V. 84, N 2

 $\mathsf{MARCH}-\mathsf{APRIL}\,20\overline{17}$

ПЛАЗМОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГИИ НА МОЛЕКУЛЫ АДСОРБАТА РОДАМИНА 6Ж ПРИ КЛАСТЕРИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ МАКРОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА

Н. С. Тихомирова ^{1,2}, И. Г. Самусев ^{1*}, В. А. Слежкин ^{1,2}, А. Ю. Зюбин ¹, В. В. Брюханов ¹

УДК 620.3;535.372

Балтийский федеральный университет им. И. Канта,
 236041, Калининград, ул. А. Невского, 14, Россия; e-mail: is.cranz@gmail.com
 ² Калининградский государственный технический университет, Калининград, Россия

(Поступила 29 июля 2016)

Исследованы спектрально-кинетические особенности оптического преобразования электронной энергии при диполь-дипольном переносе электронного возбуждения между наночастицами (HY) золей серебра (Ag) малых и средних размеров и молекулами родамина 6Ж (РбЖ) на поверхности макропористого кремнезема — силохрома С-80 с нерегулярной структурой пор. Установлено, что сорбция HY Ag на поверхности С-80 происходит неравномерно, с островковым распределением кластеров неодинаковых по размерам HY Ag. Обнаружено пороговое усиление рассеянного света от поверхностных плазмонов при определенной концентрации HY Ag на кремнеземе. Проведена количественная оценка локальных плазмонных возбуждений в кластерах HY Ag на кремнеземе.

Ключевые слова: наночастица серебра, диполь-дипольный перенос энергии, родамин 6Ж, кремнезем, поверхностные плазмоны, флуоресценция.

The spectral-kinetic features of the optical conversion of electronic energy during the dipole-dipole transfer of electronic excitation between the silver (Ag) sol nanoparticles (NPs) of small and medium size and rhodamine 6G molecules on the macroporous silica (C-80) surface with an irregular pore structure. It was found that the sorption of Ag NPs on the C-80 surface is uneven with islet-type distribution of clusters of Ag NPs having different sizes. Threshold gain of the light scattered by the surface plasmons was detected at a certain concentration of Ag NPs on silica. Quantitative evaluation of the local plasmon excitations in clusters of Ag NPs on silica was carried out.

Keywords: silver nanoparticle, dipole-dipole energy transfer, rhodamine 6G, silica, surface plasmons, fluorescence.

Введение. Оптические процессы преобразования резонансной энергии возбуждения в наночастицах (НЧ) благородных металлов привлекают все больше внимания исследователей с целью использования, например, в оптических биологических сенсорах [1], фотовольтаических преобразователях [2], генераторах терагерцового диапазона в наноэлектронных приборах, спазерах [3] и других приложениях нанофотоники. В настоящее время детально изучен механизм физических процессов с участием поверхностных плазмонов (ПП) НЧ при диполь-дипольном переносе (*dd*-переносе) электронной энергии на молекулярные системы [4—7], рассеянии света на частицах и молекулах [8—10]. Одно из перспективных направлений прикладных и фундаментальных исследований плазмонного переноса энергии — создание нано- и макропористых немодифицированных и модифицированных

PLASMON PROCESSES OF ELECTRONIC ENERGY TRANSFER TO THE ADSORBATE MOLECULES OF RHODAMINE 6G DURING THE SILVER NANOPARTICLES CLUSTERING FORMATION ON THE MACROPOROUS SILICA SURFACE

N. S. Tikhomirova^{1,2}, **I. G. Samusev**^{1*}, **V. A. Slezhkin**^{1,2}, **A. Yu. Zyubin**¹, **V. V. Bryukhanov**¹ (¹*I. Kant Baltic Federal University, 14 A. Nevsky Str., Kaliningrad, 236041, Russia; e-mail: is.cranz@gmail.com;*² *Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, Russia)*

органическими молекулами кремнеземов и их использование в качестве активных подложек с адсорбированными НЧ металлов [11—16].

В литературе отсутствуют полные исследования кинетики и энергетики процессов передачи *dd*-переноса энергии с участием адсорбатов молекул люминофоров и НЧ на макропористых силикагельных адсорбентах. Экспериментально-теоретические исследования кинетики и динамики фотопроцессов на поверхности твердых сорбентов [17—19] использованы для объяснения полученных в настоящей работе экспериментальных данных по фотофизике процессов переноса электронной энергии на адсорбаты молекул Р6Ж и НЧ Аg на поверхности макропористого кремнезема.

В настоящей работе исследованы спектрально-кинетические особенности оптического преобразования электронной энергии при *dd*-переносе электронного возбуждения между НЧ гидрозолей Ag малых и средних размеров (19.0, 25.0 и 32.0 нм) и молекулами Р6Ж на поверхности макропористого кремнезема — силохрома С-80 (номенклатура IUPAC, далее — силохром) с нерегулярной структурой пор.

Эксперимент. Синтез гидрозоля Ag осуществлен методом восстановления соли нитрата серебра цитратом натрия [20, 21]. Концентрации HЧ Ag в гидрозолях приведены в табл. 1. Спектры поглощения и диффузного отражения зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Япония) в диапазоне длин волн 250—700 нм. Максимум плазмонного поглощения гидрозоля HЧ Ag соответствует $\lambda \approx 420$ нм. Средние радиусы HЧ Ag определены методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) на установке FotoCorComplex (Россия). Функции распределения гидрозоля для HЧ Ag представлены на рис. 1.



Рис. 1. Функции распределения наночастиц гидрозоля Ag по размерам гидродинамических радиусов, полученные методом ФКС: 19.0 (*a*) и 32.0 нм (*б*)

В качестве адсорбента использован силохром марки C-80 [22], по структуре идентичный силохрому C-120 [16], со средним радиусом пор 20—40 нм и размером фракции 0.20—0.35 мм. Адсорбцию Р6Ж на C-80 осуществляли при комнатной температуре из водных растворов в пределах линейной зависимости изотермы. При этом поверхность C-80 предварительно покрывали H4 Ag путем их сорбции из гидрозолей Ag и высушивания при 60 °C до постоянной массы. После нанесения красителя на поверхность C-80 образцы выдерживали при 60 °C в течение 60 мин в сушильном шкафу.

Концентрацию НЧ Ag и молекул Р6Ж в растворах до и после адсорбции определяли по оптической плотности в максимуме спектров поглощения. Концентрацию НЧ Ag и молекул Р6Ж на поверхности С-80 рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{V(C_1 - C_2)N_A}{m_{C-80}S},$$
(1)

где *С* — концентрация НЧ Аg или молекул красителя, нм^{-2} ; *V* — объем водного раствора красителя или гидрозоля Ag; *C*₁ и *C*₂ — концентрации водного раствора РбЖ или гидрозоля Ag до и после адсорбции, моль/л; *N*₄ — постоянная Авогадро; *m*_{C-80} — масса навески C-80; *S* — удельная площадь поверхности C-80. Средняя концентрация молекул РбЖ после адсорбции на поверхности C-80 составляла $2.26 \cdot 10^{-3}$ нм⁻², а концентрации НЧ Ag приведены в табл. 1.

Средний радиус	В раст	воре	На поверхности кремнезема		
НЧ Ад, нм	<i>C</i> _{НЧ} , 10 ¹¹ моль/л	$c_{\rm HY}^*, 10^{-13} {\rm m}^{-1}$	$C_{\rm HY}, 10^9$ нм ⁻²		
19.0	3.6	2.2	4.5		
25.0	5.2	3.2	6.5		
32.0	6.5	4.0	8.2		

Таблица 1. Концентрации НЧ Ад с различным средним радиусом в растворах гидрозолей и на поверхности кремнезема С-80

На рис. 2 приведены спектры диффузного отражения адсорбатов НЧ Ад (средний радиус 19 нм) на С-80 с сульфатом бария, рассчитанные по формуле Кубелки—Мунка. Спектрально-кинетические параметры флуоресценции образцов исследованы на оптической модульной системе Fluorolog-3 (Horiba, Япония), при этом для фотовозбуждения флуоресценции адсорбатов молекул Р6Ж на длине волны 508 нм использован импульсный пикосекундный лазерный диод NanoLed, регистрация осуществлена в режиме времякоррелированного счета единичных фотонов TCSPC.



Рис. 2. Спектры диффузного отражения адсорбатов Р6Ж в отсутствие (1) и в присутствии (2) НЧ Ад (средний радиус 19.0 нм) на поверхности С-80

Результаты и их обсуждение. В первой серии экспериментов исследованы спектрально-кинетические процессы с участием адсорбатов молекул Р6Ж с НЧ Ад различных концентраций на С-80. Для интерпретации и выявления их особенностей рассмотрены фотопроцессы в окрашенных адсорбатах с НЧ золей Ад со средними радиусами частиц 19.0 нм в сравнении с результатами [23].

На рис. 3 представлены спектры флуоресценции молекул Р6Ж в присутствии HЧ Ag со средним радиусом 19.0 нм различной концентрации на поверхности C-80 при возбуждении адсорбатов на длине волны максимума поглощения HЧ Ag λ = 420 нм. Выбранная длина волны фотовозбуждения совпадает с резонансной длиной волны генерации ПП HЧ золя Ag [24]. Видно, что интенсивность в максимуме спектра флуоресценции молекул Р6Ж зависит от концентрации HЧ Ag, однако спектральные изменения незначительны. Из анализа концентрационного хода интенсивности адсорбатов Р6Ж с HЧ Ag следует, что интенсивности флуоресценции проходят через минимум.



Рис. 3. Спектр флуоресценции адсорбатов молекул Р6Ж (концентрация $2.26 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-2}$) в присутствии НЧ Ад концентрации 0 (1), $1.5 \cdot 10^{-10}$ (2), $6 \cdot 10^{-10}$ (3), $23.0 \cdot 10^{-10} \text{ нм}^{-2}$ (4) на поверхности С-80 при возбуждении образцов на $\lambda = 420$ нм; средний радиус НЧ Ад 19.0 нм

Среднее время жизни и интенсивность флуоресценции молекул адсорбата Р6Ж при возрастании концентрации НЧ Ag на поверхности C-80, а также функция k/s диффузного отражения Кубелки— Мунка представлены на рис. 4. С целью анализа оптических процессов переноса энергии между адсорбатами Р6Ж и НЧ Ag необходимо рассмотреть вклад безызлучательных процессов рассеяния энергии возбуждения. Представлена также зависимость функции Кубелки—Мунка k/s (отношения коэффициента экстинкции k к коэффициенту диффузного рассеяния s) для молекул Р6Ж от концентрации НЧ золя Ag (средний радиус НЧ 19.0 нм) на адсорбенте в максимуме спектра диффузного отражения ($\lambda = 519$ нм) в порах C-80. Образец изготовлен в виде прессованной таблетки сульфата бария с силохромом при их соотношении 3:1. Видно, что при увеличении концентрации НЧ Ag интенсивность флуоресценции молекул Р6Ж уменьшается, а функция Кубелки—Мунка достигает минимума при концентрации ~1.5 · 10⁻¹⁰ нм⁻² и резко возрастает при ее увеличении. Проведем анализ возможных оптических процессов преобразования энергии после фотовозбуждения адсорбатов молекул Р6Ж и НЧ Ag:

$$I = I_R^{\lambda} + I_{\rm fl}^{\lambda} + I_{\rm nr}^{\lambda} + I_{\rm fl}^{\rm SP} + I_{\rm sc}^{\rm SP}, \qquad (2)$$

где I_R^{λ} — интенсивность отраженного и рассеянного неполяризованного излучения от образца (C-80 + P6Ж + HЧ Ag); I_{fl}^{λ} — интенсивность флуоресценции образца при возбуждении на длинах волн $\lambda = 420$ нм (непрерывном) или 508 нм импульсном (NanoLed); I_{nr}^{λ} – интенсивность безызлучательных процессов в адсорбатах P6Ж и HЧ Ag; I_{fl}^{SP} — интенсивность флуоресценции молекул адсорбата P6Ж в результате переноса на них энергии ПП НЧ [4—6]; I_{sc}^{SP} — интенсивность рассеянного излучения адсорбатами HЧ Ag энергии ПП [25].



Рис. 4. Зависимости мгновенной интенсивности (1), времени жизни флуоресценции (2) и функции Кубелки—Мунка k/s (3) адсорбатов молекул Р6Ж (концентрация $2.26 \cdot 10^{-3}$ нм⁻²) на поверхности С-80 от концентрации НЧ Ад при фотовозбуждении лазерным излучением на длине волны $\lambda = 508$ нм с регистрацией в максимуме спектра флуоресценции $\lambda = 555$ нм

Члены выражения (2), соответствующие интенсивностям фотопроцессов преобразования энергии после фотовозбуждения адсорбатов молекул Р6Ж и НЧ Ад, являются нелинейными, а изменение характера зависимостей происходит при концентрации НЧ Ад на поверхности $1.5 \cdot 10^{-10}$ нм⁻²: время жизни флуоресценции плавно уменьшается, а затем несколько увеличивается (рис. 4, кривая 2). Можно предположить, что тушение флуоресценции адсорбатов Р6Ж происходит в результате dd-переноса на НЧ Ад и безызлучательных процессов в них [4, 5, 7, 19]. Одновременно с этим имеют место эффективное поглощение возбуждения на НЧ Ад в адсорбатах с молекулами Р6Ж (кривая 3) и линейное возрастание функции Кубелки—Мунка. Возможной причиной является конкуренция поглощения и рассеяния излучения ПП НЧ Ад и рост dd-переноса энергии на флуоресцирующие молекулы Р6Ж. Причем безызлучательные процессы в рассеянии энергии на НЧ Ад доминируют при увеличении концентрации адсорбатов НЧ Ад (кривая 3).

Аналитической трудностью описания фотопроцессов в адсорбатах являются сложные зависимости распределения НЧ Аg и молекул Р6Ж на поверхности С-80 с нерегулярной структурой (равномерное, логнормальное, распределение Пуассона и др.). Расчет концентраций молекул Р6Ж и НЧ Аg на поверхности С-80 показывает, что их соотношение 10^6 — 10^7 (рис. 3, 4). При этом распределение НЧ Аg на поверхности трудно считать равномерным, однако в наших экспериментах построены линейные изотермы адсорбции из растворов как молекул Р6Ж, так и НЧ Ад на С-80. Можно предположить, что молекулы Р6Ж в силу их ионной природы сорбируются в порах С-80 квазиравномерно [19], в результате чего устанавливается средняя поверхностная плотность возбужденных центров $\langle \sigma \rangle = \sigma_0(R)/4\pi R^2 = \text{const} (R - \text{средний радиус пор}).$ Наоборот, НЧ Ад сорбируются преимущественно островками на нерегулярной поверхности силохрома [26]. Самая распространенная модель пористых сред — модель хаотически расположенных сфер частиц С-80 [27], на которых и возникает нерегулярная адсорбция НЧ. Концентрирование реагентов в микрообъемах дисперсной фазы приводит к повышению значимости геометрии приповерхностной области и влияет на перенос плазмонной энергии. В этом случае интенсивность флуоресценции адсорбатов молекул Р6Ж с НЧ определяется нелинейной функцией распределения возбужденных частиц на нерегулярной поверхности силохрома и получение этой функции остается сложной задачей моделирования фотопроцессов на поверхности силохрома. При этом при средних размерах НЧ Ад 19.0—32.0 нм (рис. 1) на их поверхности может быть адсорбировано до 2500 молекул Р6Ж, а на поверхности одной поры С-80 может разместиться только одна НЧ Ад.

Для малых концентраций HЧ Ag можно количественно оценить эффективность переноса энергии с использованием линейной зависимости Штерна—Фольмера. На квазилинейных участках изменения времени дезактивации флуоресценции (рис. 4, кривая 2) в интервале концентраций HЧ Ag $0-0.12 \cdot 10^{-10}$ нм⁻² используем зависимость:

$$\tau_{\rm fl0}/\tau_{\rm fl} = 1 + K_{\rm SV}[Q] = 1 + k_{\rm q}\tau_{\rm fl0}[Q], \tag{3}$$

где τ_{fl0} и τ_{fl} — времена жизни флуоресценции молекул адсорбата Р6Ж в отсутствие и в присутствии H4 Ag; K_{SV} — константа тушения флуоресценции Штерна—Фольмера; [*Q*] — концентрация тушителя (адсорбатов H4 Ag); k_q — константа скорости тушения.

Основная проблема вычисления константы тушения флуоресценции по формуле Штерна— Фольмера связана с определением концентрации НЧ Ад на С-80. Для этого предложено два подхода. При изучении процессов взаимодействия света с изучаемыми адсорбатами необходимо рассчитывать величину экстинкции (коэффициенты поглощения и рассеяния света) и определять спектральную функцию Кубелки—Мунка k/s (рис. 2). Видно, что имеется дополнительный фон рассеянного излучения в спектре поглощения НЧ серебра ($\lambda = 420$ нм), который составляет ~20 % функции k/s Кубелки—Мунка адсорбатов молекул Р6Ж в образце с сульфатом бария и С-80. Полагаем, что на рис. 2 представлены спектры поглощения НЧ Ад и рассеянного излучения адсорбатов НЧ. В соответствии с законом Бугера—Ламберта—Бера определены концентрации НЧ Ад в растворе и на поверхности после сорбции (табл. 1), для которых можно сделать вывод, что с увеличением размеров НЧ Ад возрастают их концентрации на поверхности С-80.

Второй способ определения истинной концентрации НЧ в растворе, а затем на поверхности С-80 основан на теоретической оценке поглощения и рассеяния плазмонных возбуждений на НЧ Аg. В соответствии с [5—7] можно определить для НЧ Аg сечения поглощения σ_{abs} и рассеяния σ_{sc} :

$$\sigma_{\rm abs} = 4\pi k_p {\rm Im}\alpha, \tag{4}$$

$$\sigma_{\rm sc} = |\alpha|^2,\tag{5}$$

где *k*_p — волновой вектор ПП; а — поляризуемость НЧ Аg.

С помощью закона Бугера—Ламберта—Бера $I/I_0 = \exp(-\sigma c^* l)$ (где I — интенсивность проходящего через раствор НЧ Ag (средний радиус 19.0 нм) света, I_0 — интенсивность падающего света, c^* — концентрация НЧ Ag, l — длина оптического пути) рассчитаны величины c^* (табл. 2). Отметим, что нами исследованы очень разбавленные (<10⁻¹⁰ моль/л) гидрозоли серебра с постоянной дисперсностью НЧ и калибровочные графики в координатах оптическая плотность—концентрация представляют собой линейные зависимости, причем погрешности отклонения экспериментальных значений оптической плотности от средних значений находятся в интервале 3—10 %. Концентрации НЧ Ag в растворе и на поверхности кремнезема, вычисленные разными способами, близки.

Сравнив рассчитанные размеры НЧ цитратного золя Ag со средними размерами *r* синтезированных НЧ Ag, оценим константы K_{SV} Штерна—Фольмера для двух концентраций НЧ Ag со средними радиусами r = 19.0 нм: $K_{SV1} = 1.8 \cdot 10^7$ нм²; $K_{SV2} = 4.0 \cdot 10^7$ нм². Значения K_{SV} практически совпадают как с экспериментальными, так и с рассчитанными по формуле (3), тем не менее константы скорости тушения k_q флуоресценции НЧ Ag при таком подсчете концентрации составляют ~ 10^{15} с⁻¹, что значи-

Т а б л и ц а 2. Сечения поглощения (σ_{abs}) и рассеяния (σ_{sc}) НЧ Аg (вычисленные по формулам (4), (5)) и концентрации НЧ Аg (вычисленные по закону Бугера— Ламберта—Бера) в гидрозоле (c^*) и на поверхности кремнезема С-80 (C_{HY})

Средний радиус НЧ Ад, нм	$\sigma_{abs}, 10^{11} \mathrm{cm}^2$	$\sigma_{sc}, 10^{11} cm^2$	$c^*, 10^{-11} \mathrm{m}^{-1}$	$C_{\rm HЧ}, 10^9 {\rm Hm}^2$
19.0	1.6	0.9	1.0	4.1
25.0	3.6	4.4	0.4	-
32.0	6.2	34.0	0.2	_
60.0	50.0	836	-	-

тельно превышает константы скорости фотофизических процессов переноса плазмонного возбуждения в молекулярной системе, для которой константы dd-переноса в среде ~10⁹ с⁻¹ [4, 19]. Ранее в [28] также были получены высокие константы Штерна—Фольмера в водных растворах красителя SYBR Green I с HЧ золота, которые объяснены процессами тушения флуоресценции с переносом электрона. Можно предположить, что адсорбаты НЧ Аg на поверхности C-80 участвуют в dd-переносе плазмонной энергии и являются акцепторами энергии возбуждения молекул адсорбата P6Ж. Как показывают расчеты, все НЧ Аg выбранной концентрации размещаются на 6.4 · 10⁻⁴ % площади C-80, а доля НЧ Аg в массе таблетки сульфата бария составляет 5 · 10⁻⁵ %, что незначительно по сравнению с эффектом усиления рассеяния на HЧ Ag в объеме таблетки. Можно считать, что на поверхности C-80 происходит смешанная островковая сорбция молекул P6Ж и HЧ Ag [26], которая может в большой степени влиять на оптические свойства адсорбатов при их монохроматическом фотовозбуждении.

Таким образом, в результате островкового распределения НЧ Ад различных размеров на нерегулярной поверхности С-80 наблюдаются конкурентные процессы генерации и рассеяния энергии ПП, вызывающие нелинейные процессы тушения флуоресценции молекул адсорбата Р6Ж (рис. 4, кривые 1, 2), обусловленные металлическим тушением [4, 19, 29]. Напротив, в пределах концентраций НЧ Ад (0.12-4.48) $\cdot 10^{-10}$ нм⁻² значительно возрастает рассеяние излучения ПП по линейному закону (кривая 3). Видно, что этот процесс похож на пороговое усиление рассеяния в указанном диапазоне концентраций НЧ Ад, заметно лишь незначительное увеличение свечения флуоресценции молекул адсорбата Р6Ж.

Увеличение рассеяния плазмонов соответствует известным закономерностям [6—10, 25] и может быть обусловлено их димеризацией [7, 30—32]. В табл. 3 представлены рассчитанные коэффициенты усиления электромагнитного поля в кластерах адсорбатов НЧ Ад при фотовозбуждении в максимуме полосы поглощения ($\lambda = 420$ нм) [7]:

$$G \cong \frac{8r}{3\Delta} \frac{1}{\varepsilon(\omega) + 2\sqrt{r/\Delta}},\tag{6}$$

где G — коэффициент усиления электромагнитного поля в кластере из двух HЧ; r — радиус HЧ Ag; Δ — среднее расстояние между HЧ; $\varepsilon(\omega)$ — полная диэлектрическая проницаемость. В пределах исследуемых величин коэффициенты усиления G отличаются менее чем на один порядок. Однако из усиления интенсивности рассеяния света (рис. 4, кривая 3) видно хорошее совпадение при $G \approx 9.0$. Поскольку теоретические исследования в [7] рассматриваются как оценочные, можно считать, что физическая проблема генерации ПП в димерах НЧ на пористых кремнеземах с НЧ Ag должна быть рассмотрена в дополнительных экспериментах.

Таблица 3. Коэффициенты усиления G энергии плазмонов в димерах HЧ Ag при разных расстояниях между ними, рассчитанные по формуле (6)

Средний радиус	Расстояние между НЧ Ад, нм					
НЧ Ад, нм	1	2	3	5		
19.0	8.54	7.51	7.54	9.20		
25.0	9.23	7.78	7.45	7.95		
32.0	9.78	8.07	7.54	7.60		

Полученные результаты по изменению рассеянного излучения генерированным светом на поверхности С-80 ПП НЧ Аg по физическому механизму аналогичны процессам изменения плотности тока адсорбатами Ag на пористом кремнии [11]. Действительно, концентрационная зависимость плотности тока в порах пористого кремния с H4 Ag [11] подобна изменениям интенсивности рассеянного излучения ПП в порах C-80 от концентрации адсорбатов H4 Ag. Можно предположить, что концентрационные процессы изменения плотности тока и рассеяния ПП одинаково возрастают при димерном образовании самоподобных кластеров H4 Ag на поверхности адсорбента.

Следует отметить еще одну особенность кинетики оптических процессов с участием адсорбатов НЧ Аg и молекул Р6Ж на С-80, выявленную при анализе спектрально-кинетических параметров дезактивации возбужденных синглетных состояний адсорбатов молекул Р6Ж на С-80 при увеличении концентрации адсорбатов с НЧ Аg. Установлено, что временная зависимость интенсивности флуоресценции адсорбатов может быть представлена в виде аппроксимации двумя членами:

$$I(t) = B_1 \exp(-t/\tau_{f11}) + B_2 \exp(-t/\tau_{f12}),$$
(7)

где B_1 , B_2 — амплитудные коэффициенты компонент дезактивации флуоресценции адсорбатов Р6Ж с НЧ Ag различной концентрации; τ_{fl1} и τ_{fl2} — коротко- и долгоживущие компоненты затухания флуоресценции адсорбатов. В табл. 4 представлены коэффициенты B_1 и B_2 , времена затухания флуоресценции τ_{fl1} и τ_{fl2} при увеличении концентрации НЧ Ag на поверхности при постоянном импульсном пикосекундном фотовозбуждении в полосе поглощения адсорбатов Р6Ж с НЧ Ag ($\lambda = 420$ нм). Для НЧ Ag со средним радиусом 19.0 нм быстрая временная компонента флуоресценции адсорбатов Р6Ж уменьшается, а медленная изменяется незначительно. Для НЧ Ag со средним радиусом 25.0 нм компоненты времени флуоресценции адсорбатов Р6Ж изменяются незначительно, практически в пределах ошибки измерений. Излучательная дезактивации адсорбатов Р6Ж с НЧ Ag со средним радиусом 25.0 нм компоненты времени флуоресценции адсорбатов Р6Ж изменяются незначительно, практически в пределах ошибки измерений. Излучательная дезактивации адсорбатов Р6Ж с НЧ Ag со средним радиусом 32.0 нм практически становится экспоненциальной. Исследование кинетики флуоресценции образцов проводилось при лазерном пикосекундном фотовозбуждении на модульном спектрофлуорометре Fluorog-22. Приборная математическая обработка кинетических кривых затухания аппроксимирована только экспоненциальными моделями затухания флуоресценции, и в пределах ошибки каких-либо особенностей фотофизических процессов адсорбатов не выявлено.

Таблица 4. Кинетические параметры дезактивации адсорбатов Р6Ж с НЧ Ад различных размеров на поверхности кремнезема С-80

$C_{\rm HЧ}, 10^9 {\rm Hm}^2$	τ_{fl1} , HC	$\tau_{\rm fl2}$, HC	B_1	B_2	$C_{\rm HЧ}, 10^9 {\rm Hm}^2$	τ_{fl1} , HC	τ_{fl2} , HC	B_1	B_2
Средний радиус НЧ Ад 19.0 нм				Средний радиус НЧ Ад 25 нм					
0	6.56	6.56	0.50	0.50	0	6.49	6.49	0.50	0.50
0.3	6.14	9.64	0.13	0.87	2.3	4.38	7.03	0.34	0.66
0.6	6.11	10.00	0.14	0.87	2.8	4.40	6.99	0.36	0.64
1.1	6.05	9.03	0.09	0.91	5.3	3.63	7.00	0.33	0.67
4.5	5.55	9.00			15.6	3.40	6.72	0.35	0.65

В сложной распределенной системе молекул Р6Ж и НЧ Ад на нанопористой системе C-80 пока невозможно провести моделирование, однако установлено, что чем меньше размеры НЧ Ад, тем эффективнее реализуется плазмонное тушение флуоресценции молекул в результате *dd*-переноса электронной энергии с НЧ Ад на адсорбаты молекул красителя. При тушении флуоресценции молекул адсорбатов Р6Ж не обнаружено порогового тушения флуоресценции, как при рассеянии плазмонной энергии возбуждения адсорбатов с НЧ Ад.

Заключение. Проведено экспериментальное спектрально-кинетическое исследование фотопроцессов с участием адсорбатов молекул РбЖ с наночастицами Ag при одновременном резонансном фотовозбуждении поверхностных плазмонов наночастиц Ag и молекул красителя на поверхности С-80. Установлено, что сорбция молекул наночастиц Ag на поверхности С-80 происходит неравномерно, с островковым распределением неодинаковых по размерам наночастиц Ag, а молекулы красителей сорбируются квазиравномерно. При этом наблюдаются нелинейные фотофизические процессы тушения флуоресценции молекул РбЖ под влиянием поверхностных плазмонов наночастиц Ag, что приводит к конкуренции процессов флуоресценции и рассеяния света при фотовозбуждении. Обнаружено пороговое усиление рассеянного света от поверхностных плазмонов при определенной концентрации адсорбатов наночастиц серебра на С-80, обусловленное образованием димеров наночастиц серебра, в которых происходит обмен энергией. Проведена количественная оценка плазмонного усиления в кластерах наночастиц Ag на С-80. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект № 3.809.2014/К).

[1] **K. Kanwarjeet.** Optical Biosensing Using Localized Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles. Waterloo, Ontario, Canada (2011)

[2] **B. Minaev, X. Li, Zh. Ning, H. Tian, H. Ågren.** Organic Light Emitting Diode – Material, Process and Devices. Electroluminescent and Photovoltaic Devices, InTech, Rieka (2011) 61–100

[3.] T. Maurer, P.-M. Adam, G. Leveque. Nanophotonics, 4 (2015) 363-382

[4] A. O. Govorov, J. Lee, N. A. Kotov. Phys. Rev., 76 (2007) 125308

[5] **D. Sarid, W. Challener.** Modern Introduction to Surface Plasmons: Theory, Mathematical Modeling and Applications, New York, Cambridge University Press (2010)

[6] S. V. Gaponenko. Introduction to Nanophotonics, New York, Cambridge University Press (2010)

[7] В. В. Климов. Наноплазмоника, Москва, Физматлит (2009)

[8] G. W. Ford, W. H. Weber. Phys. Rep., 113, N 4 (1984) 195-287

[9] К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами, пер. с англ., Москва, Мир (1986)

[10] Р. Ченг. Гигантское комбинационное рассеяние, пер. с англ., Москва, Мир (1984)

[11] А. В. Бондаренко, К. И. Холостов, А. Ю. Панарин, С. Н. Терехов. Материалы 4-й междунар. науч. конф. "Материалы и структуры современной электроники", 23—24 сентября 2010 г., Минск (2010) 50—53

[12] A. M. Eremenko, N. P. Smirnova, I. P. Mukha, H. R. Tashan. Theor. Exp. Chem., 46, N 2 (2010) 65-87

[13] H. Zhang, L. Feng, B. Liu, C. Tong, C. Li. Dyes and Pigments, 101 (2014) 122-129

[14] A. Demchenko. Methods Appl. Fluores., 1 (2003) 02201

[15] Е. А. Пахнутова, Ю. Г. Слижов. Изв. Томского политех. ун-та, 322, № 3 (2013) 58-61

[16] Т. А. Котельникова, Н. А. Зубарева, Б. В. Кузнецов. Сорбционные и хроматографические процессы, 15, № 4 (2015) 491—501

[17] D. L. Freeman, J. D. Doll. J. Chem. Phys., 78, 101 (1983) 602-609

[18] Э. Зенгуил. Физика поверхности, пер. с англ., Москва, Мир (1990)

[19] М. Г. Кучеренко, Т. М. Чмерева. Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхности твердых адсорбентов, Оренбург, ОГУ (2010)

[20] J. Turkevich, P. S. Stevenson, J. Hiller. Discuss. Faraday Soc., 11 (1955) 55-75

[21] G. Schmid. Chem. Rev., 92 (1992) 1709–1712

[22] А. И. Макарычева, Ю. Г. Слижов, Г. Л. Рыжова. Изв. вузов. Сер. Физика, 57, № 7-2 (2014) 79—83 [23] В. В. Брюханов, Е. И. Константинова, Р. Ю. Боркунов, М. В. Царьков, В. А. Слежкин. Квант. электрон., 45, № 10 (2015) 908—913

[24] В. В. Брюханов, Б. Ф. Минаев, А. В. Цибульникова, Н. С. Тихомирова, В. А. Слежкин. Опт. журн., 81, № 11 (2014) 7—14

[25] А. М. Бродский, М. И. Урбах. ЖЭТФ, 89, № 2(8) (1985) 680—695

[26] Г. В. Лисичкин. Химия привитых поверхностных соединений, Москва, Физматлит (2003)

[27] С. Грег, К. Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость, пер. с англ., 2-е изд., Москва, Мир (1984)

[28] Е. С. Лисицына, О. Н. Лыго, Н. А. Дурандин, О. В. Дементьева, В. М. Рудой, В. А. Кузьмин. ХВЭ, 46, № 6 (2012) 458—463

[29] В. М. Агранович, М. Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах, Москва, Наука (1978)

[30] В. В. Слабко, А. С. Ципотан, А. С. Александровский. Квант. электрон., **43**, № 5 (2013) 458—462

[31] M. V. Rigo, J. Seo, W.-J. Kim, S. Jung. Vibr. Spectr., 57 (2011) 315–318

[32] В. С. Зуев. Поверхностные поляритоны и плазмоны: спонтанное излучение атома вблизи тела малого размера, Москва, изд-во Физ. ин-та им. П. Н. Лебедева РАН (2006)