

**ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА НАНОЧАСТИЦ
СЕРЕБРА НА ВНУТРИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ С
УЧАСТИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В
МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ**

Ибраев Н.Х., Селиверстова Е.В.

Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан, niazibraev@mail.ru@mail.ru

Исследовано влияние плазмонных наночастиц серебра на внутри- и межмолекулярные электронные процессы в молекулярных системах. Изучена динамика возбужденных электронов в наночастицах серебра методом флеш-фотолиза. Показано, что плазмонный эффект увеличивает скорость внутри- и межмолекулярных переходов в органических люминофорах.

Ключевые слова: наночастицы металлов, локализованный плазмонный резонанс, оптические свойства, внутримолекулярные переходы, перенос энергии

Локализованный плазмонный резонанс (ЛПР) в металлических наночастиц (НЧ) приводит к значительному усилению электромагнитного поля вокруг них, что является многообещающим эффектом для различных приложений, использующих взаимодействие «свет-вещество». Например, ЛПР используется в SERS-спектроскопии для достижения сверхвысокой чувствительности различных сенсоров вплоть до уровня отдельных молекул, что очень перспективно как для фундаментальных исследований, так и для промышленных приложений. Не менее впечатляющими аспектами применения плазмонных эффектов являются оптические технологии, где молекулы флуорофоров, помещенные вблизи поверхности НЧ металлов, подвергаются действию локальных электромагнитных полей. При этом, в зависимости от расстояния между НЧ и органическими молекулами, скорости излучательных и безызлучательных внутримолекулярных электронных переходов либо увеличиваются, либо уменьшаются. Данные эффекты могут быть использованы при создании оптических пинцетов, а также для высокочувствительных люминесцентных сенсоров, лазерно-активных сред и нанолазеров, опто-электронных устройств и др.

В настоящей работе исследовано влияние плазмонов НЧ металлов на внутри- и межмолекулярные электронные процессы в молекулах органических красителей.

Поскольку при взаимодействии металлических НЧ со светом происходит возбуждение электронов, то, в первую очередь, представлялось интересным изучение релаксации энергии возбуждения в НЧ серебра. При изучении динамики возбужденных электронов в НЧ Ag различного размера при фотовозбуждении лазерными импульсами наносекундной длительности установлено [1], что полоса переходного поглощения НЧ серебра с максимумом около 380 нм имеет тонкую структуру с периодичностью максимумов 6 нм и не зависит от размера НЧ. Предложено теоретическое объяснение наблюдаемой тонкой структуры спектра переходного поглощения на основе гипотезы о вырожденности электронного газа в НЧ металла.

Исследована зависимость интенсивности и времени жизни переходного поглощения от среднего размера НЧ, их концентрации и плотности энергии лазерного возбуждения. Для объяснения наблюдаемых процессов предложена математическая модель, рассматривающая затянутый релаксационный процесс в коллоидной системе как проявление затрудненного теплообмена с окружающей средой. Показано, что в замедленном гетерофазном теплообмене на границе раздела «частица – среда» кинетика «затянута» вплоть до времен порядка несколько десятков наносекунд.

Впервые изучены особенности проявления плазмонного эффекта в полиметиновых красителях с различной сольватохромией [2]. Показано, что эффективность флуоресценции увеличивается примерно в два раза в присутствии плазмонных НЧ с одновременным сокращением времени жизни, что также наблюдается экспериментально.

Была предложена теоретическая модель, позволяющая оценивать квантовый выход флуоресценции (ϕ_f) красителей в присутствии плазмонных НЧ, используя характеристики системы молекула-НЧ и константы скорости внутримолекулярных переходов, рассчитанных с использованием квантово-химических методов. При рассмотрении констант скоростей радиационного распада красителей в ближнем поле плазмонных НЧ и скорости передачи энергии от красителя к НЧ, рассчитанные значения ϕ_f примерно в два раза больше, чем при отсутствии плазмонных НЧ. Расстояние между НЧ и красителем при этом равно 6–8 нм, что согласуется с результатами, ранее полученными нами и другими группами. Наблюдаемый максимальный плазмонный эффект при расстоянии ~10 нм до поверхности НЧ обусловлен конкуренцией между

константами скоростей плазмон-усиленной флуоресценции и передачей энергии от красителя к НЧ.

Изучению влияния плазмонов металлических НЧ на процессы длительного свечения органических люминофоров с участием их триплетных состояний посвящено значительно меньше работ по сравнению с воздействием плазмонов на синглетные состояния. Вместе с тем, долгоживущие триплетные состояния могут быть использованы в различных практических приложениях, например, в процессах генерации синглетного кислорода $^1\text{O}_2$. Многие авторы изучали фосфоресценцию, усиленную НЧ серебра и золота. Однако практически отсутствуют работы, посвященные исследованию длительной люминесценции и переходного поглощения красителей в средах, допированных НЧ серебра.

В работе [3] нами был изучен плазмонный эффект на электронных переходах в молекулах с различным спин-орбитальным взаимодействием. Для исследования были выбраны молекулы родамина 123 (Rh123) и 2Br-родамина 123 (Rh123-2Br). Экспериментальные результаты показали, что в присутствии плазмонных НЧ наблюдается значительный рост эффективности всех видов свечения исследуемых красителей. При этом скорость быстрой флуоресценции изменяется в ~ 5 раз для обоих красителей. В случае замедленной флуоресценции (ЗФ) и фосфоресценции эффекты усиления свечения для Rh123-2Br выше, чем для Rh123.

Для объяснения полученных результатов была предложена теоретическая модель, позволяющая оценивать квантовый выход фосфоресценции молекулы красителя в ближнем поле плазмонной НЧ. Для оценки квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции были рассчитаны константы скоростей излучательных (k_r , k_{phos}) и безызлучательных внутримолекулярных переходов (k_{IC} , k_{ISC} , k_{RISC}). Расчеты наименьших энергий возбуждения дали значения, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными для переходов S_1-S_0 и T_1-S_0 . Рассчитанные квантовые выходы флуоресценции также хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Как показали результаты, наибольший плазмонный эффект для Rh123-2Br связан с тем, что эффект заимствования интенсивности для спин-запрещенного триплет-синглетного перехода ($T_1 \rightarrow S_0$) из разрешенных $S_n \rightarrow S_0$ переходов выше у молекул с тяжелым атомом. Максимальные значения увеличения эффективности фосфоресценции наблюдается на расстоянии 4–5 нм от поверхности НЧ, которое также согласуется с экспериментальными наблюдениями.

На примере галоген-замещенных флуоресцеина изучен эффект тяжелого атома на дезактивации возбужденных электронных состояний молекул красителей на поверхности металлических НЧ [4]. Экспериментальные данные показали, что плазмонный эффект значительно уси-

ливаает поглощение. Увеличение интенсивности и квантового выхода флуоресценции растет в ряду флуоресцеин < 2Вг-флуоресцеин < эозин < эритрозин. Усиление ЗФ и фосфоресценции больше для галогенированных молекул. Фосфоресценция флуоресцеина усиливается в 1,8 раза, а эритрозина – в 5,6 раза. Таким образом, из эксперимента видно, что влияние тяжелых атомов проявляется в уменьшении времени жизни возбужденного синглетного состояния и квантового выхода флуоресценции. Это обусловлено более быстрым интеркомбинационным переходом в триплетное состояние, о чем свидетельствует усиление интенсивности фосфоресценции и ЗФ. Квантово-химическими расчетами исследовано влияние тяжелого атома на константы скорости внутренней конверсии (IC), фосфоресценции и интеркомбинационной конверсии (ISC). Расчеты показали, что замена тяжелого атома в определенных положениях приводит к уменьшению $k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$, от $1 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ для флуоресцеина до $6 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ для эритрозина и $8 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ для эозина. Более медленный процесс внутренней конверсии обусловлен меньшим количеством хороших акцепторных мод электронного возбуждения для безызлучательного перехода между состояниями S_1 и S_0 . Константа скорости фосфоресценции увеличивается на порядок в ряду от флуоресцеина к эритрозину, поскольку в этом ряду увеличивается количество и масса тяжелых атомов. Матричный элемент $\langle S_1 | H_{SO} | T_2 \rangle$ увеличивается с количеством и массой тяжелых атомов. Настоящее исследование предполагает, что триплетное состояние T_1 заселяется по двум каналам: через ISC между состояниями S_1 и T_2 и через IC между состояниями T_2 и T_1 . Рассчитанная константа скорости IC для перехода $T_2 \rightarrow T_1$ составляет около 10^{11} с^{-1} .

Изучено влияние плазмонного эффекта НЧ Ag на синглет-синглетный (S-S) и триплет-синглетный (T-S) перенос энергии в одной и той же донорно-акцепторной паре органических молекул [5]. Установлено, что в плазмонном поле НЧ Ag регистрируется рост эффективности обоих типов переноса энергии. Плазмонный эффект практически одинаково влияет как на S-S, так и на T-S перенос энергии. Коэффициент увеличения константы скорости передач энергии в первом случае составил 2,2 раза, а во втором – 1,98 раза, соответственно. Оценка скоростей передачи энергии с использованием модели электродипольного взаимодействия показала хорошую корреляцию экспериментальных и расчетных данных для S-S переноса энергии.

Таким образом, показано, что при использовании плазмонного эффекта НЧ металлов может быть увеличена скорость как внутри-, так и межмолекулярных переходов в молекулах красителей. Полученные ре-

зультаты могут быть использованы для разработки плазмон-усиленных активных сред перестраиваемых лазеров на красителях и фотовольтаических ячеек.

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP23490195).

Список литературы

1. Ibrayev N., Seliverstova E., Kucherenko M. Features of nanosecond transient absorption of Ag nanoparticles with manifestations of electron gas degeneracy // J. Lumin. – 2022. – Vol. 245. – P. 118760.

2. Ibrayev N. Kh., Seliverstova E. V., Valiev R. R., Kanapina A. E., Ishchenko A. A., Kulinich A. V., Kurten T., Sundholm D. Influence of plasmons on the luminescence properties of solvatochromic merocyanine dyes with different solvatochromism // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25. – P. 22851–22861.

3. Ibrayev N.Kh., Valiev R.R., Seliverstova E.V., Menshova E.P., Nasibullin R.T., Sundholm D. Molecular phosphorescence enhancement by the plasmon field of metal nanoparticles // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Vol. 26. – P. 14624.

4. Ibrayev N., Seliverstova E., Valiev R., Aymagambetova A., Sundholm D.. The effect of heavy atoms on the deactivation of electronic excited states of dye molecules near the surface of metal nanoparticles// Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Vol. 26. – P. 25986.

5. Ibrayev N., Seliverstova E., Temirbayeva D., Ishchenko A. Plasmon effect on simultaneous singlet-singlet and triplet-singlet energy transfer // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 251. – P. 119203.

ОЦЕНКА ГОТОВНОСТИ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ ФИЗИКИ К ПРИМЕНЕНИЮ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБУЧЕНИЯ

С.Г.Карстина

Профессор кафедры физики и нанотехнологий, Карагандинский университет им. академика Е.А.Букедова, Караганда, Казахстан
skarstina@mail.ru

При подготовке преподавателей физики в рамках соответствующих образовательных программ важно обеспечить им накопление