], в частности, на нелинейное поглощение. Ранее нами было представлено исследование свойств красителя эритрозина в ассоциации с наночастицами золота [13].

Данная работа является продолжением исследования гибридных свойств красителей в присутствии плазмонных наночастиц. Здесь приведены результаты по тушению люминесценции красителя Метиленового Голубого в присутствии наночастиц золота, а также усилению нелинейного поглощения под действием 10 нс импульсов на длине волны 532 нм.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов использовали 0.01% раствор золотохлористоводородной кислоты (HAuCl_4 , Sigma-Aldrich), 1% раствор цитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Sigma-Aldrich), 0.035% (3-аминопропил) триэтоксисилан (APTES, Sigma-Aldrich), 0.54 % раствор метасиликат натрия 9-водный ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), 6% раствор гидроксида натрия (NaOH), 10% раствор соляной кислоты (HCl, Sigma-Aldrich). В качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Синтез сферических Au NPs осуществлялся в рамках метода Туркевича [14]. К 200 мл 0.01% раствора HAuCl_4 при температуре 100°C добавляли 1.4 мл 1% раствора цитрата натрия, что соответствует соотношению $\nu(\text{HAuCl}_4) : \nu(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ как 2:1. Полученную смесь кипятили в течение 30 мин при постоянном перемешивании 300 об/мин. Полученный коллоидный раствор имеет насыщенно красный цвет. Размер полученных частиц составлял 16 нм.

Метод наращивания оболочки SiO_2 в рамках двухступенчатой методики, аналогичной в работе [15], предполагает исполь-

зование APTES в качестве поверхностного лиганда, обеспечивающего связь поверхности Au NPs и основного материала оболочки – метасиликата натрия. Для этого 4 мл предварительно гидролизованного 0.025% водного раствора APTES смешивали со 100 мл раствора коллоидных Au NPs. Рост оболочки оптимален при pH=10 реакционной смеси, который контролировали 6% раствором NaOH. После перемешивания в течение 15 мин на поверхности Au NPs формируется монослой SiO_2 . Далее в реакционную смесь добавляли последовательно через каждые 2 ч 3, 6, 12, 24 мл 0.54% раствора $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_3)$ и выдерживали 2 суток при постоянном перемешивании при комнатной температуре.

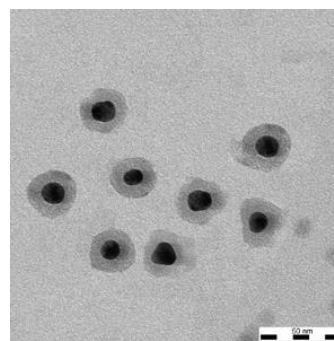


Рис.1. ПЭМ-изображение Au@SiO₂ NPs
Fig. 1. TEM image Au @ SiO₂ NPs

Размеры Au@SiO₂ NPs и толщину оболочки SiO₂ на ее поверхности определяли с помощью ПЭМ Libra 120 (CarlZeiss, Германия). Исследование спектров оптического поглощения осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ с источником излучения USB-DT (Ocean optics).

Методом Z-сканирования [16] исследовались нелинейно-оптические свойства образцов. Лазер YAG: Nd³⁺ генерировал одиночные импульсы длительностью 10 нс частотой повторения 1 Гц на длине волны второй гармоники 532 нм. Излучение фокусировалась сферической линзой с фокусным расстоянием $f=300$ мм. Кварцевые кюветы толщиной 5 мм, содержащие исследуемые образцы, перемещались вдоль оптической оси z через фокальную плоскость линзы. Использовалась схема в геометрии с открытой апертурой (OA) для

наблюдения нелинейного поглощения, и с закрытой (СА) позволяющей наблюдать нелинейную рефракцию и нелинейное поглощение одновременно.

Результаты и их обсуждение

В смесях с молекулами МВ использовали сферические наночастицы золота размером 16 нм в оболочке из диоксида кремния (Au@SiO₂ NPs) с толщиной оболочки 10 нм, плазмонный пик которых находится на длине волны 526 нм (рис. 2а). Смеси получали при соотношении концентраций Au@SiO₂ NPs (6.0·10⁻⁹ моль/л) и водного раствора МВ (2.5·10⁻⁵ моль/л). На рис. 2 приведены спектральные и нелинейно-оптические свойства Au@SiO₂ NPs и МВ и их смесей при соотношении 3.2·10³ и 7.1·10⁴ молекул красителя, приходящихся на одну наночастицу.

В спектрах экстинкции (рис. 2а) наблюдается деградация полосы мономеров МВ, находящаяся на длине волны 660 нм, и трансформация контура спектра. Это может указывать на формирование ассоциатов в растворе.

В спектрах люминесценции обнаружено ослабление полосы мономеров МВ в смесях с Au@SiO₂ NPs. Увеличение концентрации наночастиц приводило к полному тушению люминесценции (рис. 2б). На Z-сканах, полученных в геометрии с закрытой апертурой (СА), наблюдались симметричные относительно фокальной плоскости кривые (рис. 2в), что свидетельствует о сильном нелинейном поглощении, доминирующем над нелинейной рефракцией. Для наночастиц золота наблюдается уменьшение нормализованного пропускания до T_{min}=0.92. В присутствии Au@SiO₂ NPs происходит усиление обратного насыщенного поглощения (рис 2в, синяя кривая), характерного для красителя МВ [17].

Для определения нелинейного показателя поглощения пользовались формулой [18]:

$$T_{SA, RSA}(z) = \left(1 - \frac{q}{2\sqrt{2}}\right) \times \left(1 + \frac{I_0}{I_{sat}(1+x^2)}\right),$$

здесь $q = \beta I_0 L_{eff} / (1+x^2)$, $x = z/z_0$, $z_0 = 0.5k(w_0)^2$,

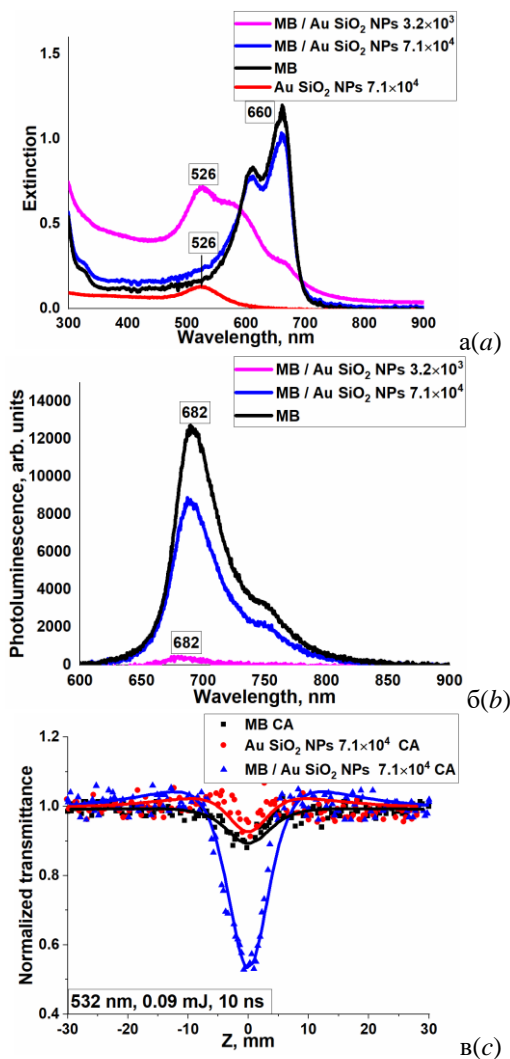


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) и Z-сканы с закрытой апертурой (в) исследуемых образцов

Fig. 2. Absorption (a) and luminescence (b) spectra and closed aperture Z-scans (c) of the studied samples

$k = 2\pi/\lambda$, $w_0=20$ мкм – радиус пучка в перетяжке, λ – длина волны излучения, $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ – эффективная длина образца, α – линейный коэффициент поглощения, L – ширина кюветы, β – нелинейный показатель поглощения, I_0 – интенсивность лазерного излучения в фокальной плоскости, I_{sat} – интенсивность насыщения.

Процедура фитирования (сплошные кривые на рис. 2в) позволила определить коэффициенты нелинейного поглощения: $\beta_{Au@SiO_2 NPs} = 1.05 \times 10^{-8}$ см/Вт, $\beta_{MB} = 0.90 \times 10^{-8}$ см/Вт и $\beta_{MB/Au@SiO_2 NPs} = 2.05 \times 10^{-8}$ см/Вт. Таким образом, наблюдается усиление нелинейного поглощения красителя с увеличе-

нием β более чем в 2 раза.

Излучение мономерами МВ соответствует синглет-синглетному разрешённому переходу ($S_1 \rightarrow S_0$). Одновременное усиление нелинейного поглощения и тушение люминесценции красителя МВ указывает на увеличение константы интерспиновой конверсии (в литературе известна $k_{isc} = (2-3) \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ – константа скорости интерспиновой конверсии), а также скорости триплет-триплетных переходов в присутствии плазмонных наночастиц в поле наносекундных импульсов [17].

Заключение

В работе приведены результаты, свидетельствующие о том, что присутствие плазмонных наночастиц может приводить к увеличению скорости интерспиновой конверсии в МВ, что проявляется в тушении флуоресценции МВ и усилении обратного насыщенного поглощения, происходящего при оптических переходах с участием синглетных и триплетных состояний красителя.

Работа поддержана грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2.

Библиографические ссылки/ References

1. Zengin G., Wersäll M., Nilsson S., Antosiewicz T. J., Käll M., Shegai T. Realizing Strong Light-Matter Interactions between Single-Nanoparticle Plasmons and Molecular Excitons at Ambient Conditions. *Physical Review Letters* 2015; 114(15): 157401.
2. Tam F., Goodrich G.P., Johnson B.R., Halas N.J. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence. *Nano Lett.* 2007; 7(2):496-501.
3. Tóth E., Ungor D., Novák T., Ferenc G., Bánhelyi B., Csapó E. et al. Mapping Fluorescence Enhancement of Plasmonic Nanorod Coupled Dye Molecules. *Nanomaterials (Basel)* 2020; 10(6): 1048.
4. Sapsford K.E., Berti L., Medintz I.L. Materials for fluorescence resonance energy transfer analysis: beyond traditional donor-acceptor combinations. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2006; 45(28): 4562-89.
5. Hu S, Ren Y, Wang Y, Li J, Qu J, Liu L, et al. Surface plasmon resonance enhancement of photoluminescence intensity and bioimaging application of gold nanorod@CdSe/ZnS quantum dots. *Beilstein J Nanotechnol.* 2019; 10: 22-31.
6. Jung, D.-R., Kim, J., Nam, S., Nahm, C., Choi, H., Kim, et al. Photoluminescence enhancement in CdS nanoparticles by surface-plasmon resonance. *Applied Physics Letters* 2011; 99(4): 041906.
7. Narband N., Uppal M., Dunnill C. W., Hyett G., Wilson M., & Parkin I. P. The interaction between gold nanoparticles and cationic and anionic dyes: enhanced UV-visible absorption. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2009; 11(44): 10513.
8. Lim I.I., Goroleski F., Mott D., Kariuki N., Ip W., Luo J., et al. Adsorption of cyanine dyes on gold nanoparticles and formation of J-aggregates in the nanoparticle assembly. *J Phys Chem B* 2006; 110(13): 6673-82.
9. Dulkeith E., Morteaux A.C., Niedereichholz T., Klar T.A., Feldmann J., Levi S.A., et al. Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles: radiative and nonradiative effects. *Phys Rev Lett.* 2002; 89(20): 203002.
10. Nerambourg N., Werts M.H., Charlot M., Blanchard-Desce M. Quenching of molecular fluorescence on the surface of monolayer-protected gold nanoparticles investigated using place exchange equilibria. *Langmuir* 2007; 23(10): 5563-70.
11. Maxwell D.J., Taylor J.R., Nie S. Self-assembled nanoparticle probes for recognition and detection of biomolecules. *J Am Chem Soc.* 2002; 124(32): 9606-12.
12. Prakash A., Pathrose B.P., Radhakrishnan P., Mujeeb A. Nonlinear optical properties of neutral red dye: Enhancement using laser ablated gold nanoparticles. *Optics & Laser Technology* 2020; 130: 106338.
13. Zvyagin A.I., Perepelitsa A.S., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Ganeev R.A. Nonlinear optical properties of associates of erythrosine molecules and gold nanoparticles. *Materials Research Express* 2019; (6):1150c8.
14. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of The Faraday Society* 1951; 11:55-75.
15. Li J.F., Tian X.D., Li S.B., Anema J.R., Yang Z.L., Ding Y., et al. Surface analysis using shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Nat Protoc.* 2013; 8(1):52-65.
16. Sheik-Bahae M., Said A. A., Wei T.-H., Hagan D. J., Van Stryland E. W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics* 1990; 26(4): 760-769.
17. Ganeev R.A., Zvyagin A.I., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. Peculiarities of the nonlinear optical absorption of Methylene blue and Thionine in different solutions. *Dyes. Pigm.* 2018; (149): 236.
18. Chapple P.B., Staromlynska J., Hermann J.A., McKay T.J., McDuff R.G. Single-beam Z-Scan: measurement techniques and analysis. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* 1997; 06: 251-293.