

УДК 565.371.07

Н.Н.Барашков¹, А.А.Алдонгаров², И.С.Иргибаетова², А.И.Мантель²

¹*MicrotracersInc., San Francisco, CA, USA;*

²*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана
(E-mail: enu-2010@yandex.kz)*

Влияние наночастиц золота на люминесцентные свойства полимерных композиций органических красителей

В статье получены полимерные композиции на основе полисилоксана, органических красителей (№ 2416 и 2748) и наночастиц золота. Измерены спектры поглощения и свечения полученных композиций. Показано, что в случае красителя № 2416 добавление наночастиц золота может приводить к увеличению интенсивности свечения при возбуждении на длине волны максимума поглощения наночастиц золота, в то время как добавление наночастиц золота в полимерный раствор красителя № 2748 приводит только к уменьшению квантового выхода свечения.

Ключевые слова: поверхностный плазмонный резонанс, наночастицы золота, органические красители, полисилоксан.

Введение

Контроль свойств поверхности наноматериалов стал областью активных исследований в последние десятилетия [1, 2]. Свойства металлической наночастицы в основном определяются размером, формой, кристаллической структурой и композицией [3]. Металлические наночастицы играют важную роль во многих различных научных и технологических областях, таких как фотография [4], катализ [5], медицина [6], электронные устройства [7], хранение информации [8] и спектроскопия [9]. На сегодня для приготовления металлических наночастиц используется множество методов, таких как фотолиз, радиолиз, использование ультразвука, замещение лигандов в органометаллических комплексах, электрохимический синтез и химическое восстановление натриевым борогидридом или супергидридом [10–16].

Наночастицы благородных металлов обладают уникальными оптическими свойствами из-за их поверхностного плазмонного резонанса (ППР), что представляет коллективное когерентное колебание свободных электронов в резонансе с электромагнитной волной. Плазмонное колебание рассматривается как фотон, сильно связанный с наноразмерным пространством металлической частицы. Плазмонный резонанс приводит к сильному поглощению или рассеянию света наночастицами на резонансной частоте. Коллективное колебание свободных электронов создает локальное электрическое поле.

При помещении люминесцентного материала в область действия локального электрического поля могут изменяться его скорости поглощения и возбуждения, что соответственно меняет излучательную и безызлучательную скорости затухания и квантовый выход. Если длина волны поверхностного плазмонного резонанса перекрывает спектр поглощения люминесцентного материала, то происходит увеличение скоростей поглощения и возбуждения [17]. Эти взаимодействия были предметом теоретических [18], а также экспериментальных [19–22] исследований.

Этот механизм обеспечивает возможность для расширения диапазона люминесцентных материалов, которые могли бы быть использованы в люминесцентных солнечных концентраторах для сбора длинноволнового света.

Синтез

Синтез полисилоксана был осуществлен из двухкомпонентной реакционной системы (производства компании Rhodia Silicones), состоящей из винилсодержащего полисилоксанового олигомера RTV141A и отвердителя RTV141B. Методика синтеза включала в себя следующие стадии:

- 1) смешивание компонентов RTV141A и RTV141B в соотношении 10:1 (по весу);
- 2) дегазирование смеси в низком вакууме для удаления газовых пузырьков;
- 3) нагревание приготовленной смеси при 60 °С в течение 12 ч.

Введение квантовых точек золота осуществлялось по опубликованной методике [23] путем предварительного смешивания ацетонового раствора хлороауриновой кислоты (HAuCl_4 , Сигма-Алдридж, Каталог № 50790) с полисилоксановым олигомером RTV141A при концентрации HAuCl_4 0,0005 % с последующим испарением ацетона при нагревании до 55–60 °С в течение 0,5–1,0 ч. Полученный бледно-желтый раствор смешивался с отвердителем RTV141B в соотношении 10:1 (по весу) и подвергался нагреванию при температуре 60 °С в течение 12–24 ч.

Результаты и обсуждение

При получении полисилоксана с наночастицами золота было обнаружено, что окраска образующегося полимера медленно меняется от желтой к серовато-малиновой вследствие восстановления трехвалентного золота в нольвалентное. Отмеченное изменение в окраске объясняется появлением широкой бесструктурной полосы с максимумом при 540–545 нм в спектре поглощения полисилоксана (рис. 1). Измерение спектров поглощения проводилось на спектрофотометре фирмы Analytic jena модель Specord 250 plus, а спектры свечения измерялись на спектрофлуориметре Флюорат-02 Панорама. По мере увеличения концентрации квантовых точек золота интенсивность этой полосы возрастает и максимум поглощения сдвигается в сторону длинноволновой части спектра, достигая 550–555 нм при концентрации золота 0,001–0,003 %.

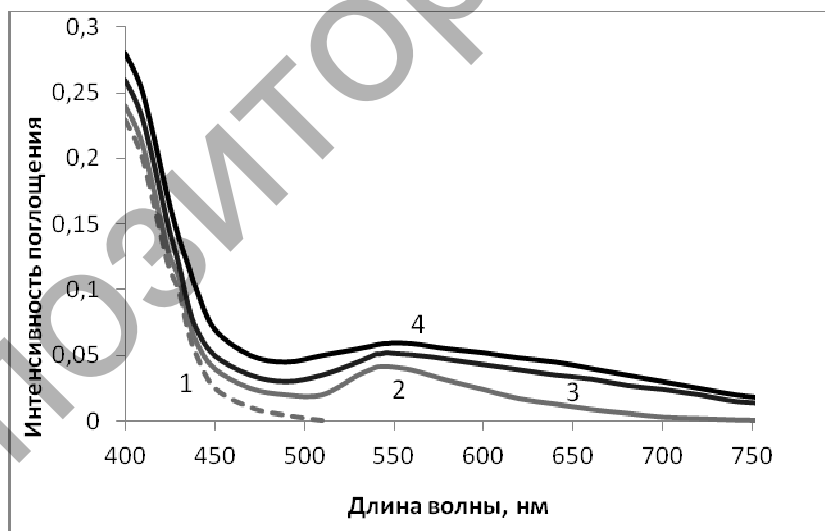


Рисунок 1. Спектры поглощения твердых растворов хлороауриновой кислоты (кривая 1) и квантовых точек золота с концентрацией в полисилоксане 0,0007 % (кривая 2), 0,001 % (кривая 3) и 0,0013 % (кривая 4)

По-видимому, процесс восстановления в некоторой степени конкурирует с процессом отверждения олигомера, так как при концентрации HAuCl_4 от 0,001 % до 0,005 % наблюдается замедление отверждения олигомера RTV141A, и до полного отверждения требуется более продолжительное нагревание (от 18 до 24 ч).

Проведенное исследование спектров флуоресценции полученных композиций показало, что по мере увеличения концентрации квантовых точек золота появляется и постепенно усиливается мало-

интенсивная флуоресценция с основным максимумом при 585–590 нм. Из рисунка 2, где приведен спектр флуоресценции квантовых точек золота в полисилоксановом полимере, обнаруживается также присутствие малоинтенсивной бесструктурной полосы с максимумом при 750–800 нм.

Флуоресцентное поведение полисилоксановых композиций, содержащих квантовые точки золота, неплохо согласуется с литературными данными [24], которые свидетельствуют в пользу того, что испускание в области 590 нм обусловлено электронными *sp*-переходами между *sp*-уровнями (лежащими ниже Ферми-уровня) и первым *d1*-уровнем. Как и в случае других металлов, этот процесс представляет собой одну из стадий ступенчатого процесса, который включает в себя возбуждение электронно-дырочной пары и испускание вследствие электронно-дырочной рекомбинации [25].

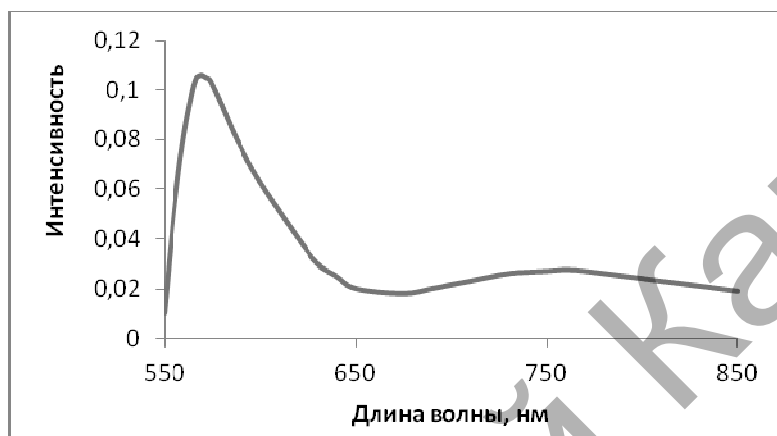


Рисунок 2. Спектр флуоресценции твердого раствора наночастиц золота в полисилоксане с концентрацией 0,0013 % при возбуждении излучением на длине волны 540 нм

Для получения композиций полисилоксанов с красителями N,N'-бис[(4-фенилсульфонат)-3,4,9,10-перилендикарбоксимид (краситель № 2416 — рис. 3) и 2,3,6,7,12,13,16,17-октагидро-1H,5H,11H,15H-ксантено[2,3,4-ij:5,6,7-ij']дихинолизина-18 тетрафторборат (краситель № 2748 — рис. 4) 7×10^{-4} моль/л и $1,8 \times 10^{-4}$ моль/л соответственно предварительно готовили растворы красителей в ацетонитриле (12 мг красителя № 2416 в 10 мл) или ацетоне (13 мг красителя № 2748 в 10 мл). Затем 15 мл олигомера RTV141A смешивали с 0,7 мл раствора красителя № 2416 в ацетонитриле и 10 мл раствора красителя № 2748 — в ацетоне. После этого растворители удалялись испарением при нагревании на водяной бане до температуры 50–60 °С.

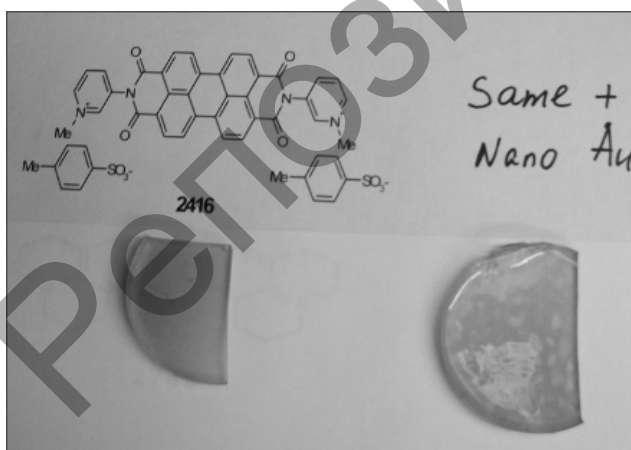


Рисунок 3. Твердый раствор красителя № 2416 в полисилоксане: слева — без наночастиц золота; справа — с наночастицами золота 0,0005 %

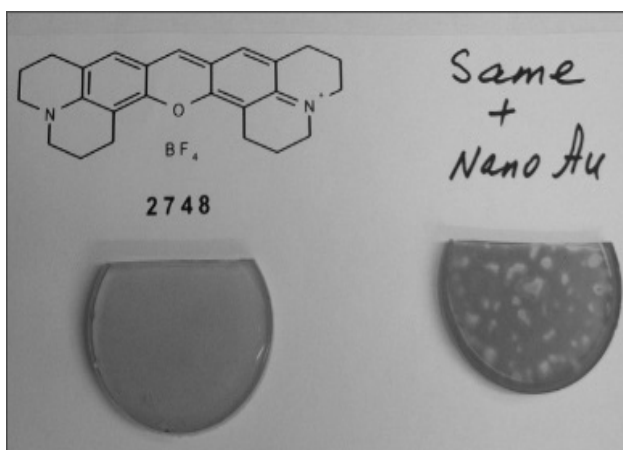


Рисунок 4. Твердый раствор красителя № 2748 в полисилоксане: слева — без наночастиц золота; справа — с наночастицами золота 0,0005 %

Выбор ацетонитрила в качестве растворителя для красителя № 2416 связан с тем, что краситель практически не растворим в ацетоне. К сожалению, при смешивании ацетонитрила с полисилоксано-

вым олигомером RTV141A наблюдается заметное помутнение, которое после отверждения с помощью RTV141B приводит к частичной потере оптической однородности отвержденного окрашенного полимера (рис. 3). Как видно из рисунка 3, помутнение усиливается при введении квантовых точек золота в полимер. По-видимому, олигомер RTV141A более чувствителен к потере оптической однородности в том случае, когда компоненты полимерной системы вводились через комбинацию растворителей «ацетонитрил – ацетон». Однако частичную потерю оптической однородности в случае системы «полисилоксан – краситель № 2748 — квантовые точки золота» (рис. 4), которая была получена без участия ацетонитрила в качестве растворителя, следует отнести к другим факторам, в частности, к возможному взаимодействию красителя с хлороауриновой кислотой.

Следует отметить, что в случае обоих красителей введение их в массу полисилоксанового олигомера RTV141A приводит к заметному изменению в спектрах поглощения. В частности, спектр поглощения красителя № 2416 в ацетонитриле очень близок к его спектру, измеренному в этаноле (рис. 5).

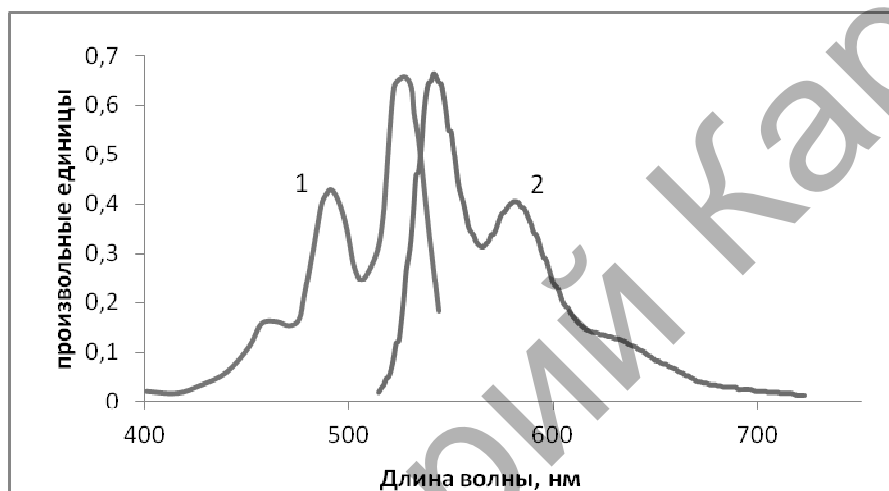
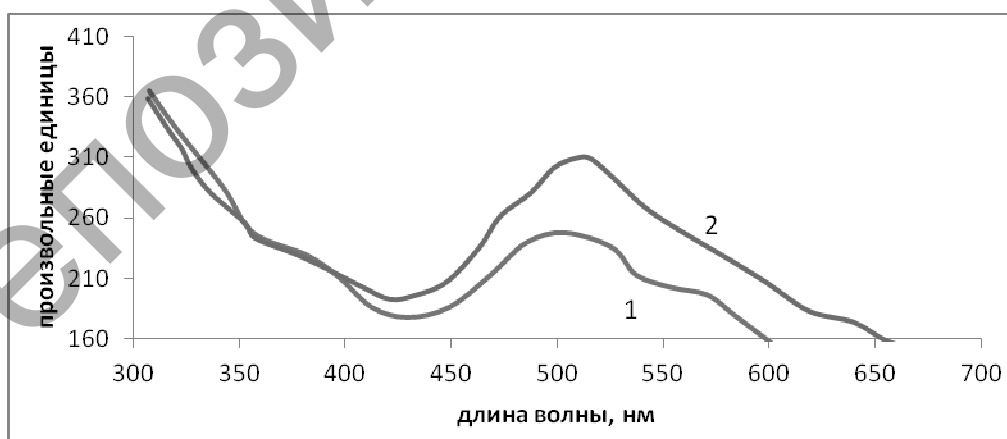


Рисунок 5. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) красителя № 2416 в этаноле

Из рисунков 5 и 6, где приведены спектры поглощения красителя № 2416 в полисилоксане следует, что полимерная матрица способствует потере колебательной структуры в спектрах, расширению полос поглощения и их сдвигу в длинноволновую область спектра.



1 — без добавления наночастиц золота;
2 — с добавлением 0,0005 % наночастиц золота

Рисунок 6. Спектры поглощения красителя № 2416 ($0,7 \times 10^{-4}$ моль/л) в полисилоксане

Аналогичный вывод можно сделать из сопоставления спектров, измеренных для красителя № 2748 в растворе ацетона (рис. 7) и в полисилоксановой матрице (рис. 8).

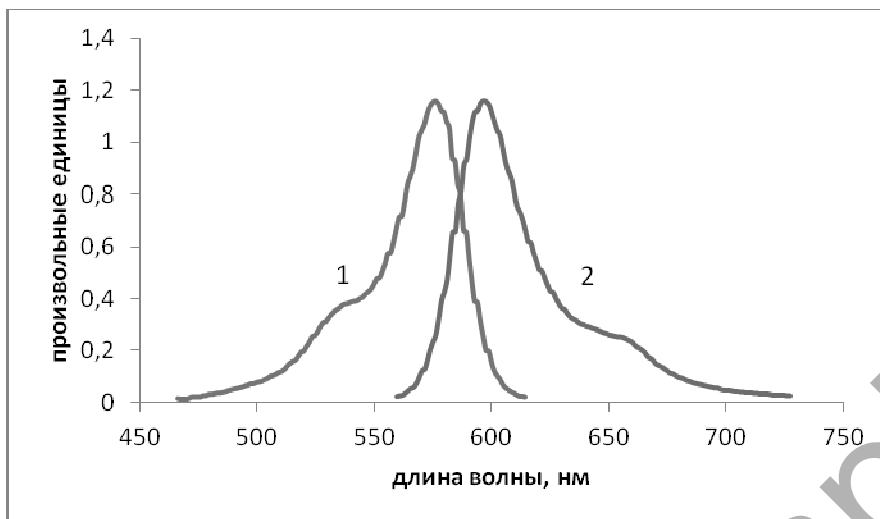
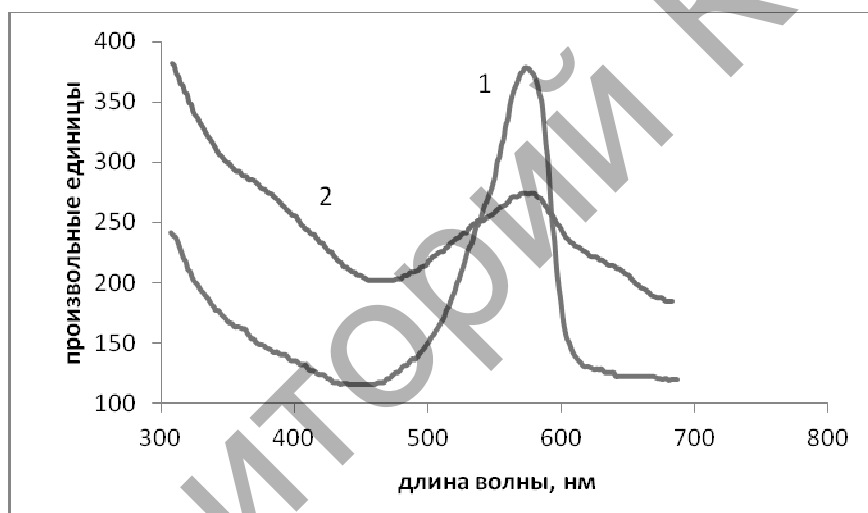


Рисунок 7. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) красителя № 2748 в ацетоне



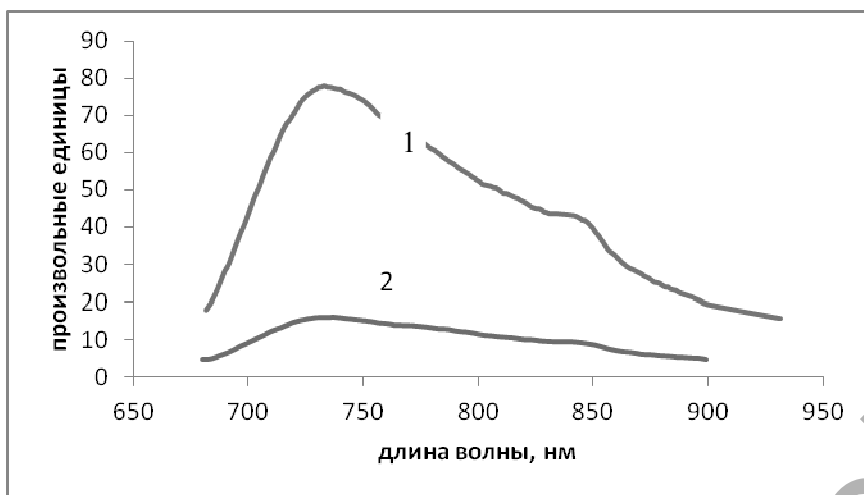
1 — без наночастиц золота; 2 — с добавлением 0,0005 % наночастиц золота

Рисунок 8. Спектр поглощения красителя № 2748 ($1,8 \times 10^{-4}$ моль/л) в полисилоксане

Спектры флуоресценции твердых растворов красителей № 2416 и 2748 в присутствии квантовых точек золота и в их отсутствие исследовали при двух типах возбуждения: при 510 нм и 574 нм, что соответствует максимумам поглощения соответствующих красителей в полимерной матрице (рис. 6 и 8), а также при 540 нм, что соответствует максимуму поглощения в спектре квантовых точек золота.

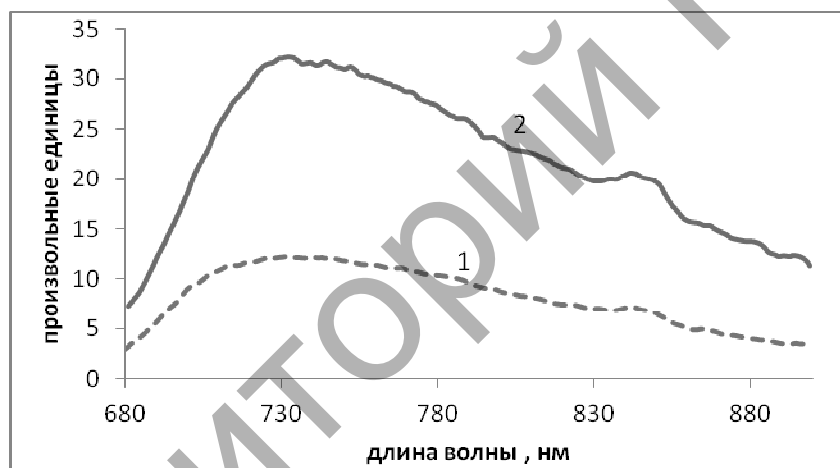
1. Спектры флуоресценции твердых растворов красителя № 2416 в полисилоксановой матрице

Как видно из рисунка 9, добавление наночастиц золота к твердому раствору красителя № 2416 приводит к тушению свечения красителя при возбуждении на длине волны максимума поглощения красителя 510 нм. Однако при возбуждении того же раствора излучением на длине волны максимума поглощения наночастиц золота 540 нм происходит усиление флуоресценции при добавлении наночастиц золота (рис. 10). Данное усиление флуоресценции можно отнести к ППР.



1 — без добавления наночастиц золота; 2 — с добавлением 0,0005 % наночастиц золота

Рисунок 9. Спектры флуоресценции красителя № 2416 в полисилоксане при возбуждении на длине волны 510 нм (условия регистрации флуоресценции идентичные)

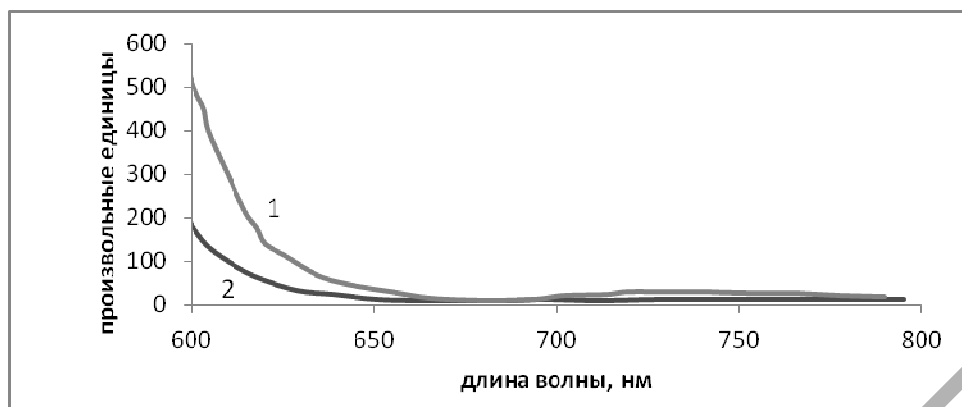


1 — без добавления наночастиц золота; 2 — с добавлением 0,0005 % наночастиц золота

Рисунок 10. Спектры флуоресценции красителя № 2416 в полисилоксане при возбуждении на длине волны 540 нм (условия регистрации флуоресценции идентичные)

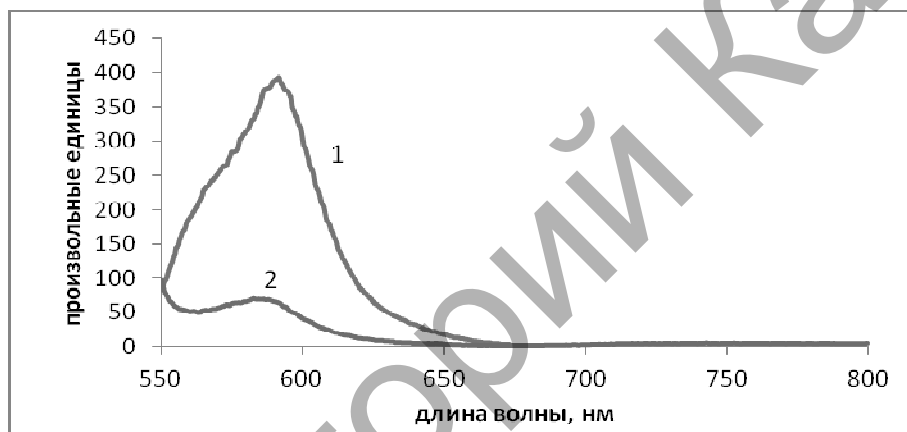
2. Спектры флуоресценции твердых растворов красителя № 2748 в полисилоксановой матрице

В случае твердых растворов красителя № 2748 добавление наночастиц золота приводит только к тушению флуоресценции красителя вне зависимости от длины волны возбуждения — 574 нм и 540 нм (рис. 11 и 12). Тушение свечения в этом случае можно отнести к безызлучательному переносу энергии возбуждения с красителя на наноразмерные кристаллы золота [26].



1 — без добавления наночастиц золота; 2 — с добавлением 0,0005 % наночастиц золота

Рисунок 11. Спектры флуоресценции красителя № 2748 в полисилоксане при возбуждении на длине волны 574 нм (условия регистрации флуоресценции идентичные)



1 — без добавления наночастиц золота; 2 — с добавлением 0,0005 % наночастиц золота

Рисунок 12. Спектры флуоресценции красителя № 2748 в полисилоксане при возбуждении на длине волны 540 нм (условия регистрации флуоресценции идентичные)

Выводы

1. Введение красителя № 2416 в полисилоксановую матрицу приводит практически к полному тушению флуоресценции молекулярной формы перилендиимидного хромофора (это следует из сравнения спектров, показанных на рисунках 3, 7 и 9).

2. Вместо интенсивных полос флуоресценции молекулярной формы красителя № 2416 в области 540–600 нм наблюдается появление малоинтенсивной полосы при 730–740 нм, которая проявляется при обеих длинах возбуждения (510 и 540 нм), как для системы «полисилоксан – краситель – квантовые точки золота», так и в отсутствие квантовых точек золота.

3. Обнаружена заметная разница в флуоресцентном поведении системы «полисилоксан – краситель № 2416 – квантовые точки золота» и той же системы без добавления квантовых точек золота, которая состоит в том, что при возбуждении в максимум поглощения красителя (510 нм) присутствие квантовых точек Au снижает интенсивность полосы при 730–740 нм. В то же время при возбуждении в максимум поглощения квантовых точек Au (540 нм) система «полисилоксан – краситель – квантовые точки золота», наоборот, флуоресцирует более интенсивно.

4. При введении красителя № 2748 в полисилоксановую матрицу характер флуоресценции молекулярной формы родаминового хромофора с максимумом в области 595–600 нм практически не изменяется (это следует из сравнения спектров, показанных на рисунках 5, 11 и 12).

5. Характер возбуждения флуоресценции красителя № 2748 в полисилоксановой матрице (т.е. возбуждение в полосу поглощения хромофора при 574 нм или возбуждение в максимум погло-

щения квантовых точек Au при 540 нм) не изменяет природу влияния квантовых точек на интенсивность свечения: их присутствие в обоих случаях снижает эту интенсивность.

Список литературы

- 1 *Brust M., Kiely C.J.* Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver: a short topical review // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* — 2002. — Vol. 202, No. 2–3. — P. 175–186.
- 2 *Henglein A.* Physicochemical properties of small metal particles and the atom-to metal transition // *J. Phys. Chem.* — 1993. — Vol. 97, No. 21. — P. 5457–5471.
- 3 *Daniel M.C., Astruc D.* Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology // *Chem. Rev.* — 2004. — Vol. 104, No. 1. — P. 293–346.
- 4 *Schon G., Simon U.* A fascinating new field in colloid science: small ligand-stabilized metal clusters and their possible application in microelectronics // *Colloid Polym. Sci.* — 1995. — Vol. 273, No. 3. — P. 202–218.
- 5 *Hirai H., Wakabayashi H., Komiyama M.* Polymer-protected copper colloids as catalysts for selective hydration of acrylonitrile // *Chem. Lett.* — 1983. — Vol. 12, No. 7. — P. 1047–1050.
- 6 *Bhargava S.K., Booth J.M., Agrawal S., Coloe P., Kar G.* Gold nanoparticle formation during bromoaurate reduction by amino acids // *Langmuir.* — 2005. — Vol. 21, No. 13. — P. 5949–5956.
- 7 *Pan A., Yang H., Liu R., Yu R., Zou B., Wang Zh.* Color-tunable photoluminescence of alloyed CdSe_xSe_{1-x} nanobelts // *J. Am. Chem. Soc.* — 2005. — Vol. 127, No. 45. — P. 15692–15693.
- 8 *Peysler L., Vinson A., Bartko A., Dickinson R.* Photoactivated fluorescence from individual silver nanoclusters // *Science.* — 2001. — Vol. 291. — P. 103–106.
- 9 *Haes A., Haynes C., McFarland A., Schatz G., Van Duyne R., Zhou S.* Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy // *MRS Bull.* — 2005. — Vol. 30, No. 5. — P. 368–375.
- 10 *Jin R., Cao Y., Mirkin C.A., Kelly K.L., Schatz G.C., Zheng J.G.* Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // *Science.* — 2001. — Vol. 294. — P. 1901–1903.
- 11 *Nikoobakht B., Wang M., El-Sayed J.* Self-assembly of gold nanorods // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — Vol. 104, No. 36. — P. 8635–8640.
- 12 *Yee C., Jordan R., Ulman A., White H., King A., Rafailovich M.* Novel one-phase synthesis of thiol-functionalized gold, palladium, and iridium nanoparticles using superhydride // *Langmuir.* — 1999. — Vol. 15, No. 10. — P. 3486–3491.
- 13 *Warren S., Jackson A., Cater-Cyker Z., DiSalvo F., Wiesner U.* Nanoparticle synthesis via the photochemical polythiol process // *J. Am. Chem. Soc.* — 2007. — Vol. 129, No. 33. — P. 10072–10073.
- 14 *Wang J., Ihn K., Kang Y.* Gold nanoparticle patterns on polymer films in the presence of poly(amidoamine) dendrimers // *Langmuir.* — 2002. — Vol. 18, No. 21. — P. 8246–8249.
- 15 *Linnert T., Mulvaney P., Henglein A., Weller H.* Nonmetallic silver clusters in aqueous solution: preparation and photolysis // *J. Am. Chem. Soc.* — 1990. — Vol. 112, No. 12. — P. 4657–4664.
- 16 *Yeung S., Hobson R., Biggs S., Grieser F.* Formation of gold sols using ultrasound // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1993. — Vol. 24, No. 23. — P. 378–379.
- 17 *Wokaun A., Lutz H.-P., King A.P., Wild U.P., Ernst R.R.* Energy transfer in surface enhanced luminescence // *J. Chem. Phys.* — 1983. — Vol. 79. — P. 509.
- 18 *Chance R.R., Prock A., Silbey R.* Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces // *Adv. Chem. Phys.* — 1973. — Vol. 37. — P. 1–65.
- 19 *Lakowicz J.R., Shen Y., D'Auria S., Malicka J., Fang J., Gryczynski Z., Gryczynski I.* Radiative Decay Engineering: 2. Effects of Silver Island Films on Fluorescence Intensity, Lifetimes, and Resonance Energy Transfer // *Anal. Biochem.* — 2002. — Vol. 301. — P. 261–277.
- 20 *Chen Y., Munechika K., Plante I.J., Munro A.M., Skrabalak S.E., Xia Y., Ginger D.S.* Excitation enhancement of CdSe quantum dots by single metal nanoparticles // *App. Phys. Lett.* — 2008. — Vol. 93. — P. 53–106.
- 21 *Tam F., Goodrich G.P., Johnson B.R., Halas N.J.* Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence // *Nano Lett.* — 2007. — Vol. 7. — P. 496–501.
- 22 *Musken O.L., Giannini V., Sánchez-Gil J.A., Rivas J.G.* Strong Enhancement of the Radiative Decay Rate of Emitters by Single Plasmonic Nanoantennas // *Nano Lett.* — 2007. — Vol. 7. — P. 2871–2875.
- 23 *Buffa M. et al.* Dye-doped polysiloxane rubbers for luminescent solar concentrator systems // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* — 2012. — P. 114–118.
- 24 *Noginov M.A., Zhu G., Gavrilenko V.I.* Sensitized nonlinear emission of gold Nanoparticles // *Optics Express.* — 2007. — Vol. 15, No. 24. — P. 15648.
- 25 *Boyd G.T., Yu Z.H., Shen Y.R.* Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 33. — P. 7923–7936.
- 26 *Sen T., Patra A.* Formation of Self-Assembled Au Nanoparticles and the Study of Their Optical Properties by Steady-State and Time-Resolved Spectroscopies // *J. Phys. Chem. C.* — 2009. — Vol. 113. — P. 13125–13132.

Н.Н.Барашков, А.А.Алдонғаров, И.С.Ирғибаева, А.И.Мантель

Органикалық бояғыштардың полимерлі композиттерінің люминесцентті қасиеттеріне алтын нанобөлшектерінің әсері

Полисилоксан, органикалық бояғыштар (№ 2416 және 2748) мен алтын нанобөлшектерінің негізінде полимерлер композиттері алынды. Олардың жұту және шағылу спектрлері өлшенген. Бояғыш № 2416-ға алтын нанобөлшектерін қосқанда, алтын нанобөлшектерінің толқын ұзындығы максимум қозудағы жұтуында шағылу қарқындылығы өсуіне алып келеді, ал алтын нанобөлшектерін бояғыштың № 2748 полимер еріткіштеріне қосқанда, тек кванттық шағылуының кемуі байқалады.

N.N.Barashkov, A.A.Aldongarov, I.S.Irgibayeva, A.I.Mantel

Effect of gold nanoparticles on luminescent properties of polymer compositions of organic dyes

Polymer compositions were obtained based on polysiloxane, organic dyes (No. 2416 and 2748) and gold nanoparticles. The spectra of absorption and emission of the obtained compositions were measured. It was shown that addition of gold nanoparticles to the composition of dye No. 2416 could lead to an increase of luminescence intensity under excitation wavelength corresponding to the maximum of gold nanoparticles absorption. In case of polysiloxane composition of the dye No. 2748 presence of gold nanoparticles leads only to decrease in the quantum yield of luminescence.