

Айтбаева Ж.М., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, физико-технический факультет, магистрант гр. МФОК-21
(Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Ибраев Н.Х.)

ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В МАТРИЦЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ВЫНУЖДЕННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

В настоящее время активно ведутся исследования, связанные с возбуждением локализованного плазмонного резонанса наночастиц (НЧ) металлов [1,2]. Среди оптических проявлений локализованного плазмонного резонанса НЧ металлов наиболее известным является гигантское комбинационное рассеяние света [3]. Молекулы люминофоров, помещенные вблизи поверхности НЧ, также испытывают действие локальных электромагнитных полей. При этом в зависимости от расстояния между НЧ и молекулой флуоресценция последних либо усиливается, либо гасится [4,5]. При близких расстояниях и непосредственном контакте НЧ и флуорофоров свечение гасится из-за преобладания безызлучательного переноса энергии от флуоресцирующих молекул к НЧ металла.

С практической точки зрения интерес к плазмонному эффекту НЧ металлов связан с возможностью созданию высокочувствительных люминесцентных сенсоров [6], оптоэлектронных устройств [7], нанолазеров [8], эффективных фотовольтаических ячеек [9] и др. Есть данные о том, что добавление НЧ металлов в активную среду лазеров на красителях приводит к понижению порога генерации [10,11].

В настоящей работе представлены результаты исследования генерации лазерного излучения в тонкой пористой пленке пористого оксида алюминия, допированного родаминовыми красителями и наночастицами серебра.

Синтез пористого оксида алюминия (ПОА) осуществлялся при «мягких» условиях, включающих две стадии анодирования при напряжении $U = 40$ В в 0,3 М растворе щавелевой кислоты. НЧ серебра были получены методом восстановления AgNO_3 в ПОА. Спектральные характеристики были изучены при возбуждении образцов второй гармоникой Nd:YAG лазера (SOLAR LQ 215, $\lambda_{\text{ген}} = 532$ нм, $E_{\text{имп}} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс) в продольном варианте.

Морфология поверхности и поперечного скола образцов, полученные на растровом электронном микроскопе MIRA 3LMU, показаны на рисунке 1. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 7 кВ, рабочем расстоянии 7 мм в высоком вакууме. На поверхности пленки наблюдаются поры одинакового диаметра ~ 80 нм и с расстоянием между порами около 105 нм (рис. 1а). На поперечном сколе образца (рис. 1б) видны параллельные прямые каналы, расположенные перпендикулярно поверхности. Хорошо видно, что в результате проведенного синтеза на поверхности и на стенках пор формируется наночастицы серебра.

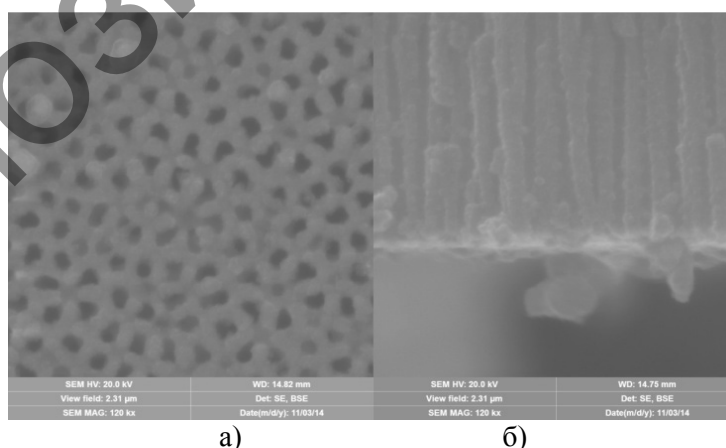


Рисунок 1. СЭМ изображение поверхности ПОА (а) и поперечный скол пленки (б) после химического восстановления НЧ

Спектры поглощения и флуоресценции молекул родамина 6Ж (Рис. 2, кривая 2,4), внедренных в каналы пористого оксида алюминия, показали, что полоса поглощения красителя в матрице имеет максимум на длине волны $\lambda = 524$ нм, а полоса флуоресценции имеет максимум на длине волны $\lambda = 566$

нм. Спектры поглощения и флуоресценции родамина В (кривая 3,5) в ПОА имеют максимумы на $\lambda=556$ нм $\lambda=596$ нм соответственно. Спектр поглощения НЧ серебра (кривая 1) в матрице ПОА представляет собой широкую полосу с максимумом на 412 нм и хорошо перекрывается со спектрами поглощения и флуоресценции красителей, что свидетельствует о выполнении условий плазмонного резонанса. Следует отметить, что для родамина В перекрытие спектров со спектрами НЧ серебра меньше, чем в случае родамина 6Ж.

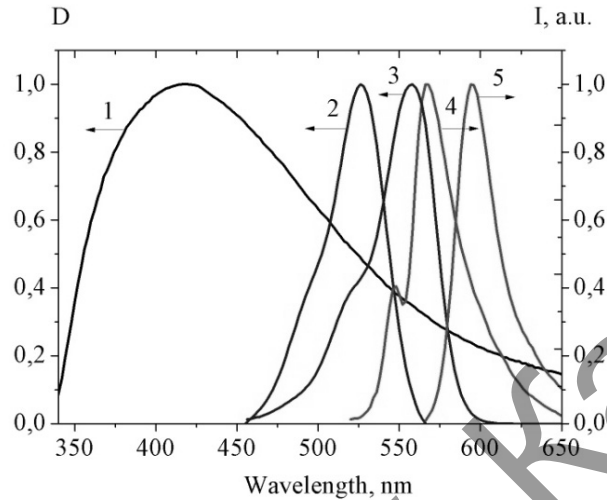


Рисунок 2. Относительное расположение спектров поглощения НЧ Ag (1), Родамина 6Ж (2), Родамина 6Ж и флуоресценции красителя Родамина 6Ж (4), Родамина В (5) в пористом оксиде алюминия

В порах оксида алюминия квантовые выходы флуоресценции Р6Ж и родамина В, определенные методом де Мелло для расчета абсолютного квантового выхода смешанных систем, составили $\Phi_f = 0,78$ и $\Phi_f = 0,54$ соответственно.

Влияние НЧ серебра на спектры генерации вынужденного излучения родамина 6Ж и родамина В в ПОА показано на рисунке 3. В пленке ПОА при мощности накачки $P=0,2$ МВт/см² наблюдается только спонтанная флуоресценция родамина 6Ж (кривая 1) с максимум на длине волны $\lambda = 566$ нм. При достижении мощности источника накачки порядка $P=0,38$ МВт/см² на фоне спектра лазерно-индуцированной флуоресценции появляется узкая полоса лазерной генерации красителя (кривая 3). Сужение полосы излучения с ростом интенсивности возбуждения свидетельствует о преобладании вынужденного излучения над спонтанным, т.е. о переходе системы в режим генерации.

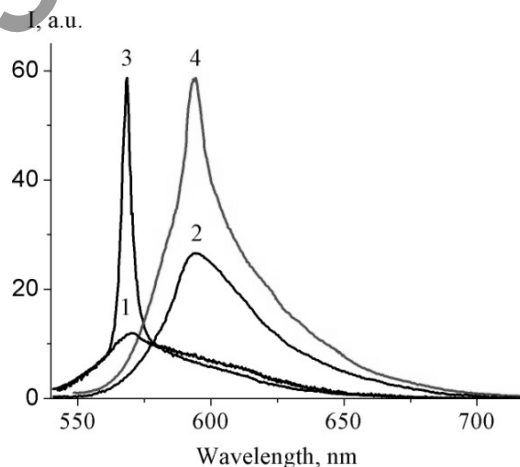


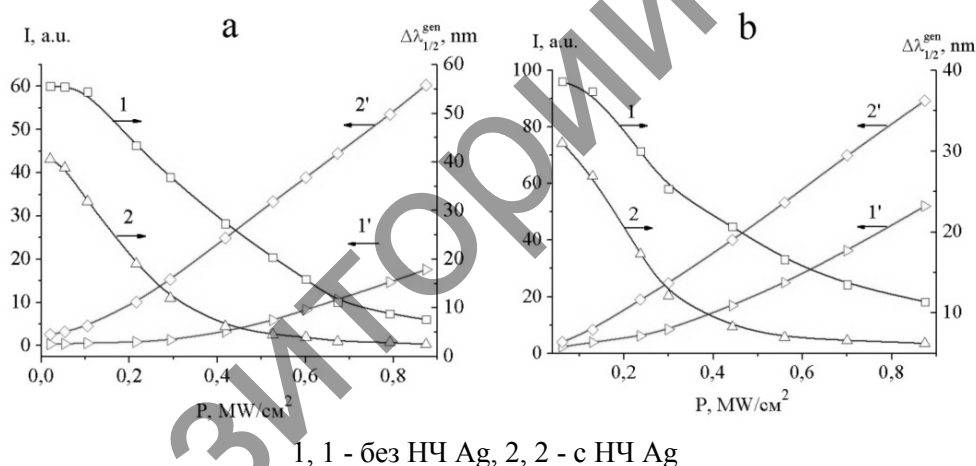
Рисунок 3. Влияние НЧ серебра на вынужденного излучения молекул родамина 6Ж (1,3) ($P < 0.38$ МВт/см²) и родамина В (2,4) ($P < 0.44$ МВт/см²) в анодном оксиде алюминия

Для родамина В при той же плотности мощности накачки в ПОА наблюдается спектр спонтанной флуоресценции (кривая 2) с максимумом на длине волны $\lambda = 596$ нм. При достижении плотности мощности накачки $P=0,44$ МВт/см² на фоне спектра флуоресценции появляется узкая полоса лазерной генерации родамина В. Дальнейшее увеличение плотности мощности источника накачки приводит к увеличению интенсивности и сужению полосы вынужденного излучения молекул красителей.

Появление вынужденного излучения при использовании низкодобротного резонатора двух стеклянных пластинок связано с тем, что помимо френелевского отражения от двух стеклянных пластинок в изучаемой системе микрорезонаторами служат стенки цилиндрических пор матрицы. Благодаря эффекту полного внутреннего отражения электромагнитной волны от стенок микрорезонатора в порах концентрируется высокая плотность энергии электромагнитного поля, которая способствует значительному усилению интенсивности излучения молекул красителя в порах.

При значении плотности мощности накачки ниже порогового в образцах с НЧ серебра наблюдается спектр вынужденного излучения красителей в ПОА (кривые 3, 4).

Влияние плотности мощности накачки на интенсивность и полуширину спектра вынужденного излучения Родамина 6Ж в ПОА с НЧ серебра показано на рисунке 4а. Для образца с НЧ серебра интенсивность излучения в максимуме спектра при изменении плотности мощности накачки от 0,1 до 0,8 МВт/см² увеличивается в 3,4 раз при этом полуширина спектра излучения сужается в 3 раз. Сравнение экспериментальных данных для образцов с НЧ серебра и без них показывает корреляцию между изменениями интенсивности излучения и полушириной спектра излучения. Из полученных данных видно уменьшение порога генерации в присутствии в порах оксида алюминия НЧ серебра. Для пленки с НЧ серебра порог генерации снижается в 2,2 раза. В случае родамина В интенсивность излучения увеличивается в 1,7 раза а полуширина спектра излучения сужается в 1,7 раза (рис. 4 б.)



1, 1 - без НЧ Ag, 2, 2 - с НЧ Ag

Рисунок 4. Зависимости полуширины и интенсивности спектра генерации Родамина 6Ж (а) и Родамина В (б) в пористой матрице анодного оксида алюминия с НЧ серебра от плотности мощности накачки

Порог генерации вынужденного излучения уменьшается в 1,4 раза. Параметры спектров вынужденного излучения родамина 6Ж и родамина В в порах оксида алюминия приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние наночастиц Ag в порах анодированного алюминия на параметры спектров вынужденного излучения родамина 6Ж и родамина В

Краситель	$\lambda_{\max}^{\text{noc}}$, нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{\text{noc}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{\text{fl}}$, нм	F_f	$\lambda_{\max}^{\text{ген}}$, нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{\text{ген}}$, нм	Порог генерации МВт/см ²
Родамин 6Ж	524	42	566	58	0,78	566	23	0,38
Родамин 6Ж с Ag NPs	524	42	566	43	-	566	3,5	0,17
Родамин В	556	46	596	38	0,54	594	20	0,44
Родамин В с Ag NPs	556	46	596	31	-	594	12	0,3

Таким образом, получена генерация вынужденного излучения молекул красителей пленке пористого оксида алюминия. В случае родамина 6Ж установлено, что при плотности мощности источника накачки $0,1 \text{ МВт/см}^2$ наблюдается лишь спектр лазерно-индуцированной флуоресценции красителя. При достижении мощности источника накачки $0,38 \text{ МВт/см}^2$ на фоне спектра лазерно-индуцированной флуоресценции появляется узкая полоса генерации лазерного излучения с максимумом на длине волны 566 нм. Присутствие НЧ серебра в пористом оксиде алюминия приводит к понижению порога генерации вынужденного излучения красителя. Для родамина В плазмонный эффект НЧ серебра на вынужденное излучение ниже, чем для родамина 6Ж. Это может быть связано с меньшим перекрытием спектров поглощения и флуоресценции красителя и Ag NPs.

Литература:

1. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 480 с.
2. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 96. – P. 113002–113005.
3. Akimov A.V. et al. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots // *Nature.* – 2007. – Vol. 450. – P. 402–406.
4. Atwater H.A. The promise of plasmonics // *Scientific American.* – 2007. – Vol. 296, № 4. – P. 56–62.
5. Barnes W.L., Dereux A., Ebbesen T.W. Surface plasmon subwavelength optics // *Nature.* – 2003. – Vol. 424. – P. 824–830.
6. Smith D.R., Pendry J.B., Wiltshire C.K., Metamaterials and negative refractive index // *Science.* – 2004. – Vol. 305. – P. 788–792.
7. Shalaev V.M. Optical negative-index metamaterials // *Nature photonics.* – 2007. – Vol. 1. – P. 41–48.
8. Новотный Л., Хехт Б. Основы нанооптики. – М.: Физматлит, 2009. – 484 с.
9. Крутяков Ю.Л., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии.* – 2008. – Т. 77, № 3. – С. 242–265.
10. Vedraïne S., Gernigon V., Torchio Ph., Flory F., Heiser T., Leveque P., Escoubas L. Surface plasmon effect on metallic nanoparticles integrated in organic solar cells // *Proc. SPIE.* – 2011. – Vol. 172. – P. 1–7.
11. Schmid G. Ionically cross-linked gold clusters and gold nanoparticles // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47. – P. 3496–3498.

Амангали Р.Е., Ермаков Д.М., Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, химический факультет, студенты гр. ХТНВ-31;

Байсеитова А.С., Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, химический факультет, магистрант гр. МНХ-12

(Научный руководитель – к.х.н., ассоц. проф. **Татеева А.Б.**)

ИССЛЕДОВАНИЕ БИТУМИНОЗНЫХ БУРЫХ УГЛЕЙ МАЙКУБЕНСКОГО И КАРАГАНДИНСКОГО БАССЕЙНА

В процессах получения тепла и электроэнергии уголь выступает как альтернативное нефти и природному газу сырье. Вместе с тем уголь является сырьем для производства химических продуктов и материалов, которые практически не могут быть получены из нефтегазового сырья или для их производства требуются чрезвычайно высокие затраты. К таким продуктам относится горный воск, получаемый экстракцией бурых углей. Современные технологии переработки углей нерентабельны и не могут в настоящее время конкурировать с нефтехимическими производителями. Учитывая огромный химический потенциал углей, следует считать одним из перспективных альтернативных направлений углепереработки разработку эффективных химических методов воздействия. При этом экономически оправданными будут те технологии, которые обеспечат на каждом этапе переработки углей получение как можно большего количества химических продуктов. В последние годы отмечается интенсивный рост числа исследований в области химической переработки угля.