

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет \_\_\_\_\_ Електронної та біомедичної інженерії  
(повна назва)

Кафедра \_\_\_\_\_ Фізичних основ електронної техніки  
(повна назва)

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
**Пояснювальна записка**

рівень вищої освіти \_\_\_\_\_ другий (магістерський)  
ВПЛИВ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА НА ЕНЕРГЕТИЧНІ ТА СПЕКТРАЛЬНІ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИПРОМІНЮВАННЯ ЛАЗЕРІВ  
НА СУМІШІ БАРВНИКІВ  
(тема)

Виконав:  
студент 2 курсу, групи \_\_\_\_\_ ЛОЕТм-21-1  
Разумний А.О.  
(прізвище, ініціали)

Спеціальність 152 \_\_\_\_\_ Метрологія та  
інформаційно-вимірювальна техніка  
(код і повна назва спеціальності)

Тип програми \_\_\_\_\_ освітньо-професійна  
(освітньо-професійна або освітньо-наукова)

Освітня програма «Лазерна і оптоелектронна  
техніка»  
(повна назва освітньої програми)

Керівник \_\_\_\_\_ проф. каф. ФОЕТ Дзюбенко М.І.  
(посада, прізвище, ініціали)

Допускається до захисту

Зав. кафедри \_\_\_\_\_  
(підпис)

Гнатенко О.С.  
(прізвище, ініціали)

2022 р.

Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет Електронної та біомедичної інженерії  
(повна назва)

Кафедра Фізичних основ електронної техніки  
(повна назва)

Рівень вищої освіти другий (магістерський)

Спеціальність 152 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка  
(код і повна назва)

Тип програми освітньо-професійна  
(освітньо-професійна або освітньо-наукова)

Освітня програма «Лазерна і оптоелектронна техніка»  
(повна назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедри \_\_\_\_\_  
(підпис)

« \_\_\_\_\_ » 20 \_\_\_\_ р.

## ЗАВДАННЯ

### НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

студентові Разумному Артему Олексійовичу  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Вплив наночасток срібла на енергетичні та спектральні характеристики випромінювання лазерів на суміші барвників

затверджена наказом університету від 04 листопада 2022 р. № 1445 Ст

2. Термін подання студентом роботи до екзаменаційної комісії 26 грудня 2022 р.

3. Вихідні дані до роботи: Родамін 6G, Сульфородамін 101

4. Перелік питань, що потрібно опрацювати в роботі 1 Дослідження лазерів на барвниках. 2 Дослідження впливу наночасток срібла на лазерне випромінювання розчинів барвників.

5. Перелік графічного матеріалу із зазначенням креслеників, схем, плакатів, комп'ютерних ілюстрацій

Демонстраційний матеріал – 13 шт.

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № | Назва етапів роботи                                                                                         | Терміни виконання етапів роботи | Примітка |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------|
| 1 | Інформаційно-тематичний пошук та огляд літературних джерел про вплив срібних наночасток на суміші барвників | 01.09.22 – 30.09.22             | Виконано |
| 2 | Дослідження впливу срібних наночасток на суміші барвників                                                   | 01.10.22 – 20.10.22             | Виконано |
| 3 | Виконання чисельних розрахунків                                                                             | 21.10.22 – 05.11.22             | Виконано |
| 4 | Аналіз розрахунків та параметрів                                                                            | 06.11.22 – 15.11.22             | Виконано |
| 5 | Оформлення пояснювальної записки                                                                            | 16.11.22 – 30.11.22             | Виконано |
| 6 | Оформлення демонстраційного матеріалу                                                                       | 01.12.22 – 09.12.22             | Виконано |
| 7 | Проходження нормоконтролю і отримання рецензії                                                              | 10.12.22 – 22.12.22             | Виконано |
| 8 | Проходження перевірки на плагіат                                                                            | 23.12.22 – 24.12.22             | Виконано |
| 9 | Підготовка та захист кваліфікаційної роботи                                                                 | 25.12.22 – 27.12.22             |          |

Дата видачі завдання 01 вересня 2022 р.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Керівник роботи \_\_\_\_\_ проф. каф. ФОЕТ Дзюбенко М.І.  
(підпис) (посада, прізвище, ініціали)

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка кваліфікаційної роботи: 53 с., 21 рис., 3 таблиці, 1 додаток, 15 джерел.

БАРВНИКИ, ВПЛИВ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА, ЛАЗЕРИ НА  
БАРВНИКАХ, СПЕКТР ВИПРОМІНЮВАННЯ, СУМІШІ БАРВНИКІВ,  
ТВЕРДОТІЛЬНИЙ ЛАЗЕР НА БАРВНИКУ.

Об'єкт дослідження – наночастки срібла.

Мета роботи – дослідження впливу наночасток срібла на енергетичні та спектральні характеристики випромінювання лазерів на суміші барвників.

Метод дослідження – аналітичний.

У роботі було експериментально досліджений вплив концентрації срібних наночасток на енергію генерації рідких розчинів лазерних барвників Родамін 6G, Сульфородамин 101, а також їх суміші. Розглянуто конструкцію та принцип роботи лазерів на барвниках, а також класифікацію барвників.

## **ABSTRACT**

Explanatory note of qualification work: 53 pages, 21 drawings, 3 table, 1 additions, 15 sources.

DYES, EFFECT OF SILVER NANOPARTICLES, LASERS ON DYES, MIXTURES OF DYES, RADIATION SPECTRUM, SOLID-STATE LASER ON DYE.

The object of research is silver nanoparticles.

The purpose of the work is to study the influence of silver nanoparticles on the energy and spectral characteristics of laser radiation on a mixture of dyes.

The research method is analytical.

The paper experimentally investigated the effect of the concentration of silver nanoparticles on the generation energy of liquid solutions of laser dyes Rhodamine 6G, Sulforodamine 101, as well as their mixtures. The design and principle of operation of dye lasers, as well as the classification of dyes, are considered.

## ЗМІСТ

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Скорочення та умовні позначки .....                                                              | 7  |
| Вступ .....                                                                                      | 8  |
| 1 Лазери на барвниках .....                                                                      | 19 |
| 1.1 Конструкція та робота лазера на барвнику .....                                               | 12 |
| 1.2 Принцип роботи лазера на барвнику .....                                                      | 14 |
| 1.3 Лазерні переходи в барвниках .....                                                           | 16 |
| 1.4 Класи лазерних барвників .....                                                               | 18 |
| 1.4.1 Кумаринові лазерні барвники .....                                                          | 18 |
| 1.4.2 Ксантонові барвники .....                                                                  | 20 |
| 1.4.3 Оксазинові барвники .....                                                                  | 21 |
| 1.4.4 Пірометени .....                                                                           | 22 |
| 1.5 Розробка лазерного барвника .....                                                            | 23 |
| 1.6 Застосування лазерів на барвниках .....                                                      | 24 |
| 1.7 Перспективи лазерів на барвниках .....                                                       | 25 |
| 1.8 Твердотільний лазер на барвнику .....                                                        | 26 |
| 2 Дослідження впливу наночастинок .....                                                          | 29 |
| 2.1 Дослідження впливу наночастинок на флуоресценцію бінарних сумішей<br>барвників .....         | 29 |
| 2.1.1 Методика експерименту .....                                                                | 31 |
| 2.1.2 Результати і обговорення .....                                                             | 33 |
| 2.2 Дослідження впливу наночастинок срібла на лазерне випромінювання<br>розчинів барвників ..... | 38 |
| 2.2.1 Матеріали і методи досліджень .....                                                        | 40 |
| 2.2.2 Результати дослідження нанокомпозитів, що містять один барвник .....                       | 41 |
| 2.2.3 Результати дослідження нанокомпозитів, що містять бінарну<br>суміш барвників .....         | 44 |
| Висновки .....                                                                                   | 51 |
| Перелік джерел посилання .....                                                                   | 52 |
| Додаток А Демонстраційний матеріал .....                                                         | 54 |

## СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

ЛБ – лазер на барвниках;

НЧ – наночастки;

СНЧ – срібні наночастки;

FRET – Forster resonance energy transfer.

## ВСТУП

Застосування лазерів сьогодні широке та різноманітне. Вони використовуються в комунікаційних технологіях, мікрохірургії та багатьох спектроскопічних газузах, таких як спектроскопія комбінаційного розсіювання для спостереження за фотохімічними реакціями та надшвидкою кінетикою реакцій, у розділенні ізотопів та аналізі слідів, наприклад, виявлення атомів натрію. Лазери на барвниках є найбільш універсальним і одним із найуспішніших лазерних джерел, відомих на сьогодні, завдяки їх значному внеску в фундаментальну фізику, хімію, біологію та інші галузі. Перший лазерний барвник був зареєстрований у 1966 році.

Традиційні лазерні технології використовують різні неорганічні матеріали для отримання необхідного випромінювання. Кілька різних видів неорганічних лазерів були розроблені для випромінювання в ультрафіолетовому діапазоні, видимій або інфрачервоній області електромагнітного спектру. Хоча неорганічні лазери є недорогими та надійними пристроями, вони все одно мають недоліки. Вони випромінюють лише на дуже небагатьох специфічних довжинах хвиль і у дуже вузьких смугах, тоді як лазери на барвниках покривають всю видиму та ближню ІЧ-область і мають набагато більшу можливість налаштування порівняно з неорганічними лазерами. Лазери на барвниках роблять великий внесок до прогресу лазерної техніки.

Термін «Laser» є аббревіатурою від «Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation». Лазер – це пристрій, який використовується для посилення або генерації когерентних світлових хвиль в ультрафіолеті, видимому спектрі та ближній ІЧ області.

## 1 ЛАЗЕРИ НА БАРВНИКАХ

Лазер на барвниках (ЛБ), лазер, в якому активним середовищем є органічне з'єднання з розвиненою системою сполучених зв'язків. Головна особливість ЛБ – можливість перебудови довжини хвилі випромінювання генерованого  $\lambda_r$  у широкому діапазоні – від 330 нм до 1,8 мкм. Найгрубіша перебудова – заміна барвника. Існує декілька класів барвників: поліметинові, що забезпечують генерацію у червоній та ближній ІЧ-області ( $\lambda_r = 0,7\text{--}1,5$  мкм); ксантенові, що генерують випромінювання у видимій ділянці ( $\lambda_r = 500\text{--}700$  нм); кумаринові, що генерують випромінювання в синьо-зеленій ділянці ( $\lambda_r = 400\text{--}500$  нм). Найчастіше використовується ЛБ на Родаміні 6G ( $\lambda_r = 570\text{--}640$  нм) [1].

Активне середовище ЛБ зазвичай є розчином барвника в етиловому або метиловому спирті, етиленгліколі або воді; рідше барвник вводиться в матрицю із пористого скла або полімеру. Барвник збуджується зовнішнім джерелом короткохвильового випромінювання. Електронні рівні молекул барвника сильно розширені за рахунок електрон-фононної взаємодії. Посилення та генерація випромінювання виникають на переходах з нижніх коливальних підрівнів першого збудженого електронного стану  $S_1$  на слабо заселені верхні підрівні осн. електронного стану  $S_0$ . Різниця енергії фотонів йде на безвипромінювальні переходи і перетворюється на теплоту. При сильному збудженні, тобто великої заселеності рівня  $S_1$ , зростає поглинання зі збудженого стану нагору на рівень  $S_2$ , а також безвипромінювальна релаксація на триплетний рівень  $T_1$ , що призводить до зменшення ККД лазера. Щоб зменшити ймовірність цих процесів та нагрівання активної області ЛБ, для розчину барвника застосовують проточну систему.

Для збудження ЛБ використовують аргонівий, криптоновий, азотний лазери, лазер на парі міді, ексимерний лазер, лазер з іонами  $\text{Nd}^{3+}$ , а також імпульсні газорозрядні лампи. ККД ЛБ, що працює в імпульсному режимі, досягає від 30 % до 40 %, в безперервному режимі – від 5 % до 10 % [2].

ЛБ із неселективним резонатором дає широкосмугове випромінювання з максимумом у центрі смуги посилення. Встановлення дисперсійних елементів (дифракційної решітки, дисперсійної призми та ін.) в резонатор призводить до зменшення спектральної ширини лінії випромінювання, аж до отримання одномодової генерації. Оптична схема імпульсного вузькосмугового ЛБ, що перебудовується, містить дифракційну решітку, інтерферометр Фабрі-Перо, кювету з розчином барвника і напівпрозоре дзеркало. Існують ЛБ з розподіленим зворотним зв'язком, де резонатор – періодич. структура (стаціонарна чи динамічна), створювана в найактивнішому середовищі.

ЛБ широко використовують у наук. цілях як вузькосмугові джерела випромінювання для спектроскопії з високою спектральною роздільною здатністю, а також як лазери з короткими тимчасовими (до 20 фс) імпульсами. ЛБ застосовується в біології, медицині, а також у лазерному поділі ізотопів U.

Порівняно з газами та більшістю твердотільних лазерних середовищ, барвник насправді можна використовувати для набагато ширшого діапазону довжин хвиль. Широка смуга пропускання робить їх особливо придатними для регульованих лазерів і імпульсних лазерів.

Лазери на барвниках мають базову конструкцію. Оскільки органічні барвники мають тенденцію розкладатися під впливом світла, розчин барвника зазвичай циркулює з великого резервуару. Розчин барвника може протікати через кювету (скляну ємність) або бути листовим струменем на відкритому повітрі з насадки спеціальної форми. Струмінь барвника дозволяє уникнути втрат на відбиття від скляних поверхонь і забруднення стінок кювети. Деякі з барвників, які використовуються в лазерах на барвниках: Родамін 6G, Флуоресцеїн, Кумарин, Стильбен, Умбеліферон, Тетрацен [2].

Імпульсний лазер на барвнику (ІЛБ) використовує промінь світла з певною довжиною хвилі та використовується для лікування захворювань або плям на шкірі, які складаються з крові та кровоносних судин. Імпульсний

лазер на барвнику вибірково руйнує дрібні кровоносні судини в нижньому шарі (дермі) шкіри, не пошкоджуючи навколишні тканини або зовнішній шар шкіри (епідерміс). Циклогептатрієн і циклооктатетраєн можуть бути додані як триплетні гасники для Родаміну G, збільшуючи вихідну потужність лазера. Вихідна потужність 1,4 кВт при 585 нм може бути досягнута за допомогою імпульсного лазера на барвнику на основі Родамін 6G з циклогептатрієном і циклооктатетраєном у розчині метанол-вода [3]. Імпульсний лазер на барвнику можна використовувати для будь-якого віку та всіх типів шкіри. Лазери на барвниках розроблені та виготовлені відповідно до потреб більшості галузей.

У лазері на барвнику як активне середовище використовуються органічні барвники. Органічні барвники – це кольорові речовини, які мають здатність забарвлювати рідини, гази та тверді речовини. Прикладами молекул органічних барвників є Родамін 6G (барвник ксантен), кумарин, оксазини, антрацени тощо. Часто використовувані барвники в лазерах на барвниках приведені у табл. 1.1.

Хоча молекули органічного барвника дуже великі, лише невелика частина молекули, що складається зі змінної структури одинарного та подвійного зв'язку між вуглецем і вуглецем (так званий хромофор), використовується як активне середовище або середовище випромінювання в лазері. Частина молекули барвника, яка використовується як джерело генерації або активне середовище, представлена у вигляді (рис. 1.1).



Рисунок 1.1 – Частина молекули барвника

Барвники розчиняються в таких розчинниках, як вода, бензол, метанол, толуол, ацетон тощо. Співвідношення молекули органічного барвника до

розчинника становить приблизно 1:10000 або більше, тому кожна молекула барвника оточена молекулами розчинника.

Таблиця 1.1 – Часто використовувані барвники в лазерах на барвниках з максимальною довжиною хвилі

| Назва барвнику   | Максимальна довжина хвилі, нм |
|------------------|-------------------------------|
| Polyphenyl 2     | 383                           |
| Stilbene 1       | 415                           |
| Stilbene 2       | 435                           |
| Coumarin 102     | 477                           |
| Coumarin 30      | 518                           |
| Coumarin 6       | 535                           |
| Rhodamine 110    | 540                           |
| Rhodamine 6G     | 593                           |
| Dicyclomethylene | 661                           |

### 1.1 Конструкція та робота лазера на барвнику

Молекули лазера на органічних барвниках мають синглетний ( $S_0$ ,  $S_1$  і  $S_2$ ) і триплетний ( $T_1$  і  $T_2$ ) стани електронів. Кожен електронний стан складається з багатьох вібраційних станів. При цьому кожен коливальний стан містить кілька оберտальних станів. Щільна сукупність станів обертання з континууму рівнів між станами коливань [4].

Оптичне накачування в молекулах барвника з основного стану на вищі коливальні обертальні рівні синглетного стану  $S_1$ . Завдяки термічному перерозподілу в стані  $S_1$  більшість молекул барвника стрибають вниз до найнижчого коливального синглетного стану  $S_1$ . Це відбувається приблизно через  $10^{-11}$ . Коли молекули переходять із найнижчого коливального стану  $S_1$  до найвищого коливального стану  $S_0$ , випромінюється випромінювання, яке

називається флуоресценцією. Діаграма енергетичних рівнів лазера на органічних барвниках у розчині представлена на рис. 1.2.

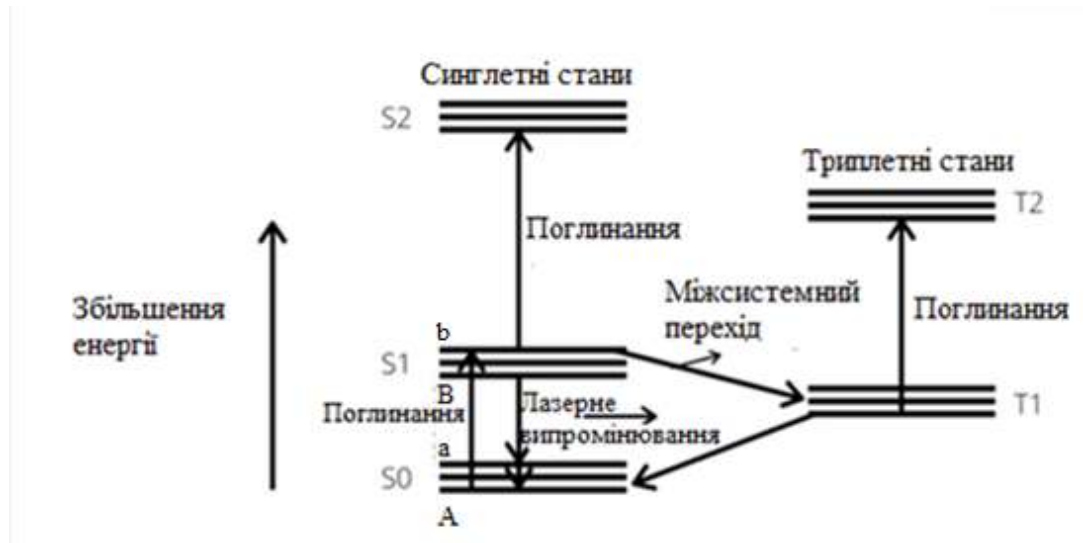


Рисунок 1.2 – Діаграма енергетичних рівнів лазера

Також може відбуватися нерадіоактивний перехід зі стану  $S_1$  у стан  $T_1$ . Це відомо як міжсистемний перехід. Цей перехідний процес визначає дію лазера. Це тому, що цей перехід зменшує населеність молекул у стані  $S_1$ , який є верхнім лазерним рівнем. Накладення спектру поглинання  $T_1-T_2$  на спектр випромінювання  $S_1-S_0$  викликає втрати на довжині хвилі, що відповідає лазерному випромінюванню. Процес випромінювання від  $T_1$  до основного стану  $S_0$  називається фосфоресценцією. Цей перехід не можна використовувати для лазерного випромінювання через сильне триплет-триплетне поглинання. Отже, пороговий рівень має бути досягнутий для хорошої дії лазера до того, як значна кількість молекул впаде до стану  $T_1$ . Цієї умови можна досягти, використовуючи в якості джерела збудження лампу-спалах. Лампа-спалах збуджує молекули з  $S_0$  в  $S_1$  набагато швидше, ніж безвипромінювальний перехід в стан  $T_1$  з  $S_1$  [5].

## 1.2 Принцип роботи лазера на барвнику

Для роботи лазера на барвнику використовується еліптичний резонатор або резонатор. Кювету з барвником поміщають в один із фокусів, а лампу-спалах – у інший фокус еліптичної резонансної порожнини. Світло, випромінюване лампою-спалахом, фокусується на клітині. Світло, що падає на клітинку барвника, викликає стимульоване випромінювання всередині барвника. Випромінювання через стимульоване випромінювання існує в усіх напрямках, але випромінювання (тобто фотони) посилюється лише вздовж осі порожнини, утвореної між відбиваючим дзеркалом і напівпрозорим дзеркалом [5]. Схематичне зображення роботи лазера показано на рис. 1.3.

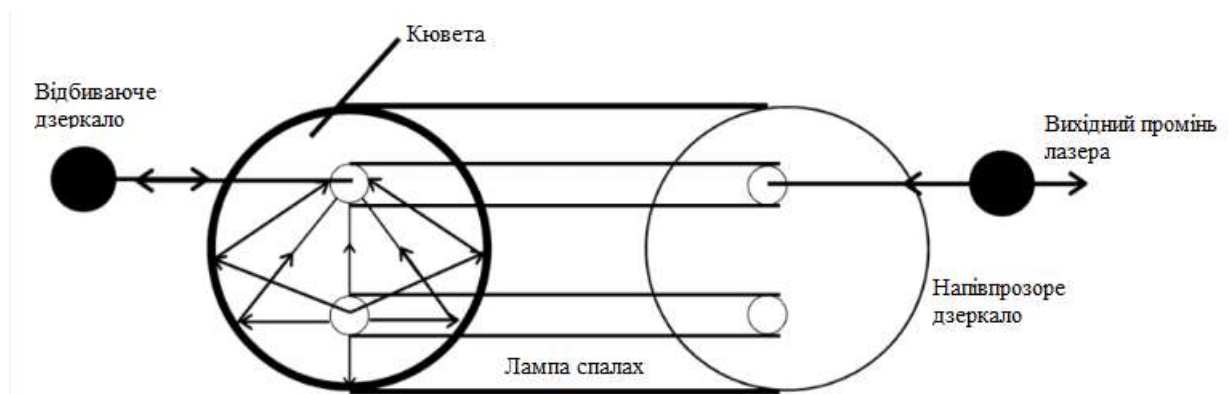


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення роботи лазера

Налаштування лазера на барвнику можна здійснити за допомогою різних методів: одним із найпоширеніших методів є надсилання селективної довжини хвилі через барвник. У цьому випадку відбиваюче дзеркало резонатора замінюється дифракційною ґраткою.

Схема налаштування довжини хвилі барвника показана на рис. 1.4. Світло від азотного лазера падає на переднє вікно кювети з барвником. Концентрація барвника регулюється таким чином, щоб все світло, що падає на нього, поглиналося в межах кількох міліметрів від переднього вікна кювети з барвником [5].

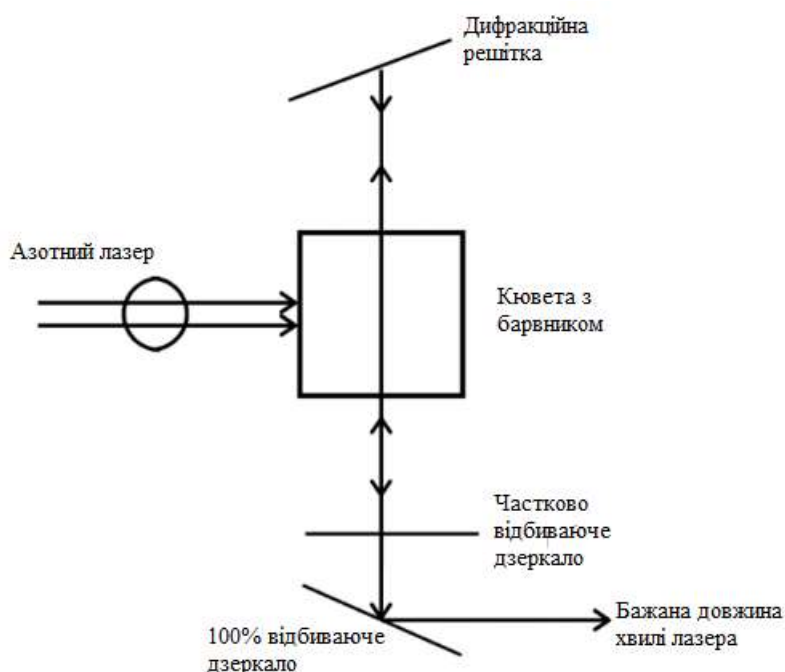


Рисунок 1.4 – Схема налаштування довжини хвилі

Флуоресценція з цієї невеликої ділянки потім відбивається назад у комірку барвника за допомогою дифракційної ґратки та частково відбиваючого дзеркала. В результаті виникає лазерне випромінювання. Довжина хвилі лазера на барвнику підбирається шляхом регулювання дифракційної решітки за допомогою мікрометра.

Ця довжина хвилі світла посилюється в резонансній порожнині, утвореній дифракційною ґраткою та частково відбиваючим дзеркалом. Потрібна довжина хвилі виходить із частково відбиваючого дзеркала, яке заломлюється повністю відбиваючим дзеркалом. Таким чином, виходить потрібна довжина хвилі лазера на барвнику.

Нижче приведено деякі характеристики ЛБ:

- тип: рідинний лазер;
- в якості активного середовища використовують органічні барвники;
- вихідна довжина хвилі: змінюються від 390 до 1000 нм;
- діаметр вихідного променя: 0,5 мм;
- розбіжність променя: від 0,8 мрад до 2 мрад.

До переваг ЛБ можна віднести набагато менший діаметр променя, просту конструкцію, велику вихідну потужність, малу розбіжність променя. А до недоліків велику вартість, складну хімічну формулу, а також подвійне променезаломлення або фільтр, що робить його дорожчим.

### 1.3 Лазерні переходи в барвниках

Лазер на барвнику можна розглядати як чотирирівневу систему. Світло накачки, поглинене молекулами барвника на найнижчому вібраційному підрівні «А» основного синглетного стану  $S_0$ , викликає переходи на один із верхніх коливальних рівнів  $S_1$ , як позначено «b» на рис. 1.2. Потім молекула зазнає безвипромінювального розпаду до дна  $S_1$ . Безвипромінювальний перехід передбачає перегрупування повної енергії в системі без випромінювання фотонів. У більшості випадків енергія поглинається підвищеною кінетичною енергією або рухом атомів у системі та виявляється у вигляді тепла. Генерація може відбуватися між коливальним підрівнем В в  $S_1$  і збудженим підрівнем, таким як «a» в  $S_0$ , за умови, що між цими двома станами існує інверсія населеності ( $N_B > N_a$ ). Перехід «В» супроводжується випромінюванням фотона з довжиною хвилі  $\lambda$ , як показано в рівнянні 1.1.

$$\lambda_{Ba} = \frac{hc}{E_B - E_a}, \quad (1.1)$$

де  $h$  – стала Планка,  $6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;

$c$  – швидкість світла,  $3 \cdot 10^8$  м/с.

Інший безвипромінювальний перехід, «a-A», повертає збуджену молекулу в її основний стан.

На рис.1.5 показано широкі смуги поглинання та флуоресценції типового барвника в розчині.



Рисунок 1.5 – Сму́ги поглинання та флуоресценції типового барвника в розчині

Зауважимо, що довжина хвилі світла, випромінюваного барвником під час його флуоресценції, довша за довжину хвилі поглиненого світла накачки:

$$|E_A - E_b| > |E_B - E_a| \quad (1.2)$$

або

$$\frac{hc}{E_A - E_b} > \frac{hc}{E_B - E_a}. \quad (1.3)$$

Отримуємо:

$$\lambda_{Ab} < \lambda_{Ba}, \quad (1.4)$$

$$\lambda_{Ba} > \lambda_{Ab}, \quad (1.5)$$

де нижні індекси вказують на переходи випромінювання «В» а та переходи поглинання «А-в» відповідно.

Таким чином, можна помітити, що поглинання світла на даній довжині хвилі повторно випромінюється (флуоресценція) на більшій довжині хвилі. Ця властивість органічних барвників використовується в ряді звичних комерційних продуктів, таких як яскраві пластикові вивіски та креслярське обладнання (трикутники, транспортири тощо). У мийних засобах, тканині та

папері певні барвники діють як освітлювачі (відбілювачі), поглинаючи ультрафіолет і випромінюючи в синій частині спектру [6]. Здатність поглинати світло коротких хвиль і флуоресцювати або повторно випромінювати світло більших довжин хвиль є однією з найбільш корисних властивостей органічних барвників.

#### 1.4 Класи лазерних барвників

Загалом лазерні барвники являють собою складні молекули, що містять низку кільцевих структур, які призводять до складних спектрів поглинання та випромінювання. Лазерні барвники можна класифікувати на різні класи через їх структуру, подібну за хімічним складом. Типовими прикладами є кумарини, ксантени та пірометени. Структура і склад молекули має важливий вплив на спектральне випромінювання.

Лазерну активність барвників вперше спостерігали Сорокін і Ланкард для хлоралюміній-фталоціаніну і Шмідт та Шафер для 3,3-діетилтіатрикарбоціаніну.

##### 1.4.1 Кумаринові лазерні барвники

Групу широко використовуваних лазерних барвників, що випромінюють у синьо-зеленій області спектру, отримують із кумаринів шляхом заміни 7-ї позиції на ауксохромі, такі як  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHCH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  та інші електронодонорні замісники. Першим кумариновим лазерним барвником був 7-діетиламіно-4-метилкумарин, який виявляє лазерну дію на довжині хвилі приблизно 460 нм під дією спалаху лампи.

У деяких кумаринових барвниках основний хромофор замінюють його гетероциклічними аналогами, такими як азакумарин, хінолон або азахінолон,

щоб підсилити властивості барвника. Барвник AC<sub>3</sub>F є прикладом цього класу барвників.

Кумаринові барвники мають тенденцію до низької фотостабільності. Кумарини руйнуються під дією лазерного світла. Побічні продукти, що утворюються після деградації, також поглинаються в області лазера, що може призвести до небажаних ефектів. Молекула кумарину як така не флуоресцентна, але виявляє інтенсивну флуоресценцію при заміщенні різних функціональних груп у різних положеннях. Загалом, електронно-донорні замісники мають тенденцію підвищувати інтенсивність випромінювання, тоді як електронно-акцепторні замісники мають тенденцію зменшувати її. Інтенсивність променя лазера на барвнику не може бути збільшена в певному діапазоні потужності накачки і обмежена насиченням. Це пов'язано з ефектом фотогасіння. Дослідження властивостей фотогасіння в різних барвниках показали, що цей ефект відіграє вирішальну роль у продуктивності лазерних систем на барвнику з імпульсним лазерним накачуванням [6].

Деякі кумаринові лазерні барвники показані на рис 1.6.

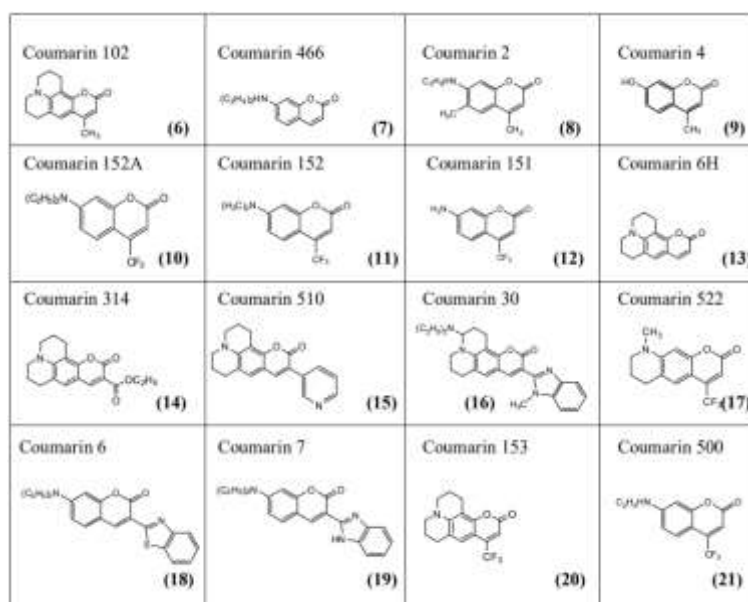


Рисунок 1.6 – Кумаринові лазерні барвники

#### 1.4.2 Ксантенові барвники

Ксантенові барвники покривають діапазон довжин хвиль від 500 нм до 700 нм і, як правило, дуже ефективні. Більшість комерційних лазерів на барвниках належать до цього класу – флуоресцеїн і родамін В є двома широко використовуваними лазерними барвниками. Розподіл електронів у хромофорі в ксантенових барвниках можна описати наступними двома ідентичними мезомерними структурами (рис. 1.7).

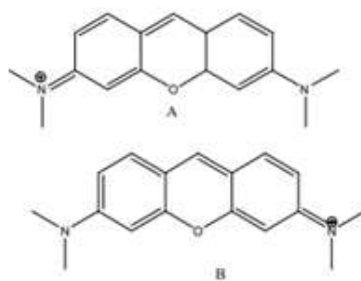


Рисунок 1.7 – Розподіл електронів у хромофорі в ксантенових барвниках

Родамін 6G демонструє ефективну лазерну дію в області 590 нм і випромінює приблизно один відсоток ефективності в більшості лазерів на барвнику з ламповою накачкою. Він використовується як еталонний барвник для вимірювання ефективності інших барвників. Оскільки Родамін 6G також демонструє хорошу фотостабільність, цей лазерний барвник є одним із найбільш часто використовуваних і досліджуваних. Більшість ксантенових лазерних барвників виявляють ефективну лазерну дію в діапазоні від 560 нм до 800 нм [7]. Родамін 700 – ще один ефективний лазерний барвник, отриманий за допомогою молекулярної інженерії. Цей ефективний барвник виявляє лазерну дію від 700 нм до 800 нм.

Родамін 700 має структуру «подвійного метелика», що дозволяє аміногрупам стати більш жорсткими та плоскими (рис. 1.8). Заміна замісника фенільної групи Родаміну 6G на групу – CF<sub>3</sub> підвищує його фотостабільність. Деякі лазерні барвники класу ксантенів наведено на рис.1.9.

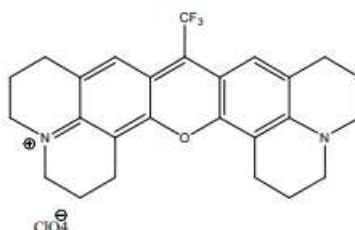


Рисунок 1.8 – Структура Родамін 700

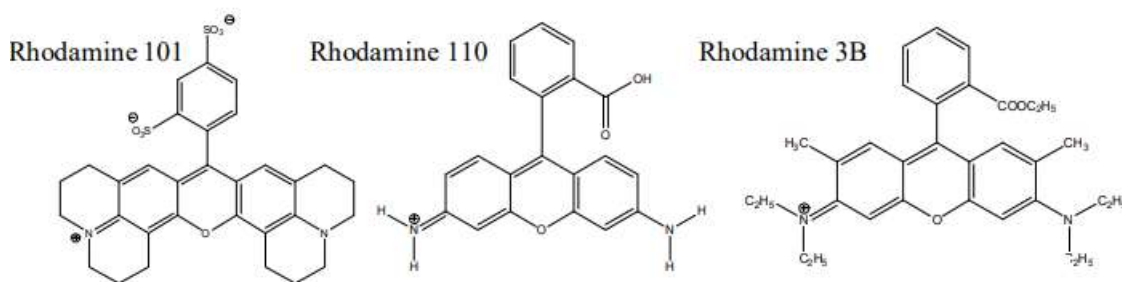


Рисунок 1.9 – Лазерні барвники класу ксантенів

#### 1.4.3 Оксазинові барвники

Оксазинові барвники є гладкими і жорсткими, як ксантенові барвники. Усі оксазинові барвники фотохімічно стійкіші, ніж ксантени. Деякі з добре відомих оксазинових лазерних барвників наведено на рис. 1.10. Кілька оксазинових барвників, таких як крезильовий фіолетовий, нільський блакитний тощо, які використовуються для текстильних застосувань, також використовуються як лазерні барвники. Це катіонні барвники.

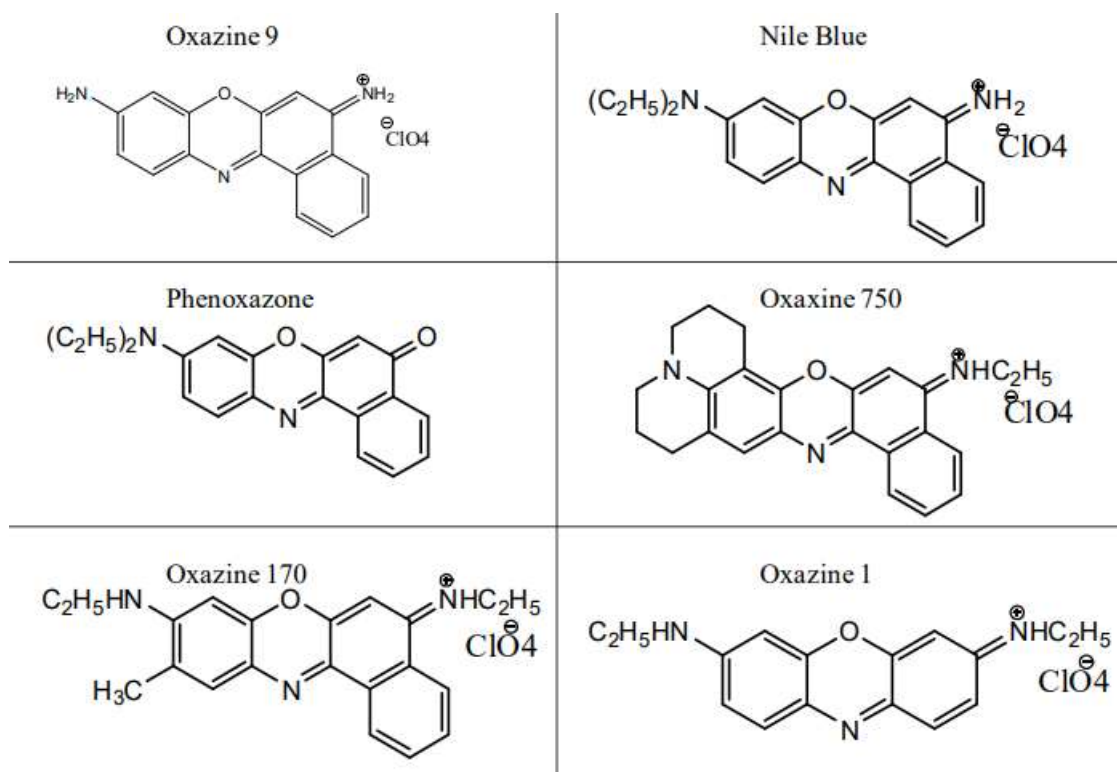


Рисунок 1.10 – Оксазинові лазерні барвники

#### 1.4.4 Пірометени

Бор-дипірометенові барвники, також відомі як «Bodipy», є флуоресцентними барвниками, які використовуються для лазерного нанесення. Вони складаються з комплексу дипірометену з двозаміщеним атомом бору, як правило, одиницею  $\text{BF}_2$ . Бор-дипірометенові барвники є важливим класом лазерних барвників. Вони налаштовуються на зелено-жовту видиму область електромагнітного спектру. Вони демонструють високу ефективність генерації, добру фотостабільність, високий квантовий вихід флуоресценції, низьку константу швидкості міжсистемного перетину та великий молярний коефіцієнт поглинання [8]. Фотофізичні властивості цих барвників можна певною мірою модулювати шляхом включення відповідної заміни в молекулярну структуру вихідного хромофора бор-дипірометенового барвнику. Загальна структура комплексу бор-дипірометенового барвнику показана нижче (рис. 1.11).

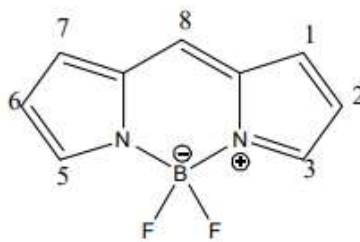


Рисунок 1.11 – Загальна структура комплексу бор-дипірометенового барвнику

Крім цих класів, існує ряд інших лазерних барвників.

### 1.5 Розробка лазерного барвника

Останніми роками молекулярна інженерія та відповідні добавки привели до нових лазерних барвників із підвищеною фотостабільністю. Наприклад, заміна 4-метильної групи в Кумарині 125 більш стабільною трифторметильною групою призвела до отримання термічно більш стабільної сполуки Кумарину 152. Сполуки синбіаміну і «анти» ізомеру є цікавим класом флуоресцентних сполук. Синбіамін забезпечує дуже високий квантовий вихід флуоресценції від 0,7 до 0,9, тоді як відповідний «анти» ізомер є, однак, лише слабо флуоресцентним. Т.Г. Павлопулос у своєму огляді лазерних барвників під назвою «Laser dyes» обговорив різні підходи до розробки лазерних барвників за допомогою молекулярної інженерії та спектроскопічних досліджень.

Нижче наведено кілька підходів до розробки кращих лазерних барвників.

Дотримуючись класичних методів органічних барвників, можна підтримувати хромофор постійним і змінювати ауксохромні групи для покращення властивостей лазерного барвника. Наприклад, заміна одного або

кількох атомів вуглецю на гетероатом покращує лазерний ефект, як показано нижче в кумаринах та азакумаринах.

Підвищення молекулярної жорсткості барвника для покращення його квантового виходу та ефективності лазерної дії. Наприклад Біфеніл з  $Q_F = 0,18$ , тоді як  $>CH_2$  містковий флуорен, який має  $Q_F = 0,80$  у циклогексані.

Фотостабільність барвників (наприклад, кумарину) можна покращити шляхом заміни групи  $-CH_3$  на групу  $-CF_3$ .

Планарні молекули виявляють сильну флуоресценцію, оскільки рух електронів у них не обмежений. Однак у випадку неплоских молекул резонанс зменшується або навіть втрачається через стеричне скупчення [9]. Наприклад, щоб зберегти компланарність аміногрупи, її було замінено системою з одним або подвійним метеликом, як показано на рис. 1.12.

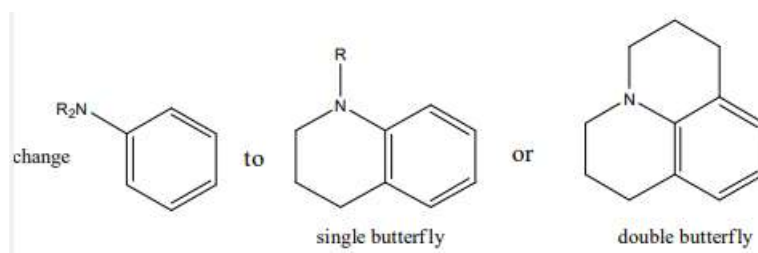


Рисунок 1.12 – Система з одним або подвійним метеликом

Завдяки теорії молекулярного дизайну за останні 40 років було зареєстровано близько 125 нових похідних кумарину.

## 1.6 Застосування лазерів на барвниках

Унікальна робоча гнучкість лазерів на барвниках знайшла застосування в багатьох галузях науки й техніки. Їхня здатність створювати когерентне, регульоване випромінювання з вузькою шириною лінії, що охоплює видимий спектр, зробила їх безцінним інструментом у атомній і молекулярній

спектроскопії високої роздільної здатності [10]. Розділення ізотопів, дистанційне зондування та фотохімія є прикладами прикладних галузей, у яких успішно використовуються лазери на барвниках. У науках про життя лазери на барвниках знайшли застосування в біології, вивчаючи кінетику біомедичних реакцій біологічних молекул, і в медицині, у фотодинамічній терапії раку, дерматології та лікуванні судинних уражень.

Промислове застосування лазерних барвників включає розділення ізотопів важливих радіоактивних елементів, таких як уран. Уран використовується як паливо в ядерних реакторах для виробництва електроенергії. У природі уран існує у вигляді кількох ізотопів: переважно уран-238, уран-235 і дуже невелика кількість урану-234. Медичне застосування лазерних барвників включає лікування шкіри, включаючи видалення родимих плям, а також видалення татуювань, діагностичні вимірювання, літотрипсію, активацію фоточутливих препаратів для фотодинамічної терапії тощо.

У сфері медичних застосувань лазери на барвниках мають потенційні переваги перед іншими лазерами. Лазери на барвниках є унікальними джерелами регульованого когерентного випромінювання від ультрафіолетового до ближнього інфрачервоного діапазону, що використовує сотні видів молекул барвників [10]. Широко регульовані лазери мають величезний вплив у різноманітних галузях науки й техніки.

### 1.7 Перспективи лазерів на барвниках

Ряд дослідницьких груп працюють по всьому світу над розробкою лазерних технологій на барвнику для широкого спектру застосувань. Сьогодні використання твердих матриць, що містять лазерні барвники, стає привабливою альтернативою звичайним розчинам рідких барвників. Майбутнє лазерних барвників залишається перспективним. В даний час

головною проблемою при розробці лазерів на барвниках є підвищення їх фотостабільності та розширення діапазону випромінювання барвників.

### 1.8 Твердотільний лазер на барвнику

Використання твердих матриць, що містять лазерні барвники, є привабливою альтернативою звичайним розчинам рідких барвників. Про перші твердотільні лазери на барвниках повідомили наприкінці 1960-х років Соффер і Макфарланд, Петерсон і Сневлі. Вони продемонстрували вимушене випромінювання полімерних мартенів, легованих органічними барвниками [11]. Однак роботи над твердотільними лазерами на барвниках не проводилися більше десяти років через низьку ефективність лазера та швидку фотодеградацію барвника. В останні роки було досягнуто значних проривів у розробці практичних регульованих твердотільних лазерів на барвниках. Твердотільні лазери на барвниках мають кілька переваг перед традиційними лазерами на рідких барвниках. Поряд із простотою використання ці лазери мають комерційну перевагу через низьку вартість виробництва та безпечність експлуатації. Іншими технічними перевагами є компактність, керованість, універсальність, відсутність займистості та нетоксичності. Флуктуації потоку та випаровування розчинника значно зменшуються у випадку твердотільних лазерів на барвниках.

Є кілька матеріалів, які використовувалися як основа для лазерних барвників, наприклад полімери, пористі скла, органічно модифіковані силікати або силікатні наноккомпозити та полікомпозитне скло (поєднання полімеру та золь-гелю). Загалом тверді основні матеріали, придатні для використання в твердотільних лазерах на барвниках, повинні відповідати наступним вимогам. Вони повинні бути високопрозорими для довжин хвиль насоса та лазера і, звичайно, вони повинні мати високу фотохімічну стабільність. Системи на основі полімерів мають такі обмеження, як низький поріг пошкодження основного матеріалу та обмежений термін служби.

Основною причиною руйнування основи є той факт, що полімери є поганими теплопровідниками і тому мають тенденцію швидко нагріватися без можливості втрачати тепло. Кремнеземна матриця має термооптичні константи, кращі на два порядки. Однак ці матеріали мають оптичні неоднорідності, які можуть вплинути на продуктивність лазера.

Фотостабільність легованих барвником твердих матеріалів залежить від міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних взаємодій молекули барвника з навколишніми хімічно активними молекулами, такими як кінцеві групи макромолекул полімеру, мономерів, що не прореагували, молекули поглиненого атмосферного кисню та інша молекула барвника. Загалом існує три прийнятні причини деградації молекули барвника:

- фотодезактивація зі збудженого стану, викликана хімічною реакцією окислення;
- утворення димерів, які поглинають випромінювання без будь-якої флуоресценції;
- термічна деструкція.

Доповані барвниками твердотільні лазерні матеріали мають низьку квантову ефективність і обмежений корисний час роботи. Низька квантова ефективність в основному зумовлена фотодеструкцією молекул барвника. Рухливість і концентрація молекул барвника є важливими факторами, які визначають ймовірність реакції фотодезактивації. Для зменшення рухливості молекул барвника, а також для зниження швидкості руйнівних зіткнень і дифузії за межі активної області використовуються різні методи. Основним методом є введення низькомолекулярних добавок, таких як різні спирти та похідні фенілу. Їх призначення полягає як у заповненні вільних об'ємів у полімерній основі, так і в покращенні теплопровідності, таким чином запобігаючи переміщенню барвника та досягаючи кращого охолодження активного середовища.

Іншою причиною деградації молекул барвника є термічне руйнування барвника через низьку теплопровідність полімеру-основи. Оскільки

полімерна основа прозора для випромінювання накачки, збуджені молекули барвника нагрівають основу шляхом безрадіаційної теплової релаксації.

Завдяки нещодавнім розробкам нових і вдосконалених матеріалів-основ з вищим порогом пошкодження лазером і довшим терміном служби останнім часом у цій галузі проводиться багато досліджень. Наприклад, ефективність родаміну 6G хлоридного барвника на основі РММА була покращена з 14 % до 28 % шляхом додавання до РММА суміші етилового спирту та ефіру вугільної кислоти. (РММА (поліметилметакрилат) – звичайний прозорий пластик).

## 2 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НАНОЧАСТОК

### 2.1 Дослідження впливу наночастинок на флуоресценцію бінарних сумішей барвників

Важливим завданням удосконалення середовищ на основі активних барвників є розширення спектру та підвищення енергетичних характеристик їх випромінювання. Одним із шляхів її вирішення є використання двокомпонентних розчинів барвників, у яких енергія електронного збудження молекул одного барвника передається молекулам іншого. Процес переносу енергії електронного збудження давно привертає увагу дослідників. В даний час ця проблема набула великої актуальності завдяки своїм можливостям для багатьох практичних застосувань. Наприклад, безвипромінювальна передача енергії збудження електронів досі застосовувалася при створенні світловипромінюючих концентраторів. Крім того, існує багато робіт, у яких перенесення енергії за механізмом Ферстера використовується для визначення відстані між флуоресцентними мітками в біологічних молекулах, а також для сенсibiлізації фотоактивних препаратів [12].

Передача енергії здійснюється за донорно-акцепторним механізмом і може мати як випромінювальний, так і безвипромінювальний характер.

При низькій потужності збудження безвипромінювальна індуктивно-резонансна передача енергії є вирішальним фактором, що впливає на характеристики випромінювання (флуоресценції) середовища на бінарну суміш барвників. Його досі зазвичай називають Ферстеровським, на честь дослідника, який запропонував теоретичну модель для пояснення цього типу переносу. В англomовній літературі використовується термін «Forster resonance energy transfer (FRET)».

За словами Ферстера, передача енергії збудження в подвійній системі відбувається лише у випадку близької відстані двох взаємодіючих молекул (до 1000 Å) за обов'язкової умови їх хвильових функцій: спектру

коливального донора та спектр поглинання акцептора. Природа взаємодії носить диполь-дипольний характер і визначається постійною резонансного перенесення чи критичною відстанню перенесення, на якому вирогідність перенесення енергії та спонтанна дезактивація донора однакові. Величина критичної відстані зростатиме зі збільшенням ступеня перекривання спектрів взаємодіючих молекул.

Для теорії Ферстера критичний радіус переносу (радіус Ферстера) можна розрахувати за формулою:

$$R_0 = 9,79 \cdot 10^3 \left( \kappa^2 n^{-4} q_d J \right)^{1/6} (\text{\AA}), \quad (2.1)$$

де  $J = \int_0^{\infty} f(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda$  – інтеграл перекриття спектрів флуоресценції молекул

донора і спектра поглинання молекул акцептора;

$q_d$  – квантовий вихід флуоресценції донора;

$\kappa^2$  – орієнтаційний фактор, що становить 2/3;

$n$  – показник заломлення середовища;

$f(\lambda)$  – спектр флуоресценції донора, що нормується на 1:  $\int_0^{\infty} f(\lambda) d\lambda = 1$ ;

$\varepsilon(\lambda)$  – молярний коефіцієнт екстинкції акцептора.

Ефективність перенесення визначається як:

$$E = 1 - I_{da} / I_d, \quad (2.2)$$

де  $I_{da}$  і  $I_d$  – інтенсивності флуоресценції донора при наявності і відсутності акцептора, відповідно.

Залежність ефективності FRET від спектроскопічних параметрів молекул, відносного положення їх спектрів і відстані між молекулами описується наступною формулою:

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}, \quad (2.3)$$

де  $r$  – відстань між молекулами донора і акцептора.

З точки зору вдосконалення перспектив використання активних середовищ на сумішах барвників виникає необхідність визначення методів і можливостей прискорення передачі електронної енергії від донора до акцептора. Таким чинником, що прискорює безвипромінювальний перенос енергії електронного збудження між молекулами, може бути наявність у середовищі наночастинок благородних металів, спектр плазмонного резонансу яких збігається зі спектром поглинання або випромінювання молекули-донора. Це свідчить, що металеві НЧ можуть підвищувати ефективність FRET між сусідніми донорно-акцепторними парами, що досягається підвищенням сили донорно-акцепторної взаємодії. Проте можна стверджувати, що деякі аспекти впливу наночастинок на FRET ще недостатньо досліджені. Зокрема, вони стосуються залежності ефективності передачі енергії збудження від концентрації компонентів нанокomпозитних середовищ з бінарними сумішами барвників [13]. Крім того, для отримання практично значущих результатів ці дослідження бажано проводити для кожної конкретної пари барвників. З огляду на це, ми досліджували вплив концентрації акцептора на підвищення ефективності передачі енергії збудження при додаванні наночастинок срібла до бінарних сумішей барвників Кумарин 314 + Родамін 6G і 3-Метоксибензантрон + Сульфородамін 101.

### 2.1.1 Методика експерименту

Для вимірювання готували два набори нановміщуючих водно-етанольних розчинів бінарних сумішей барвників. У кожен з наборів вносили п'ять розчинів зразків з однаковими концентраціями наночастинок і донорів

молекул барвників (Кумарин 314 або 3-Метоксибензантрон) і різними концентраціями акцепторів (Родамін 6G або Сульфородамін 101). Концентрація донорних барвників дорівнювала  $C_d = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а концентрації акцепторних барвників в наборах дорівнювали:  $C_a^1 = 1,25 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_a^2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_a^3 = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_a^4 = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $C_a^5 = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В якості нанододатку використовувався гідрозоль срібла.

Також були приготовлені розчини кожного з барвників окремо та два набори розчинів бінарних сумішей барвників без нанодобавок з концентраціями, як у нановміщуючих зразках.

Експеримент полягав у вимірюванні спектрів поглинання та флуоресценції зразків. Одночасно проводили вимірювання спектру флуоресценції розчинів кожної з донорно-акцепторних пар барвників з НЧ та без них за однакових умов збудження. Флуоресценцію середовища на суміші барвників Кумарин 314 і Родамін 6G збуджували випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda_p = 438$  нм, а для середовища на суміші 3-Метоксибензантрон і Сульфородаміну 101 використовували збудження при  $\lambda_p = 444$  нм. При цих довжинах хвиль поглинання молекул акцепторних барвників незначне, і тому флуоресценція суміші відбувається за рахунок збудження донора.

За результатами спектральних вимірювань розраховано значення інтегралу перекриття  $J$  і критичного радіуса  $R_0$  для кожної з донорно-акцепторних пар за формулою (2.1), а також ефективність передачі енергії збудження в зразках з вмістом НЧ ( $E^*$ ) і без них ( $E$ ) оцінено за формулою (2.2).

### 2.1.2 Результати і обговорення

Наявність необхідного для FRET перекривання спектрів поглинання акцепторів з спектрами флуоресценції донорів для обох бінарних сумішей показано на рис. 2.1.

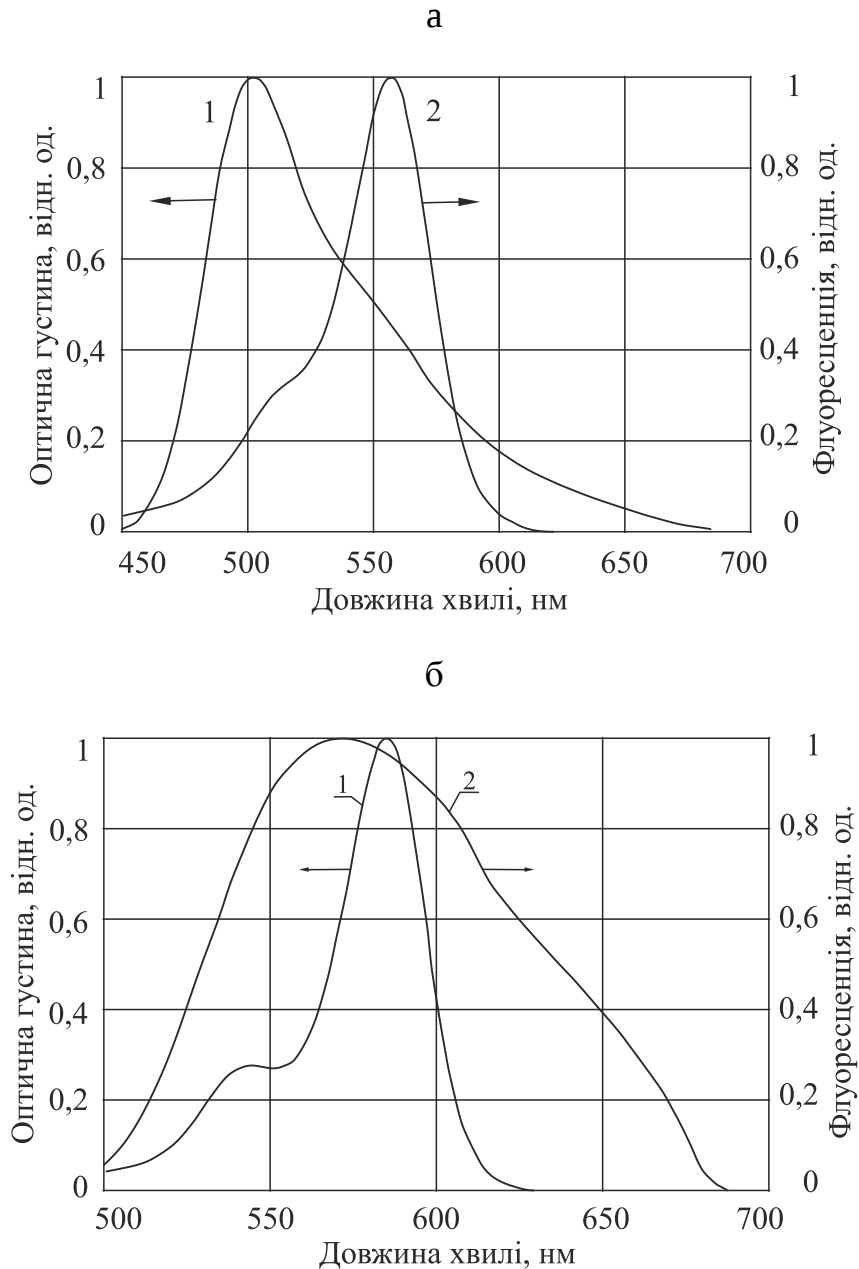


Рисунок 2.1 – Нормовані спектри поглинання (1) і флуоресценції (2) бінарних сумішей барвників Кумарин 314+Родамін 6G (а) і 3-Метоксібензантрон + Сульфородамін 101 (б)

Видно, що подібні спектри в суміші 3-Метоксibenзантрон + Сульфородамін 101 практично перекриваються, а в суміші Кумарин 314 + Родамін 6G – лише частково, але досить суттєво. Кількісно це виражається в різному значенні інтегрального перекриття для кожного з донорно-акцепторних параметрів, що також впливає на значний критичний радіус.

Розраховані значення  $J$  і  $R_0$  для обох сумішей наведені в таблиці 2.2. Необхідні для розрахунків спектроскопічні параметри барвників Кумарин 314, 3-Метоксibenзантрон і Родамін 6G наведені в табл. 2.1, а для Сульфородаміна 101 величини квантового виходу і коефіцієнту екстинкції вимірювались додатково. Було отримано значення  $q = 0,92$  і  $\epsilon_{max} = 1,13 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Таблиця 2.1. Спектроскопічні параметри барвників

| Барвник             | $\lambda_a$ , нм | $\lambda_f$ , нм | $\epsilon_{max}$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $q$  |
|---------------------|------------------|------------------|------------------------------------------------------------|------|
| Родамін 6G          | 532              | 561              | $9,43 \cdot 10^4$                                          | 0,92 |
| Родамін С           | 545              | 565              | $5,9 \cdot 10^4$                                           | 0,64 |
| Родамін незаміщений | 500              | 523              | $8,2 \cdot 10^4$                                           | 0,92 |
| Кумарин 314         | 448              | 488              | $5,5 \cdot 10^4$                                           | 0,65 |
| 3-Метоксibenзантрон | 444              | 570              | $1,24 \cdot 10^4$                                          | 0,76 |

Таблиця 2.2 – Параметри FRET в бінарних сумішах

| Суміш барвників                         | $J$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^3$ | $R_0$ , Å |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------|-----------|
| Кумарин 314+Родамін 6G                  | $2,42 \cdot 10^{-13}$                      | 54,7      |
| 3-Метоксibenзантрон + Сульфородамін 101 | $4,28 \cdot 10^{-13}$                      | 61,8      |

Результати вимірювань залежності ефективності передачі енергії від концентрації акцепторів у бінарних фарбувальних сумішах за відсутності та присутності НЧ срібла наведено на рис. 2.2. Вони показують, що зі збільшенням концентрації молекул-акцепторів у всіх випадках зростає ефективність переносу, що є наслідком зменшення відстані між молекулами-донором і акцепторами.

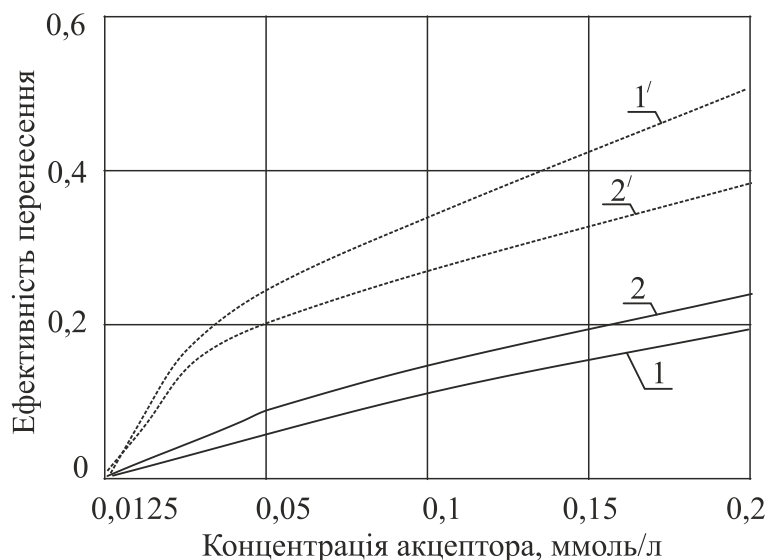


Рисунок 2.2 – Залежності ефективності перенесення енергії від концентрації акцептора в бінарних сумішах барвників Кумарин 314+Родамін 6G (1, 1') і 3-Метоксibenзантрон + Сульфородамін 101 (2, 2') при відсутності (1, 2) і наявності (1', 2') НЧ срібла

За відсутності НЧ ефективність перенесення в суміші 3-Метоксибензантрон + Сульфородамін 101 вища, ніж у пари Кумарин 314 + Родамін 6G. Це узгоджується з тим, що критичний радіус пропускання для першої зі згаданих молекулярних пар більший, ніж для другої.

Додавання до розчинів наночастинок срібла викликає підвищення ефективності переносу в обох бінарних сумішах. Водночас виявляється, що вплив НЧ значно сильніший у нанокompозиті із сумішшю кольорів Кумарин 314 + Родамін 6G, унаслідок чого ефективність переносу в цьому середовищі вища, ніж у нанокompозиті із сумішшю 3-метоксибензантрон + сульфородамін 101.

З формули (2.3) випливає, що при незмінній фізичній відстані  $r$  між молекулами в донорно-акцепторній парі зростання  $E$  можливе лише зі зростанням  $R_0$ . У нанокompозиті біля молекул донорно-акцепторної пари, викликані порушенням взаємодії між молекулами, знаходиться

наночастинка, яка створює додатковий канал для передачі електронного збудження. Це еквівалентно збільшеному критичному радіусу передачі. Новий критичний радіус  $R_{nom}$  можна вважати умовним радіусом Ферстера, оскільки він не відповідає (2.1), але має той же фізичний зміст. Тому формула (2.3) залишається справедливою для визначення зв'язку між ефективністю переносу та умовним радіусом переносу в нанокомпозитах:

$$E^* = \frac{R_{nom}^6}{R_{nom}^6 + r^6}. \quad (2.4)$$

Індекс (\*) позначає, що ця характеристика відноситься до нановміщуючого середовища.

На підставі формул (2.1) і (2.4) можна отримати співвідношення для оцінки коефіцієнту зростання критичного радіусу  $\delta R = R_{nom}/R_0$ :

$$\delta R = \left( \frac{E^*(1-E)}{E(1-E^*)} \right)^{1/6}. \quad (2.5)$$

Скориставшись експериментально виміряними величинами  $E$  і  $E^*$  за формулою (2.5) були розраховані залежності  $\delta R$  від концентрації акцептора для досліджуваних бінарних сумішей. Графіки цих залежностей представлені на рис. 2.3.

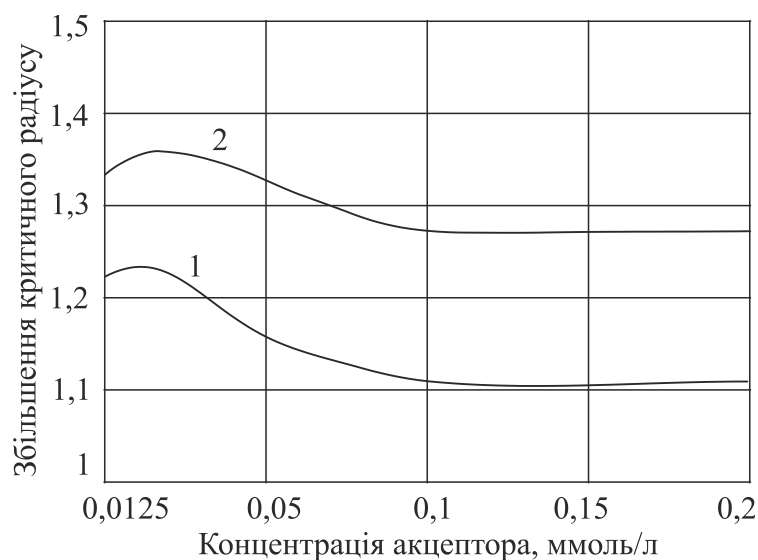


Рисунок 2.3 – Залежності коефіцієнту зростання критичного радіусу від концентрації акцептора в бінарних сумішах барвників 3-Метоксібензантрон + Сульфородамін 101 (1) і Кумарин 314+Родамін 6G (2)

Для обох сумішей найбільше збільшення критичного радіуса пропускання спостерігається при низьких концентраціях акцептора, а зі збільшенням його концентрації  $\delta R$  зменшується, наближаючись до деякого постійного значення. Це дозволяє зробити загальне припущення, що поява додаткового каналу передачі енергії, викликаного наявністю наночастинок, суттєво впливає на ефективність передачі енергії між молекулами донорно-акцепторної пари в таких сумішах у сильно вищих співвідношеннях. Насамкінець зазначимо, що для більш конкретного пояснення цього ефекту необхідні подальші дослідження.

Додавання до розчинів наночастинок срібла призводить до підвищення ефективності переносу в обох бінарних сумішах. Водночас ефект НЧ значно сильніший у нанокompозиті із сумішшю барвників Кумарин 314+Родамін 6G, унаслідок чого ефективність переносу в цьому середовищі вища, ніж у нанокompозиті із сумішшю 3-Метоксібензантрон + Сульфородамін 101.

При цьому обидві суміші демонструють найбільше підвищення ефективності переносу, що спостерігається при низьких концентраціях акцепторів.

За результатами експериментів зробимо припущення, що поява додаткового каналу для передачі енергії, зумовленого наявністю наночастинок, більш суттєво впливає на ефективність передачі енергії в донорно-акцепторній парі в тих сумішах, у яких відношення відстані між молекулами до величини критичного радіуса переносу вище.

## 2.2 Дослідження пливу наночастинок срібла на лазерне випромінювання розчинів барвників

Для багатьох практичних застосувань, таких як лазерна спектроскопія, біомедичні технології, лазерне зондування і дистанційний контроль різних середовищ, і багато інших, потрібні джерела керованого за довжиною хвилі лазерного випромінювання. Саме такими джерелами, що забезпечують отримання перестроюваного за довжиною хвилі випромінювання в широкому спектральному діапазоні, є лазери на барвниках. Значний прогрес, досягнутий на шляху створення таких лазерів, пов'язаний перш за все з вдосконаленням існуючих і створенням нових за складом лазерно-активних середовищ [14].

Останнім часом, в зв'язку з розвитком нанотехнологій, виник принципово новий напрям досліджень, спрямованих на створення нових активних середовищ, які є композитами, складеними з лазерно-активних молекул і наночастинок металів, оскільки було виявлено, що введення НЧ в молекулярні активні середовища (АС) може знижувати пороги вимушеного випромінювання в таких середовищах.

Дослідження показали, що пониження порогу генерації можливе внаслідок двох ефектів. Перший – ефект «random lasing». Він відбувається в результаті збільшення часу взаємодії фотонів вторинної радіації з

молекулами активної речовини внаслідок багатократного розсіювання на наночастках. В цьому випадку можлива безрезонаторна генерація лазерного випромінювання, спектр якого визначається тільки спектральними характеристиками активних молекул. Цей ефект може виникати в активних середовищах, що містять металеві НЧ великого розміру або агломерати наночасток. Такі нанотіла не мають виражених плазмонно-резонансних характеристик, але мають сильні розсіювальні властивості.

Другий ефект – збільшення інтенсивності поля оптичного накачування поблизу поверхні НЧ (і, відповідно, збільшення числа збуджених активних молекул). Цей ефект може виникати в активних середовищах, що містять НЧ з вираженими плазмонно-резонансними властивостями у спектральному діапазоні, що співпадає зі спектрами поглинання і випромінювання молекул флуорофора [15]. Зокрема, у видимому діапазоні інтенсивний плазмонний резонанс мають срібні наночастки (СНЧ). Для лазера з подібним середовищем потрібна наявність резонатора, що дає можливість управління спектром генерації. Тому СНЧ можуть бути використані для поліпшення характеристик активних середовищ лазерів на барвниках (ЛБ) з перестроювання частоти, у тому числі, лазерів на бінарних сумішах барвників, між молекулами яких можливе донорно-акцепторне перенесення енергії. Очевидно, що для створення ефективних лазерно-активних середовищ, необхідно вибрати оптимальні співвідношення концентрації барвників і СНЧ. Для цього треба вивчити залежність характеристик лазерного випромінювання нанокompозитного середовища від концентрації НЧ. У цій роботі такі дослідження проведені для допованих срібними наночастками рідких розчинів лазерних барвників Родамін 6G (Р6G), Сульфуродамін 101 (СР 101) і їх суміші.

### 2.2.1 Матеріали і методи досліджень

Для проведення експериментів були виготовлені три набори нановміщуючих водно-етанольних розчинів: Р6G + СНЧ, СР 101 + СНЧ і Р6G + СР 101 + СНЧ. Наночастки срібла з середнім радіусом 32 нм були отримані шляхом цитратного відновлення  $\text{AgNO}_3$ . Концентрація барвників в розчинах була постійною, а концентрація СНЧ ( $n$ ) змінювалася від нуля до максимального значення  $n_{\text{max}}$ , при якому суміш містила 0,025 ммоль/л срібла. Спектральні характеристики компонентів сумішей показані на рис. 2.4. Для їх вимірювання застосовувався спектрометричний комплекс КСВУ-23.

Дослідження генераційних характеристик проводилися на розчинах з концентраціями барвників:  $C_{\text{P6G}} = 0,0625$  ммоль/л і  $C_{\text{CP 101}} = 0,15$  ммоль/л. Розчин барвника вводився в кювету, довжиною 17 мм, яка поміщалась в широкосмуговий резонатор Фабрі-Перо і збуджувалася імпульсним випромінюванням ЛБ з ламповим накачуванням на довжині хвилі 520 нм при тривалості імпульсу 5 мкс і з енергією 180 мДж. Характеристики випромінювання досліджувались при двох значеннях коефіцієнту відбиття вихідного дзеркала резонатора  $R_{\text{out}}$ :  $R_{\text{out}} = 65\%$  і  $R_{\text{out}} = 4\%$ .

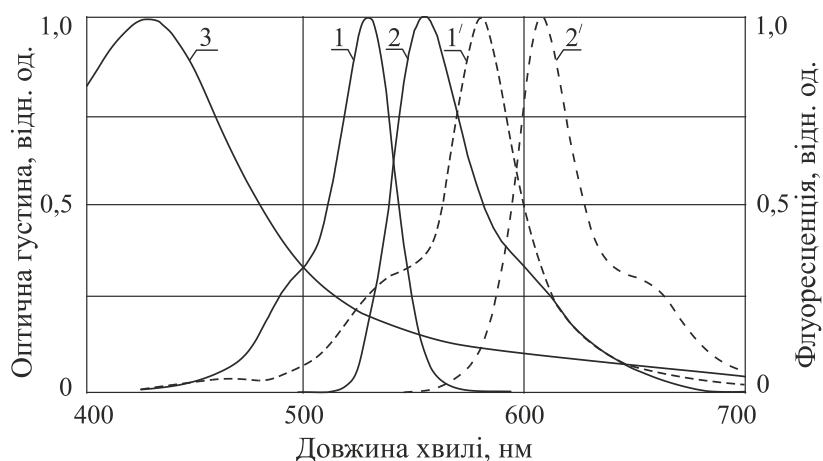


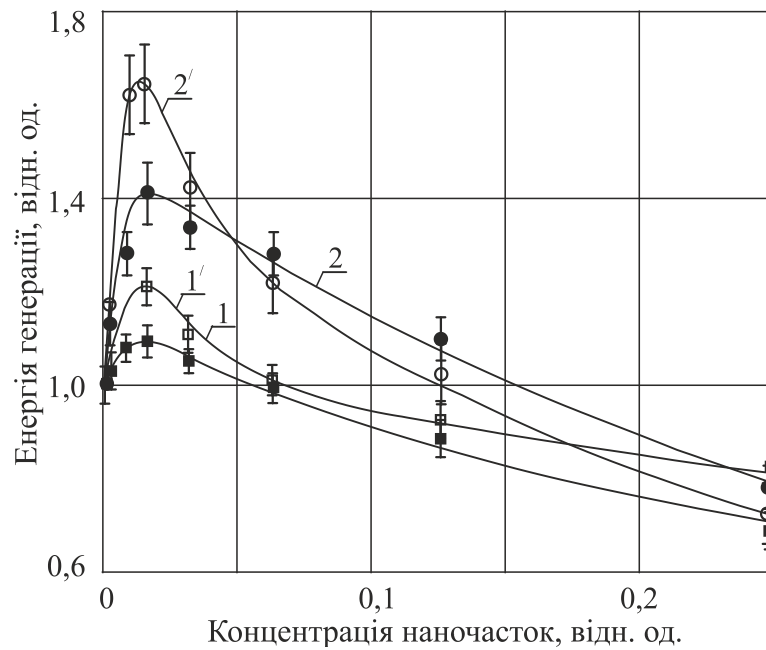
Рисунок 2.4 – Нормовані спектри поглинання (1, 1', 3) і флуоресценції (2, 2') компонентів суміші. 1, 2 – спектри Р6G, 1', 2' – спектри СР 101, 3 – спектр екстинкції СНЧ

Енергії накачування і випромінювання нанокомпозитів вимірювалися калориметричними вимірниками ІМО-2Н. Спектри генерації реєструвалися за допомогою спектрографа на базі камери УФ-90 з дифракційною решіткою, що мала 1200 штр/мм.

### 2.2.2 Результати дослідження нанокомпозитів, що містять один барвник

Залежності енергії генерації нанокомпозитів Р6G + СНЧ і СР 101 + СНЧ від відносної концентрації ( $n/n_{\max}$ ) СНЧ в резонаторах з різними коефіцієнтами відображення вихідного дзеркала ( $R_{\text{out}} = 65\%$  and  $R_{\text{out}} = 4\%$ ) представлені на рис. 2.5. Графіки залежностей нормовані на величину енергії генерації розчинів барвників без нанодобавки. Ці залежності показують, що зі збільшенням в концентрації СНЧ до величини  $n = n_{\text{opt}} = 4 \cdot 10^{-3}$  ммоль/л, енергія випромінювання нанокомпозитів зростає.

При подальшому збільшенні концентрації СНЧ, енергія генерації знижувалася. Очевидно, що такий характер залежностей обумовлений конкуренцією двох процесів, викликаних присутністю СНЧ в активному середовищі. Фізичну суть цих процесів дозволяє зрозуміти аналіз спектрів генерації нанокомпозитів.



криві 1, 2 –  $R_{\text{out}} = 65 \%$ ; криві 1', 2' –  $R_{\text{out}} = 4 \%$ .

Рисунок 2.5 – Залежності енергії генерації нанокомпозитів P6G + СНЧ (1, 1') і CP 101 + СНЧ (2, 2') від відносної концентрації ( $n/n_{\text{max}}$ ) СНЧ в резонаторах з різними коефіцієнтами відбиття вихідного дзеркала

Еволюція лазерних спектрів нанокомпозитів P6G + СНЧ і CP 101 + СНЧ при зміні концентрації наночасток в резонаторах з  $R_{\text{out}} = 65 \%$  і  $R_{\text{out}} = 4 \%$  показана на рис. 2.6. Ці спектри в резонаторах з різною добротністю мають різний характер. Для нанокомпозитів CP 101 + СНЧ в резонаторі з  $R_{\text{out}} = 4\%$  лазерна генерація відбувалася в одній спектральній смузі. У резонаторі з  $R_{\text{out}} = 65 \%$  при малих концентраціях СНЧ спостерігався двосмуговий спектр генерації. При зростанні концентрації СНЧ інтенсивність довгохвильової смуги зменшується аж до повного зникнення, що вказує на ріст коефіцієнта втрат в резонаторі. При максимальній концентрації СНЧ, спектр генерації ставав подібним до спектру в низкодобротному резонаторі.

Ті ж закономірності спостерігалися і в еволюції спектрів генерації нанокомпозитів P6G + СНЧ при зміні  $R_{\text{out}}$  і концентрації СНЧ. Зокрема,

збільшення концентрації СНЧ призводило до короткохвильового зміщення спектру генерації.

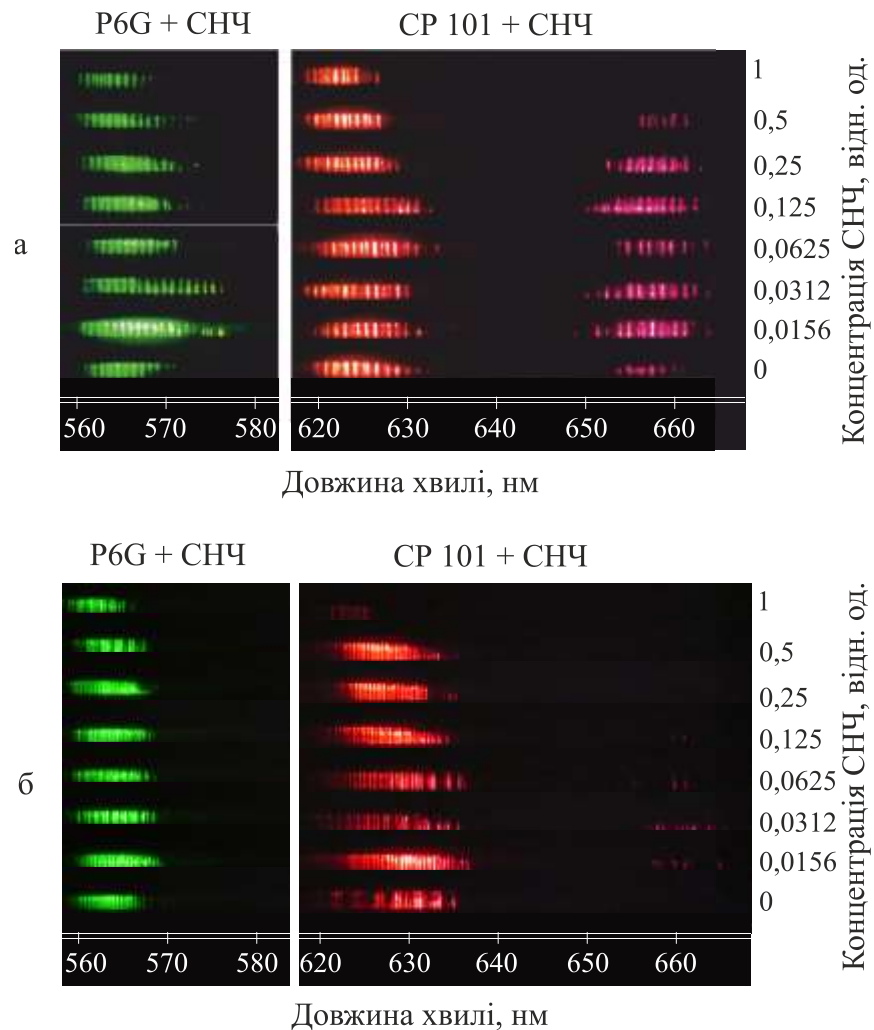


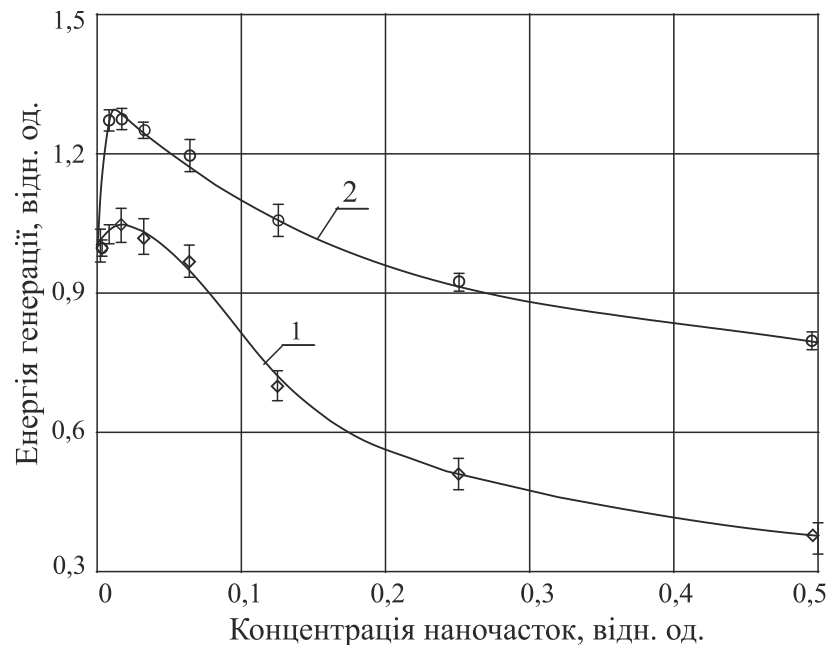
Рисунок 2.6 – Спектри нанокмполітів з різними концентраціями наночасток для резонаторів з  $R_{out} = 65 \%$  (а) і  $R_{out} = 4 \%$  (б)

Типовий для ЛБ зсув спектру генерації при зміні добротності резонатора, а також наявність інтерференційної структури в спектральних смугах вказує, що в цьому випадку спостерігається резонаторна генерація. Це дозволяє нам робити висновок, що збільшення енергії не пов'язане з ефектом «random lasing», а викликано збільшенням вірогідності збудження молекул барвника. Можна вважати, що в результаті введення СНЧ в розчин,

вірогідність збудження молекул барвника зростає із-за появи сильних плазмон-індукованих локальних полів поблизу наночастинок. З іншого боку, присутність наночастинок в активному середовищі обумовлює розсіювання і поглинання як випромінювання накачування, так і вторинного випромінювання. В цьому випадку, щільність накачування зменшується а втрати для гостроспрямованого випромінювання зростають. Ці чинники призводять до зменшення в енергії генерації. Ефект збільшення вірогідності збудження переважає при збільшенні концентрації СНЧ до величини  $n_{opt}$ , що призводить до зростання енергії генерації. При концентраціях СНЧ, що перевищують  $n_{opt}$ , зменшення щільності накачування і збільшення втрат на розсіювання стають істотними призводить до зменшення енергії лазерного випромінювання. У низькодобротному резонаторі ефект збільшення енергії випромінювання більше явний. Це обумовлено тим, що при підвищенні вірогідності збудження в резонаторі з більш високим лазерним порогом приріст енергії генерації більше. Теоретичне обґрунтування цього твердження може бути отримане на підставі рішення системи швидкісних рівнянь. Слід також відмітити, що при концентрації СНЧ рівній  $n_{opt}$ , в нанокompозиті CP 101 + СНЧ спостерігалось більш значне зростання енергії генерації, чим в нанокompозиті R6G + СНЧ. Очевидно, це обумовлено різницею в коефіцієнтах поглинання барвників в цих сумішах на довжині хвилі накачування. Коефіцієнт поглинання барвника CP 101 менше ніж коефіцієнт поглинання барвника R6G. Відповідно, при однаковій потужності накачування, вірогідність збудження молекул CP 101 менша, ніж молекул R6G. Тому, поява сильних локальних полів при введенні в розчини СНЧ дає істотніший вклад в сумарну величину швидкості збудження молекул CP 101. Відмітимо, що таке ж співвідношення існує між інтенсивністю посиленої металевими наночастиками флюоресценції барвників і їх концентрацією.

### 2.2.3 Результати дослідження нанокompозитів, що містять бінарну суміш барвників

Залежності енергії генерації нанокompозитів P6G + CP 101 + СНЧ від відносної концентрації наночастинок в резонаторах з різними коефіцієнтами відбивання вихідного дзеркала представлені на рис. 2.7. Ці залежності подібні тим, що були отримані для нанокompозитів з окремими барвниками. Інтенсивність генерації бінарної суміші також зростала зі збільшенням концентрації СНЧ до величини  $n_{\text{opt}} = 4 \cdot 10^{-3}$  ммоль/л.



крива 1 –  $R_{\text{out}} = 65\%$ ; крива 2 –  $R_{\text{out}} = 4\%$ .

Рисунок 2.7 – Залежності енергії генерації нанокompозитів P6G + CP 101 + СНЧ від відносної концентрації наночастинок в резонаторах з різними коефіцієнтами відбиття вихідного дзеркала

При подальшому збільшенні концентрації СНЧ енергія випромінювання зменшувалася. Схожість також проявлялася в тому, що в

резонаторі з меншою добротністю зростання енергії випромінювання більше. Це дозволяє припустити, що характер впливу СНЧ на енергію генерації нанокompозитів на суміші барвників визначають ті ж ефекти, що детально були розглянуті вище.

Важливою особливістю отриманої залежності для нанокompозитів з сумішшю барвників є істотна різниця в ступені зменшення енергії генерації при збільшенні концентрації СНЧ в резонаторах з різною добротністю. За однакових концентрацій СНЧ в резонаторі з  $R_{\text{out}} = 4 \%$ , зниження енергії менше ніж в резонаторі з  $R_{\text{out}} = 65 \%$ . Крім того, це зниження також менш значне, ніж для нанокompозитів з окремими барвниками за тих же умов. Тому можна припустити, що виявлені відмінності виникають внаслідок процесів перенесення енергії між молекулами P6G і CP 101. Інформація відносно домінуючого виду перенесення енергії і впливу на цей процес СНЧ може бути отримана шляхом прямого виміру ефективності ( $E$ ) FRET і аналізу спектрів флуоресценції і генерації досліджуваних середовищ.

Виміряні значення ефективності FRET склали:  $E \sim 0,25$  в суміші барвників без СНЧ і  $E \sim 0,26$  в суміші, що містить максимальну концентрацію наночастинок. Тобто, при даних концентраціях барвників в суміші ефективність нерадіаційного перенесення енергії невелика, а додавання СНЧ лише незначно збільшує ефективність перенесення. Тому можна вважати, що вплив FRET на характеристики випромінювання нанокompозитів незначний. Це демонструє рис. 2.8, де показані спектри поглинання і флуоресценції суміші барвників без наночастинок і в нанокompозиті з максимальною концентрацією наночастинок. Спектральні криві нормовані на максимуми відповідних спектрів суміші без наночастинок.

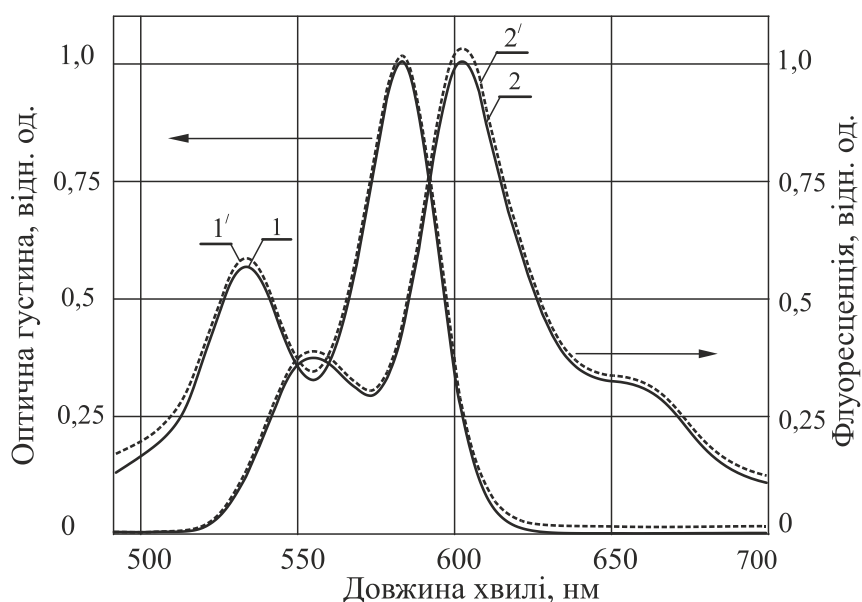


Рисунок 2.8 – Спектри поглинання (1, 1') і флуоресценції (2, 2') суміші R6G + Sr101 без наночастинок (1, 2) і нанокompозиту R6G + Sr101 + СНЧ з максимальною концентрацією СНЧ (1', 2')

Спектри лазерного випромінювання бінарної суміші барвників, що містить різні концентрації СНЧ для резонаторів з  $R_{\text{out}} = 65 \%$ , і  $R_{\text{out}} = 4 \%$  показані на рис. 2.9. Наявність двох спектральних смуг вказує на те, що в цій суміші барвників, лазерний поріг досягається як для донорного барвника, так і для акцепторного барвника.

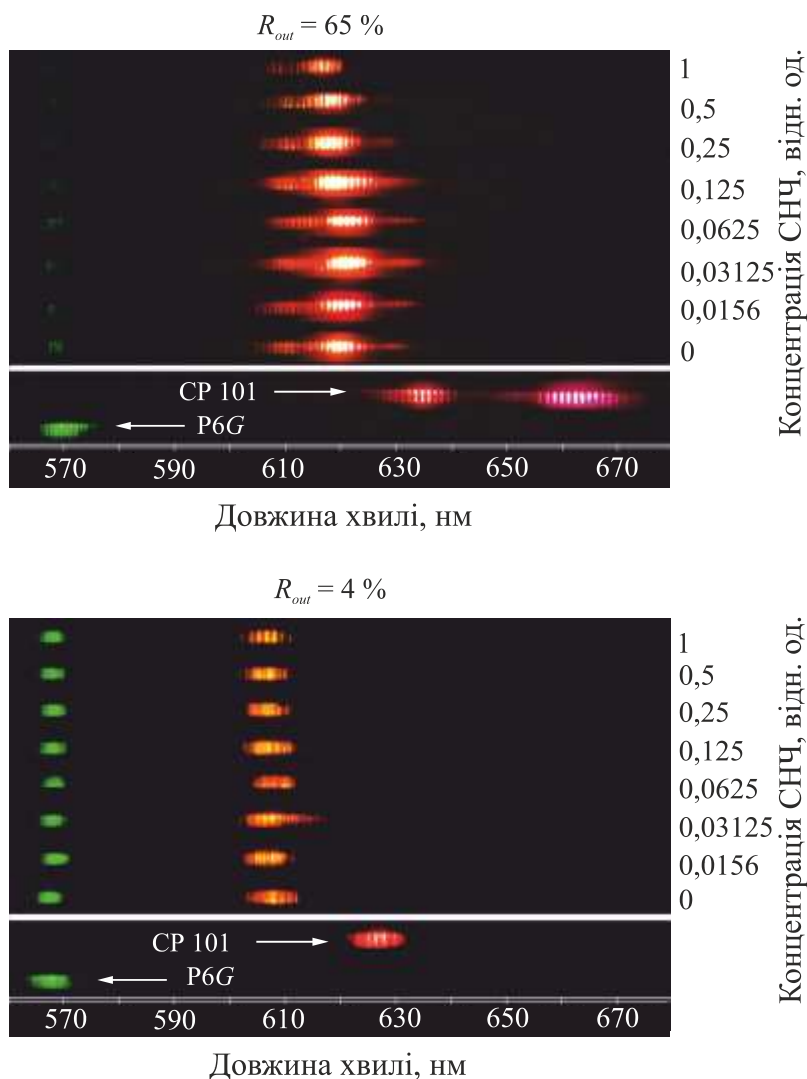


Рисунок 2.9 – Спектри лазерного випромінювання нанокompозитів P6G + CP101 + СНЧ з різним вмістом наночастинок у резонаторах з  $R_{out} = 65 \%$  і  $R_{out} = 4 \%$ . У нижній частині блоків показані спектри випромінювання окремих барвників за відсутності наночастинок

За таких умов основним видом перенесення енергії збудження є радіаційне перенесення. При цьому ефективність збудження акцепторних молекул визначається сумарною інтенсивністю випромінювання накачування і випромінювання молекул донора. Присутність наночастинок в таких активних середовищах призводить до появи сильних локальних плазмон-індукованих полів не лише на частоті випромінювання накачування, але і на частоті генерації донора. Це може збільшити енергію генерації акцептора, і, тому еквівалентно збільшенню ефективності перенесення енергії збудження в

донорно-акцепторній парі молекул. Позитивний ефект від розсіювання наночастками випромінювання донора є тим більшим, чим вище енергія генерації донора. Спектри на рис. 2.9 демонструють, що в низькодобротному резонаторі інтенсивність випромінювання донора більша, ніж у високдобротному резонаторі. Тому ефективність перенесення енергії збудження внаслідок поглинання акцепторними молекулами випромінювання донорних молекул у резонаторі з  $R_{\text{out}} = 4\%$  більш висока.

Експериментально досліджений вплив концентрації срібних наночасток діаметром 64 нм на енергію генерації рідких розчинів лазерних барвників Родамін 6G, Сульфородамин 101, а також їх суміші.

Дослідження проводилися на розчинах з концентраціями Родаміна 6G і Сульфородаміна 101 0,0625 моль/л і 0,15 моль/л, відповідно. Концентрація барвників в нанокompозитах була постійна, а концентрація СНЧ змінювалася від нуля до максимального значення, при якому суміш містила 0,025 моль/л срібла. Виявлено, що зі збільшенням концентрації СНЧ до оптимальної величини, що відповідала вмісту  $4 \cdot 10^{-3}$  ммоль/л, енергія генерації нанокompозитів зростала. При подальшому збільшенні концентрації СНЧ, енергія генерації зменшувалася. Це спостерігалось як для нанокompозитів, що містили кожний з барвників окремо, так і для нанокompозитів з сумішшю цих барвників, між молекулами, яких можливий донорно-акцепторне перенесення енергії збудження. Показано, що такий характер залежності визначається конкуренцією двох процесів. З одного боку, коли СНЧ додаються в розчини барвників, вірогідність збудження молекул зростає завдяки появі поблизу наночасток сильних плазмон-індукованих полів. В той же час, в нанокompозитах з донорно-акцепторною сумішшю барвників сильні локальні поля виникають не лише на частоті випромінювання накачування, але і на частоті випромінювання донора. Це еквівалентно збільшенню ефективності генераційного перенесення енергії збудження в донорно-акцепторній парі молекул. З іншого боку, присутність СНЧ викликає розсіювання і поглинання випромінювань накачування і вторинної емісії.

Ефект збільшення вірогідності збудження переважає при збільшенні концентрації СНЧ до оптимального значення, що призводить до зростання енергії генерації. При більшій концентрації наночасток зменшення щільності інтенсивності випромінювання накачки і збільшення втрат вторинної емісії стають істотними і починають переважати вплив підвищення вірогідності збудження. Це призводить до падіння енергії лазерного випромінювання.

Результати роботи підтвердили, що срібні наночастки можуть бути використані для поліпшення енергетичних характеристик активних середовищ для лазерів на барвниках. При цьому, в кожному випадку необхідно вибирати оптимальне співвідношення концентрацій барвника і нанодобавки.

## ВИСНОВКИ

Технології лазерів на барвниках суттєво просунулася вперед за останні 50 років відтоді, як перший лазер діяв на основі фталоціаніну хлоралюмінію. Лазери на барвниках знаходять застосування в багатьох наукових, промислових, медичних і військових цілях, починаючи від спектроскопії і закінчуючи потенційними засобами протидії.

Розробка нового лазера на барвнику пов'язана з розробкою з точки зору легкого налаштування, широкого охоплення довжини хвилі та синтетичної простоти. Зміна функціональних груп у класах лазерних барвників, що мають хороші лазерні характеристики, виявилася корисним способом створення нових лазерних барвників.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Heidari F., Kaatuzyan H., Alizadeh A. Frequency domain approach for face recognition using optical Vanderlugt filters // Optics and Photonics. Vol. 6, No 8B. P. 94–100.
2. David D. Zhang. Automated Biometrics: technologies and Systems. USA: Kluwer Academic Publishers, 2000. 332 p.
3. Richard D. Zakia, Stroebel L. The Focal Encyclopedia of Photography. 3 Ed. English: Focal Press, 1996. 928 p.
- Klimov V. V. Spontaneous emission in the presence of nanobodies // Quantum Electron. 2001. Vol 31, No.7. P. 569–586.
4. Tam F. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence // Nano Lett. 2007. Vol. 7, No. 2. P. 496–501.
5. Lakowicz G. R. Meta - Enhanced Fluorescence // Journal of Fluorescence. 2002. Vol. 12, No 2. P. 121–129.
6. Zhang J. Enhanced Ferster Resonance Energy Transfer (FRET) on Single Metal Particle // J. Phys. Chem. C Nanomater Interfaces. 2007. Vol. 11, No.1. P. 50–56.
7. Pustovit V.N. Resonance energy transfer near metal nanostructures mediated by surface plasmons // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. P. 085427 (1 – 5).
8. Fu Y. Plasmonic enhancement of single – molecule fluorescence near a silver nanoparticle // J. Fluoresc. 2007. Vol. 17, No 6. P. 811–816.
9. Bharadwaj P. Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement // Opt. Express. 2007. Vol. 15, No 21. P. 14266–14274.
10. Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence near Silver Nanoparticles: Theory, Modeling, and Experiment / D. V. Guzatov, S.V. Vaschenko, V.V. Stankevich, A.Ya. Lunevich // J. Phys. Chem. 2012. Vol. 116. P. 10723–10733.

11. Iosin M. Plasmon – enhanced fluorescence of dye molecules / M. Iosin, P. Baldeck, S. Astilean // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2009. Vol. 267. P. 403–405.
12. Chen Y. Dependence of Fluorescence Intensity on the Spectral Overlap between Fluorophores and Plasmon Resonant Single Silver Nanoparticles / Y. Chen, K. Munechika, D.S Ginger // Nano lett. 2007. Vol. 7, No 3. P. 690 – 696.
13. Anger P. Enhancement and Quenching of Single – Molecule Fluorescence // Phys. rev. lett. 2006. Vol. 96. P. 113002.
14. Nikolaev S.V., Pozhar V.V., Dzyubenko M.I. Dependence of fluorescent characteristics of nanocomposites on the basis of dye molecules and silver nanoparticles on the optical density of components // Telecommunications and Radio Engineering. 2018. Vol. 77. P. 1675–1683.
15. Nikolaiev K.S., Nikolaiev S.V., Pozhar V.V., Dzyubenko M.I. Metal - Enhanced Fluorescence and FRET in Binary Dye Solution co – doped with Ag Nanoparticles: 7th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials»: Abstract Book. Lviv, 2019.