

# Влияние наночастиц серебра на релаксационные процессы и эффективность диполь-дипольного переноса энергии между молекулами красителей в пленках полиметилметакрилата

В.В.Брюханов, Е.И.Константинова, Р.Ю.Боркунов, М.В.Царьков, В.А.Слежкин

*Методами фемтосекундного и пикосекундного лазерного фотовозбуждения исследованы в широком диапазоне температур флуоресценция и фосфоресценция красителей в тонких пленках полиметилметакрилата (ПММА) в присутствии абляционных наночастиц серебра. Измерены длительности и спектрально-кинетические характеристики флуоресценции и фосфоресценции молекул родамина 6Ж (Р6Ж) в пленках ПММА в диапазоне температур 80–330 К. Определена энергия активации температурного тушения флуоресценции молекул в присутствии абляционных наночастиц серебра. Проведена оценка скорости колебательной релаксации Р6Ж в пленках ПММА; исследована эффективность и определены константы диполь-дипольного переноса электронной энергии между молекулами Р6Ж и бриллиантового зеленого, усиленного плазмонным взаимодействием с абляционными наночастицами серебра.*

**Ключевые слова:** абляция, наночастицы серебра, родамин 6Ж, пленки полиметилметакрилата, диполь-дипольный перенос, плазмонный резонанс, «горячая» флуоресценция, фемтосекундное фотовозбуждение, низкие температуры,  $\beta$ -релаксация.

## 1. Введение

Локальный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР) привлекает внимание исследователей и практиков в связи с возможностью его использования в нанофотонике [1], в гибридных и полимерных фотовольтаических преобразователях [2], в оптоэлектронных приборах и сенсорах [3, 4], а также при создании дипольных нанолазеров с наноантенной [5].

Важнейшим направлением оптической нанофотоники является использование полимерных материалов в качестве матриц для люминофоров, квантовых точек, люминесцирующих комплексов редкоземельных элементов и других люминесцирующих комплексов, которые участвуют в процессах передачи и преобразования электронной энергии в различных практических приложениях. Например, в полимерные матрицы можно имплантировать ионы серебра [6] и тем самым получить металлическую наноплазму, в которой имеет место ЛППР. Внося в волоконно-оптический световод наночастицы металлов, получают высокочувствительные датчики аварийных ситуаций [7]; внедряя в полимер при стекловании наночастицы серебра или золота, можно целенаправленно увеличить эффективность переноса электронной энергии [8, 9] или использовать полимерные пленки полиметилметакрилата (ПММА) с наночастицами металлов и молекулами люминофоров в концентраторах солнечной энергии [10, 11]. Вместе с тем при внесении в полимер наночастиц металлов в виде зольей могут быть изменены не только оптиче-

ские свойства полимерной пленки, но и ее структурные и релаксационные свойства.

В настоящей работе спектрально-кинетическими методами в широком диапазоне температур исследованы пленки ПММА, содержащие красители (родамин 6Ж (Р6Ж) и бриллиантовый зеленый (БЗ)) и наночастицы серебра, полученные методом лазерной абляции в жидкости.

## 2. Методика эксперимента

Выбор для исследования красителей Р6Ж и БЗ обусловлен хорошим перекрытием их спектров флуоресценции и поглощения. Полиметилметакрилатные пленки изготавливали методом полива на стекло растворов хлороформа с красителями и ПММА квалификации ЧДА. После высыхания при комнатной температуре толщина пленок  $d \approx 40$  мкм. Концентрация Р6Ж в пленках  $C = 3.1 \times 10^{-3}$  и  $5 \times 10^{-4}$  М, а БЗ –  $7.8 \times 10^{-4}$  и  $1.6 \times 10^{-4}$  М.

Наночастицы серебра генерировали в течение 8 мин методом лазерной абляции полированной серебряной пластины в хлороформе с помощью излучения фемтосекундного лазера с компрессором марки ТЕТА-25 (Avesta, Россия) (длительность импульса без компрессора  $\tau = 280$  фс, с компрессором – 30 фс, максимальная энергия импульса  $W = 240$  мкДж на длине волны  $\lambda = 1064$  нм).

Частоту следования и количество импульсов задавали по программе с компьютера. Объем хлороформа в кювете с мишенью  $V$  составлял 2.5 мл, толщина слоя жидкости над поверхностью серебряной пластины  $l = 3$  мм. Коллоидный раствор абляционных наночастиц (АНЧ) был устойчив в течение четырех недель. Концентрация АНЧ серебра в растворе после абляции  $C_0 = 0.85 \times 10^{-9}$  М. В раствор с АНЧ добавляли красители и ПММА, и затем раствор наносили на стекло. Спектры и длительности флуоресценции молекул измеряли с помощью оптической модульной системы Fluorolog-3 (Horiba, Франция). Для возбуждения флуоресценции молекул красителей в пленках ПММА в этой системе использовался импульс-

**В.В.Брюханов, Р.Ю.Боркунов, М.В.Царьков.** Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Россия, 236041 Калининград, ул. Невского, 14; e-mail: bryukhanov\_v.v@mail.ru  
**Е.И.Константинова, В.А.Слежкин.** Калининградский государственный технический университет, Россия, 236022 Калининград, Советский просп., 1; e-mail: konstantinovaeliz@gmail.com

Поступила в редакцию 24 февраля 2015 г., после доработки – 12 апреля 2015 г.

ный пикосекундный лазерный диод NanoLed ( $\lambda = 508$  нм,  $\tau < 200$  пс), излучающий в полосе поглощения молекул Р6Ж. Длительности флуоресценции измерялись с помощью модуля счета фотонов TCSPC (Horiba, Франция) с погрешностью 3%–4% при выборке из трех-четырех различных пленок ПММА с красителем. Фемтосекундное фотовозбуждение молекул красителей в пленках осуществляли на оригинальной установке, схема которой приведена рис.1. Погрешность измерения длительности флуоресценции с использованием этой установки составляла 4%–5%. Спектры поглощения регистрировались на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Япония) в диапазоне 300–700 нм. Низкотемпературные спектрально-кинетические измерения флуоресценции и фосфоресценции пленок ПММА с красителем Р6Ж проводились при фемтосекундном фотовозбуждении ( $\lambda = 516$  нм) в низкотемпературном автоматическом азотном криостате Optistat DN2-V (Oxford Instruments, Англия) и при возбуждении излучением ( $\lambda = 532$  нм,  $P = 20$ –25 мВт) непрерывного лазера LCS-DTL-317 (Laser-Export Co. Ltd, Россия). Спектры свечения исследовались с помощью монохроматора ML44 (Solar Laser Systems, Беларусь) с модулем ФЭУ Н10720-110 (Hamamatsu,  $\Delta t < 0.5$  нс). Точность позиционирования спектров  $\Delta\lambda \approx 0.2$  нм. Осциллограммы свечений регистрировались на осциллографе Tektronix DPO4104В ( $\Delta t < 0.35$  нс). Размеры АНЧ серебра определялись на фотокорреляционной установке Photocor-Complex (Россия). Относительная ошибка измерения размеров наночастиц составляла  $\sim 10\%$ .

### 3. Экспериментальные результаты

На рис.1 показана схема оригинальной, полностью автоматизированной флуоресцентной установки на базе фемтосекундного и непрерывного лазеров с электронным низкотемпературным азотным криостатом, из которой

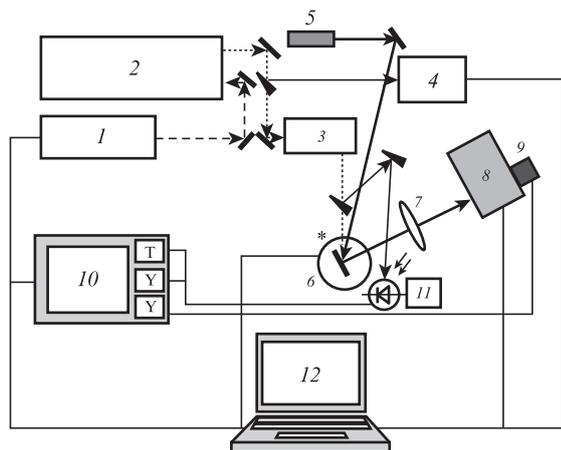


Рис.1. Схема установки:

1 – генератор фемтосекундных импульсов «ТЕТА-25» ( $f = 20$  кГц, Avesta, Россия); 2 – компрессор фемтосекундных лазерных импульсов Compulse (Avesta, Россия); 3 – генератор 2-й гармоники (Avesta, Россия); 4 – фемтосекундный одноимпульсный автокоррелятор ASF-20 (Avesta, Россия); 5 – лазер твердотельный непрерывный LCS-DTL-317 (Laser-Export Co. Ltd, Россия); 6 – криостат Optistat DN2-V (Oxford Instruments, Англия) с образцом; 7 – объектив; 8 – монохроматор ML-44 (Solar Laser Systems, Беларусь); 9 – ФЭУ Н10720-110 (Hamamatsu, Япония); 10 – высокоскоростной цифровой осциллограф Tektronix DPO4104В; 11 – высокоскоростной лавинный фотодиод SAE500NX (Азимут-Фотоникс, Россия); 12 – компьютер.

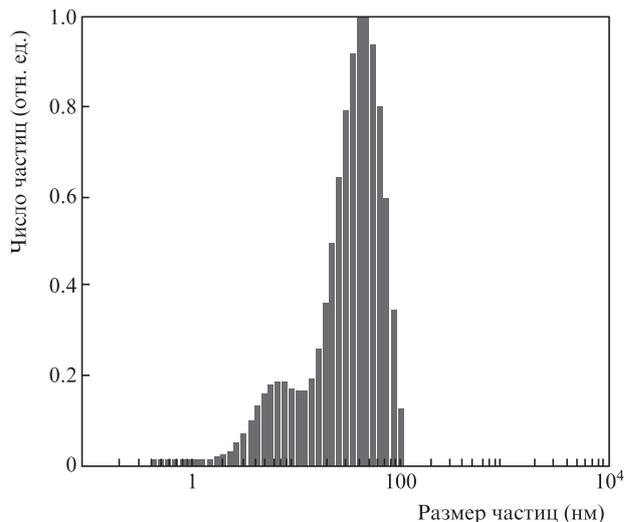


Рис.2. Функция распределения наночастиц по размерам после лазерной абляции АНЧ серебра в хлороформе, полученная методом фотонной корреляционной спектроскопии на приборе Photocor-Complex.

видны особенности работы фемтосекундного лазерного комплекса.

На рис.2 представлена функция распределения по размерам АНЧ серебра в хлороформе.

В результате лазерной абляции в хлороформе были выявлены частицы двух основных размеров, причем большую часть из них составляли частицы со средним размером  $r \approx 42$  нм. Синтез наночастиц указанных размеров осуществлялся по описанной выше методике при плотности энергии лазерного воздействия  $\sim 4.4$  Дж/см<sup>2</sup> и каверне в серебряной пластине размером  $\sim 30$  мкм (измерено методом АСМ-микроскопии). На рис.3 представлены спектры поглощения АНЧ серебра, а также спектры люминесценции (флуоресценции и фосфоресценции) и поглощения молекул красителей Р6Ж и БЗ в пленках ПММА.

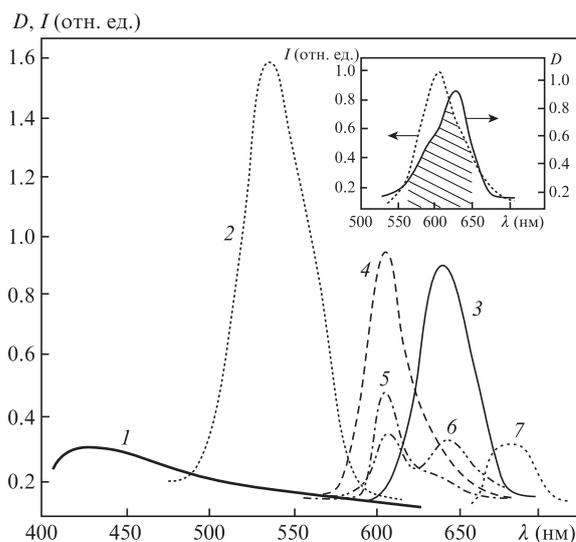


Рис.3. Спектры поглощения АНЧ серебра в хлороформе ( $I$ ,  $C = 0.85 \times 10^{-9}$  М) и красителей в пленке ПММА: Р6Ж (2,  $C = 3.1 \times 10^{-3}$  М) и БЗ (3,  $C = 7.8 \times 10^{-4}$  М), а также спектры флуоресценции красителей в пленке ПММА: Р6Ж (4,  $C = 3.1 \times 10^{-3}$  М), Р6Ж ( $C = 3.1 \times 10^{-3}$  М) и БЗ ( $C = 1.6 \times 10^{-4}$  М) (5), Р6Ж ( $C = 3.1 \times 10^{-3}$  М) и БЗ ( $C = 7.8 \times 10^{-4}$  М) (6) и Р6Ж (7). На вставке – спектры флуоресценции молекул донора (Р6Ж) и поглощения акцептора (БЗ).

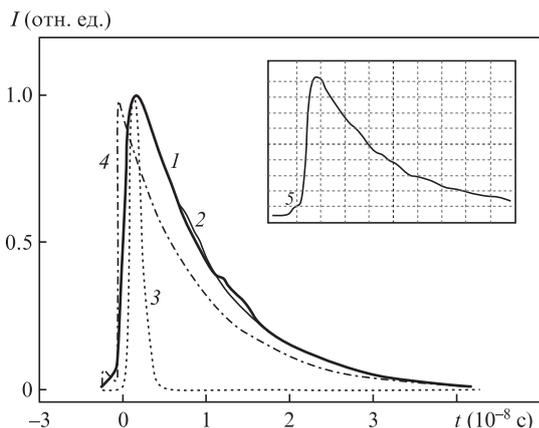


Рис.4. Осциллограммы флуоресценции Р6Ж ( $C = 5 \times 10^{-4}$  М) в ПММА и результаты их математической обработки: 1 – реальная осциллограмма флуоресценции молекул Р6Ж; 2 – подобранный образ осциллограммы; 3 – аппаратная функция системы ФЭУ–осциллограф; 4 – свертка аппаратной функции и образа сигнала. На вставке – осциллограмма флуоресценции Р6Ж, 5 – полоса «горячей» флуоресценции.

В первой серии экспериментов были исследованы процессы дезактивации молекул Р6Ж ( $C = 5 \times 10^{-4}$  М) в ПММА при комнатной температуре и при фотовозбуждении флуоресценции фемтосекундным лазерным излучением ( $\lambda = 516$  нм) с регистрацией сигналов флуоресценции ( $\lambda = 580$  нм) и фосфоресценции ( $\lambda = 690$  нм) с помощью ФЭУ и осциллографа с входным сопротивлением  $R = 50$  Ом. На вставке (рис.4) представлена осциллограмма флуоресценции Р6Ж в пленке ПММА. Осциллограмма была обработана стандартным способом: подобран экспоненциальный образ кривой затухания и произведена его свертка с аппаратной функцией системы ФЭУ–осциллограф [12]. Из рис. 4 видно, что на начальном участке осциллограммы имеется небольшой пик (5), обусловленный дополнительным свечением.

Следует отметить, что появление этого сигнала наблюдалось при интенсивностях возбуждающего излучения до 2.3 ГВт/см<sup>2</sup> или объемной плотности его энергии до величин  $\sim 0.357$  Дж/см<sup>3</sup> ( $\sim 3.57 \times 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>). Интенсивность этого свечения в  $\sim 33.6$  раза меньше интенсивности в максимуме основного сигнала. Можно предположить, что данное свечение относится к «горячей» флуоресценции, обнаруженной и исследованной ранее в спиртовых растворах молекул Р6Ж [13]. Фотовозбуждение молекул красителя, производимое на коротковолновом краю их спектра поглощения при больших интенсивностях возбуждающего излучения, обеспечивает квазинепрерывное распределение энергии по колебательным степеням свободы [14]. В процессе деградации энергии возбуждения молекул красителя принимают участие также колебательные моды молекул среды, и этот обмен со средой, в отличие от внутримолекулярной молекулярной релаксации, может происходить со скоростью  $10^{10}$ – $10^{11}$  с<sup>-1</sup> [13] и в значительной мере зависит от физико-химической структуры среды – растворителя или полимера. Оценим время жизни и скорость безызлучательной дезактивации возбужденного состояния молекулы Р6Ж в ПММА при  $t = 20^\circ\text{C}$  согласно схеме рис.5.

Воспользуемся формулами [13, 15]:

$$\varphi_{\text{fl}} = \frac{\tau_{\text{fl}}}{\tau_{\text{r}}} = \frac{1}{1 + k_{\text{nr}}\tau_{\text{r}}}, \tag{1}$$

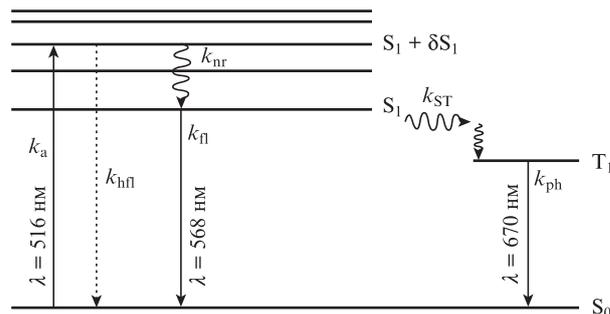


Рис.5. Диаграмма электронных переходов в молекуле Р6Ж ( $C = 5 \times 10^{-4}$  М) в ПММА ( $k_a$  – вероятность поглощения;  $k_{\text{fl}}$  – вероятность «горячей» флуоресценции;  $k_{\text{nr}}$  – константа скорости колебательной релаксации;  $k_{\text{fl}}$  – вероятность флуоресценции;  $k_{\text{ST}}$  – константа скорости интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние;  $k_{\text{ph}}$  – вероятность фосфоресценции).

$$\tau_{\text{hfl}} = \tau_{\text{r}}\varphi_{\text{fl}} \frac{I_{\text{hfl}}}{I_{\text{fl}}}, \tag{2}$$

где  $\varphi_{\text{fl}}$  – квантовый выход флуоресценции красителя в ПММА;  $\tau_{\text{fl}}$ ,  $\tau_{\text{r}}$  – длительность флуоресценции и излучательное время затухания флуоресценции молекул Р6Ж в ПММА;  $k_{\text{nr}}$  – константа скорости колебательной релаксации в синглетном возбужденном состоянии;  $I_{\text{hfl}}/I_{\text{fl}} = 1:33.6$  – отношение интенсивностей «горячей» флуоресценции к обычной.

В настоящей работе для Р6Ж в ПММА было использовано  $\varphi_{\text{fl}} \approx 0.95$  [7], что совпадает с нашими измерениями. Радиационное время жизни состояния  $S_1$  было определено по измеренной по спектру поглощения молекул Р6Ж в ПММА силе осциллятора перехода  $S_0 \rightarrow S_1$ :  $\tau_{\text{r}} = 5.5 \times 10^{-9}$  с. Тогда вычисления по формулам (1) и (2) дают  $k_{\text{nr}} \approx 1.5 \times 10^7$  с<sup>-1</sup>;  $\tau_{\text{hfl}} \approx 15 \times 10^{-11}$  с, или  $k_{\text{hfl}} \approx 0.6 \times 10^{10}$  с<sup>-1</sup>, что практически совпадает с данными работы [16]. Константа  $k_{\text{nr}} \approx 10^7$  с<sup>-1</sup> совпадает с константой скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{\text{ST}} \approx 0.34 \times 10^7$  с<sup>-1</sup> в спиртовом растворе [17], что дополнительно свидетельствует о выполнении для родственных красителей условия  $\varphi_{\text{fl}} + \varphi_{\text{T}} = 1$ , где  $\varphi_{\text{T}}$  – квантовый выход триплетного состояния.

Таким образом, в полимерных матрицах возможно наблюдение «горячей» флуоресценции молекул красителей путем применения интенсивного когерентного фотовозбуждения молекул с большим квантовым выходом флуоресценции при их закреплении в полимере, что приводит к уменьшению числа свободных колебательных мод красителя.

Представляло интерес исследовать влияние на релаксационные процессы АНЧ, внедренных в ПММА, которые добавляли в раствор одновременно с красителями на стадии приготовления пленок полимера.

При увеличении концентрации АНЧ в пленках ПММА с молекулами Р6Ж происходило увеличение интенсивностей флуоресценции и фосфоресценции и длительностей свечения:  $\tau_{\text{fl}} = 4.94$  нс,  $\tau_{\text{ph}} = 0.21$  мс в отсутствие АНЧ;  $\tau_{\text{fl}} = 5.88$  нс и  $\tau_{\text{ph}} = 0.22$  мс при концентрации АНЧ  $0.85 \times 10^{-9}$  моль/л. При этом длительность флуоресценции красителя возросла на  $\sim 18\%$ , а фосфоресценции – на  $\sim 5\%$ . Можно предположить, что наличие наночастиц серебра изменяет структуру полимерной пленки, в результате чего в молекулах Р6Ж из-за нарушения установленных связей с полимером изменяется скорость релаксационных

процессов. Альтернативное объяснение полученного увеличения длительностей флуоресценции и фосфоресценции молекул Р6Ж в полимерах было дано в работе [9]. Оно связано с увеличением скоростей процессов дезактивации возбужденных состояний молекул Р6Ж в полимере под влиянием резонансно возбужденных локальных поверхностных плазмонов в наночастицах серебра.

Для выяснения природы релаксационных процессов, наиболее сильно влияющих на скорость внутримолекулярной деградации электронной энергии в молекулах красителей в пленках ПММА как при наличии наночастиц серебра, так и в их отсутствие, были проведены спектрально-временные исследования флуоресценции молекул Р6Ж в пленках ПММА в диапазоне температур 80–330 К. В пленки ПММА были добавлены АНЧ серебра различной концентрации. Эксперименты проводились в оптическом криостате в вакууме ( $P \approx 1 \times 10^{-5}$  Тор) при фотовозбуждении молекул излучениями фемтосекундного и непрерывного лазеров. Для устранения искажения спектров при низкой температуре вследствие возможного образования ассоциатов концентрация красителя Р6Ж была уменьшена до  $5 \times 10^{-5}$  М.

При понижении температуры пленок наблюдался синий сдвиг максимумов спектров флуоресценции красителя и увеличение длительности флуоресценции как при наличии наночастиц серебра, так и в их отсутствие. Следует отметить, что величина сдвига зависела от наличия АНЧ в пленке. Наблюдаемые спектрально-кинетические изменения процессов дезактивации молекул Р6Ж могут быть обусловлены  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационными процессами, протекающими в полимере [18] при возрастании температуры вплоть до температуры стеклования ПММА ( $T \approx 390$  К) [19]. Одной из физических причин изменения скорости дезактивации возбужденных состояний красителя может быть акцептирование энергии колебаний молекул фрагментами или боковыми группами полимеров [20], которые содержат высокочастотные, сильно ангармонические колебания, например колебания группы С–Н. Другой причиной изменения скорости безызлучательных переходов в молекулах красителя в полимере может быть разрыв водородных связей сегментов полимера с молекулами Р6Ж, склонными к установлению водородных связей со средой за счет групп N–H в структуре Р6Ж. В обоих случаях изменение температуры будет сказываться на процессе размораживания колебаний атомов ( $\gamma$ -релаксация), групп атомов и фрагментов ( $\beta$ -релаксация) и движения сегментов и цепей ( $\alpha$ -релаксация), что повлияет на колебательные моды молекулы Р6Ж.

В работе было установлено, что изменение длительности флуоресценции и сдвиг максимума ее полосы при изменении температуры в диапазоне 80–320 К (табл.1) описываются экспоненциальной зависимостью, что позволяет использовать формулу Больцмана–Аррениуса [18] для колебательных релаксационных процессов в полимерах:

$$\tau_n = \tau_n^0 \exp \frac{U}{kT}, \quad (3)$$

где  $\tau_n^0$  – длительность флуоресценции при 80 К;  $U$  – энергия активации релаксационного перехода. Для определения  $U$  был проведен анализ графических зависимостей  $\ln(\tau_n/\tau_n^0) - 1/T$  (метод I) и  $\ln(\lambda_{\max}/\lambda_{\max}^0) - 1/T$  (метод II) для полимеров с Р6Ж и АНЧ, а также без АНЧ и серебра, в результате которого получены следующие значения:  $U^I =$

Табл.1. Спектрально-кинетические параметры флуоресценции молекул Р6Ж ( $C = 5 \times 10^{-5}$  М) в пленках ПММА с АНЧ серебра ( $C = 0.85 \times 10^{-9}$  М).

Температура (К)	$\tau_n$ (нс)		$\lambda_{\max}$ (нм)	
	без АНЧ	с АНЧ	без АНЧ	с АНЧ
80	3.11	3.69	572	561
130	3.11	3.83	573	562
180	2.90	3.77	573	562
230	3.0	3.53	574	563
280	2.8	3.57	576	564
330	2.7	3.51	576	564

102.83  $\text{см}^{-1}$  (без АНЧ) и 69.44  $\text{см}^{-1}$  (с АНЧ);  $U^{II} = 102.1 \text{ см}^{-1}$  (без АНЧ) и 79.42  $\text{см}^{-1}$  (с АНЧ).

Оба метода дают приблизительно одинаковые значения энергии активационных барьеров в пленках ПММА с АНЧ, а «размораживание» колебаний несколько снижает энергию у пленок с серебром.

Полученные значения  $U$  относятся к области низкочастотных либрационных колебаний мономерных звеньев в ПММА [21] и соответствуют области  $\beta$ -релаксации. Следует отметить, что в наших экспериментах в полимере «размораживаются» низкочастотные колебания, и они не могут быть акцепторами электронной энергии возбужденных состояний молекул красителя [20], поэтому релаксационные процессы в полимерной пленке в исследованном интервале температур изменяются незначительно. Это подтверждается также неизменностью отношений интенсивностей «горячей» и обычной флуоресценции при понижении температуры.

Таким образом, в присутствии наночастиц серебра в полимерной матрице ПММА релаксационные процессы в ближайшем окружении молекул Р6Ж изменяются незначительно, а более эффективным фактором является процесс плазмонного увеличения интенсивности и длительности флуоресценции [9].

Представляло интерес исследовать влияние плазменных взаимодействий на перенос электронной энергии в паре БЗ–Р6Ж в пленках ПММА. В этих экспериментах наночастицами служили АНЧ серебра с  $r \approx 42$  нм.

Из рис.3 видно, что в видимом диапазоне длин волн имеется хорошее перекрытие спектров поглощения молекул БЗ и флуоресценции молекул Р6Ж. Кроме того, при фотовозбуждении в полосе поглощения молекул Р6Ж одновременно происходит генерация поверхностных плазмонов в АНЧ серебра.

Константу скорости  $k_{dd}$  безызлучательного диполь-дипольного переноса электронной энергии возбуждения рассчитывали по теории Ферстера [20]:

$$k_{dd} = \frac{1}{\tau_d} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (4)$$

где  $\tau_d$  – время жизни синглетного состояния молекул донора;  $R_0$ ,  $R$  – критический радиус переноса и среднее расстояние между молекулами донора и акцептора соответственно. Расстояния могут быть вычислены по следующим формулам:

$$R = \sqrt[3]{V/N}, \quad (5)$$

$$R_0 = 0.2108 \left[ \phi^2 \varphi_n \frac{1}{n^4} \int_0^\infty f(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{1/6}, \quad (6)$$

где  $N$  – число частиц в объеме  $V$ ;

$$S_{da} = \int_0^{\infty} f(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (7)$$

– интеграл перекрытия спектров флуоресценции молекул донора (Р6Ж) и поглощения молекул акцептора (БЗ);  $\phi$  – ориентационный фактор, составляющий для твердых сред  $2/3 \cdot 0.84$ ;  $f(\lambda)$  – нормированный спектр флуоресценции донора;  $\lambda$  – длина волны (нм);  $n$  – показатель преломления среды (для ПММА  $n = 1.7$ );

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{D(\lambda)}{Cl} \quad (8)$$

– молярный коэффициент экстинкции акцептора;  $D(\lambda)$  – оптическая плотность;  $C$  – концентрация (моль/л);  $l$  – толщина поглощающего слоя (см).

Эффективность переноса может быть вычислена по формуле

$$E^* = 1 - \tau_{da}/\tau_d, \quad (9)$$

где  $\tau_{da}$ ,  $\tau_d$  – средние длительности флуоресценции молекул донора в присутствии и в отсутствие акцептора, измеренные экспериментально.

Спектрально-кинетические измерения процессов переноса энергии между молекулами Р6Ж ( $C = 3.1 \times 10^{-3}$  М) и БЗ ( $C = 1.6 \times 10^{-4}$  и  $7.8 \times 10^{-4}$  М) позволили рассчитать интеграл перекрытия волновых функций донора и акцептора  $S_{da} = 2.4 \times 10^{15} \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{нм}^4$ , критический радиус переноса  $R_0 \approx 4.2$  нм, среднее расстояние между молекулами Р6Ж и БЗ в пленке ПММА  $R \approx 7.5$  нм, константу скорости диполь-дипольного переноса  $k_{dd} = 0.09 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$  и константу скорости тушения возбужденных молекул Р6Ж молекулами БЗ  $k_q = 1.3 \times 10^{11} \text{ М}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Константу скорости тушения вычисляли по формуле Штерна–Фольмера:

$$I_0/I_q = 1 + K_{Sh-F}Q, \quad (10)$$

где  $I_0$ ,  $I_q$  – интенсивности флуоресценции красителя в отсутствие тушителей (АНЧ или молекул БЗ) и при их концентрации  $Q$ ;  $K_{Sh-F} = k_q \tau'_d$ , где  $k_q$  – константа скорости тушения молекулами акцептора;  $\tau'_d$  – длительность флуоресценции донора в отсутствие переноса и тушения наночастицами серебра. Константы скорости процессов сведены в табл.2.

Табл.2. Кинетические данные для процессов переноса энергии между молекулами донора (D) – Р6Ж ( $C = 3.1 \times 10^{-3}$  М) и акцептора (A) – БЗ ( $C = 7.8 \times 10^{-4}$  М) в пленках ПММА в присутствии наночастиц НЧ серебра ( $C = 0.85 \times 10^{-9}$  М).

Красители в пленках ПММА	$\tau_{fl}$ (нс) D/A	$E^*$	$k_{dd}$ ( $\text{с}^{-1}$ )	$k_q$ ( $\text{М}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ )
Р6Ж	3.3	–	–	–
Р6Ж/БЗ	3.1/4.1	0.07	$0.09 \times 10^8$	$1.3 \times 10^{11}$
Р6Ж/БЗ + НЧ	1.36/1.42	0.59	$0.24 \times 10^8$	–

Из табл.2 видно, что длительность флуоресценции молекул Р6Ж уменьшается при увеличении концентрации акцептора и становится равной  $\tau_{fl}$  для БЗ при наличии НЧ серебра в пленке, что подтверждает существование в исследуемой паре диполь-дипольного переноса энергии. В присутствии АНЧ серебра в пленках с донорно-акцепторной парой наблюдается усиление флуоресценции молекул Р6Ж. Значительно увеличивается при этом и эффективность переноса электронной энергии (приблизительно на порядок), а также константа  $k_{dd}$ .

#### 4. Выводы

В настоящей работе исследованы спектрально-кинетические особенности дезактивации возбужденных состояний молекул красителей – Р6Ж и БЗ – в тонких пленках ПММА при фемтосекундном и пикосекундном лазерном фотовозбуждении нижних электронных состояний в присутствии и в отсутствие наночастиц серебра, полученных лазерной абляцией в жидкости. Установлено, что при высоких интенсивностях лазерной накачки на коротковолновом краю полосы поглощения молекул Р6Ж можно наблюдать «горячую» флуоресценцию красителя. Проведена оценка времени колебательной релаксации в молекуле и времени жизни «горячей» флуоресценции молекул Р6Ж в полимере. При добавлении в полимер наночастиц серебра происходит увеличение длительности как флуоресценции, так и фосфоресценции молекул Р6Ж, которое обусловлено взаимодействием резонансно возбужденных локальных поверхностных плазмонов в наночастицах серебра с электронными состояниями молекул Р6Ж. Понижение температуры пленок ПММА с Р6Ж до 80 К позволило выявить релаксационные процессы в полимере, связанные с либрационными колебаниями мономерных звеньев в ПММА (соответствующие области  $\beta$ -релаксации). При этом наличие наночастиц практически не сказывается на процессах  $\beta$ -релаксации в полимере и, следовательно, на ускорении или замедлении безызлучательной дезактивации возбужденных состояний.

Важным результатом является обнаружение почти десятикратного увеличения эффективности процессов безызлучательного диполь-дипольного переноса энергии между молекулами Р6Ж и БЗ в присутствии абляционных наночастиц серебра. Такое увеличение эффективности переноса может быть использовано, например, при создании световых трансформаторов в фотовольтаических ячейках.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 3.809.2014/К.

1. Gaponenko S.V. *Introduction to Nanophotonics* (New York: Cambridge University Press, 2010).
2. Bonsak J. *Chemical Synthesis of Nanoparticles for Light Trapping Applications in Silicon Solar Cells* (Oslo: Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo, 2010).
3. Qian Q., Chong-Xin Sh., Jian Z., Bing-Hui L., Zhen-Zhong Z., De-Zhen S. *J. Lumin.*, **134**, 754 (2013).
4. Болдов И.А., Кучьянов А.С., Плеханов А.И., Орлова Н.А., Каргаполова И.Ю., Шелковников В.В. *ФТТ*, **53**, 1080 (2011).
5. Проценко И.Е., Усков А.В., Рудой В.М. *ЖЭТФ*, **146**, 265 (2014).
6. Бумай Ю.А., Волубуев В.С., Валева В.Ф., Долгих Н.И., Лукашевич М.Г., Хайбуллин Р.И., Нурдин В.И., Оджав В.Б. *ЖПС*, **79**, 781 (2012).
7. Агафонова Д.С. *Канд. дис.* (СПб.: ЛЭТИ, 2013).
8. Bryukhanov V.V., Tcibulnikova A.V., Samusev I.G., Slezhkin V.A. *J. Appl. Spectrosc.*, **81**, 570 (2014).

9. Bryukhanov V.V., Minaev V.F., Teibulnikova A.V., Tikhomirova N.S., Slezhkin V.A. *J. Opt. Technol.*, **81**, 7 (2014).
10. El-Bashir S.M., Barakat F.M., AlSalhi M.S. *J. Lumin.*, **143**, 43 (2013).
11. Li X., Fan R., Yu X., Chen D. *J. Lumin.*, **145**, 202 (2014).
12. Лакович Д. *Основы флуоресцентной спектроскопии* (М.: Мир, 1986).
13. Клочков В.П., Богданов В.Л. *ЖПС*, **43**, 5 (1985).
14. Рубинов А.Н., Ричардсон М.Ч., Алкок А.Д. *Квантовая электроника*, **2**, 1681 (1975).
15. Медведев Э.С., Ошеров В.И. *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах* (М.: Наука, 1983).
16. Бондарев С.Л., Кнюкшто В.Н., Степура В.И., Ступак А.П., Турбан А.П. *ЖПС*, **71**, 179 (2004).
17. Webb J.P., McColgin W.C., Peterson W.C., Stockman D.L., Eberly J.H. *J. Chem. Phys.*, **53**, 4227 (1970).
18. Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Васильева К.В. *ЖТФ*, **72**, 86 (2002).
19. Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. *Дендримеры: синтез, свойства, применение* (Н.Новгород: НГУ, 2006).
20. Ермолаев В.Л. *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения* (М.: Наука, 1977).
21. Рыжов В.А. *ФТТ*, **44**, 2229 (2002).