

Ця стаття розповсюджується на умовах відкритого доступу за академічною ліцензією
DOI:10.15407/rej2018.03.077
УДК 535.373.2+535.343.9
PACS: 33.50.Dq, 78.67.Sc

С. В. Николаев, В. В. Пожар, М. И. Дзюбенко, К. С. Николаев
Институт радиофизики и электроники им. А. Я. Усикова НАН Украины
12, ул. Акад. Проскуры, Харьков, 61085, Украина
E-mail: svn@ire.kharkov.ua

ЗАВИСИМОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ОТ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ КОМПОНЕНТОВ

Предмет и цель работы. Известно, что добавление плазмонных наночастиц металлов в активные среды может быть использовано для улучшения излучательных характеристик среды. Однако актуальная с прикладной точки зрения проблема влияния соотношения компонентов на интенсивность флуоресценции наноконкомпозитов недостаточно изучена и требует дополнительных исследований.

Методы и методология работы. В данной работе исследована флуоресценция растворов красителей Родамин 6G и Родамин С в присутствии наночастиц серебра при разных длинах волн возбуждения. Изучено влияние концентрации компонентов смесей на коэффициент усиления флуоресценции молекул красителя.

Результаты работы. Показано, что в качестве обобщенного параметра, влияющего на флуоресцентные характеристики наноконкомпозитов, можно рассматривать относительную оптическую плотность компонентов смеси, представляющую собой отношение оптической плотности нанодобавки к оптической плотности красителя на длине волны возбуждения. Величина относительной оптической плотности растет при увеличении концентрации наночастиц, уменьшении концентрации красителя или при возбуждении излучением, спектр которого расположен ближе к максимуму плазмонного резонанса наночастиц. В этом случае наблюдается возрастание коэффициента усиления флуоресценции. Если же спектр накачки далек от длины волны максимума плазмонного резонанса, концентрация наночастиц низка, а концентрация красителя велика, то величина относительной оптической плотности мала, усиление флуоресценции становится незначительным, и даже может возникать ее тушение.

Заключение. Результаты проведенных исследований позволяют сформулировать общий подход к оценке влияния соотношения компонентов смесей, составленных из молекул красителей и металлических наночастиц, на интенсивность флуоресценции молекул флуорофора. Ил. 2. Библиогр.: 16 назв.

Ключевые слова: лазерный краситель, наночастицы, плазмонный резонанс, флуоресценция.

Исследования флуоресцентных свойств наноконкомпозитов, состоящих из наночастиц (НЧ) благородных металлов и молекул органических красителей, представляют большой интерес как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения, поскольку внедрение плазмонных НЧ в фотоактивные среды приводит к существенному увеличению в них эффективности оптических процессов, влияющих на излучательные характеристики композита, что открывает новые возможности для создания активных сред для усиления излучения.

Исследованию флуоресценции одиночной молекулы вблизи металлических наноструктур посвящено большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ [1–8]. При этом установлено, что флуоресценция молекулы в присутствии НЧ может как усиливаться, так и ослабляться в зависимости от многих факторов, таких как частота

излучения, ориентация излучающего диполя, геометрия и материал НЧ, а также расстояние молекулы от НЧ. Последнее обстоятельство позволяет полагать, что коэффициент усиления флуоресценции пространственно-неоднородных композитов, содержащих молекулы красителя и НЧ металлов, должен зависеть от концентрации компонентов смеси и их взаимного пространственного распределения.

Теоретические описания процессов излучения в пространственно неоднородных композитах, составленных из органических красителей и металлических НЧ, в настоящее время отсутствуют из-за чрезмерной сложности задачи, а в экспериментальных работах, как правило, исследованы только отдельные аспекты данной проблемы [9–13]. При этом исследованные композиты существенно отличались по агрегатному состоянию, по составу и характеристикам компонентов,

а также по конфигурации образцов (пленки, тонкие слои, объемные объекты), вследствие чего обобщение полученных результатов возможно лишь на качественном уровне. Кроме того, практически не исследовано влияние концентрации красителя на интенсивность флуоресценции наносодержащих смесей. Поэтому актуальна с прикладной точки зрения проблема влияния соотношения компонентов на интенсивность флуоресценции нанокompозита представляется недостаточно изученной и требует дополнительных исследований.

В данной работе такие исследования проведены для жидких композитов, содержащих НЧ серебра и молекулы лазерных красителей Родамин 6G и Родамин С.

1. Методика эксперимента. Нанодобавкой являлся гидрозоль серебра, полученный методом цитратного восстановления при молярном соотношении реагентов $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, равном 1:1,03. Средний размер частиц, определенный методом корреляционной спектроскопии, равнялся 32 ± 3 нм [14]. Максимум спектра плазмонного резонанса полученного раствора НЧ находился вблизи 428 нм. Полученный гидрозоль в области максимума спектра плазмонного резонанса обладал оптической плотностью $D > 3$. Если полагать, что при избытке восстановителя все исходное серебро в растворе восстановилось до металла, то концентрация НЧ серебра в гидрозоле составляла $C^n \sim 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

В качестве растворителя при изготовлении жидких композитов, составленных из молекул красителей и НЧ серебра, использовалась водно-этанольная смесь в соотношении 1:1. В соответствии с этим, синтезированный гидрозоль разбавлялся вдвое этиловым спиртом и являлся исходным при приготовлении исследуемых сред. Его максимальная оптическая плотность равнялась $D_{\text{max}} = 1,67$, а концентрация НЧ составляла $C_{\text{max}}^n = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для проведения измерений были изготовлены по пять наборов наносодержащих растворов исследуемых красителей. В каждый из наборов входило по шесть образцов растворов с одинаковой концентрацией красителя и различными концентрациями НЧ. Концентрации красителей в наборах равня-

лись: $C_1 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_2 = 1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_3 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_4 = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_5 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Относительная концентрация НЧ в каждом из наборов $\Delta n = C^n / C_{\text{max}}^n$ составляла 0, 0,125, 0,25, 0,5, 0,75 и 1,0.

Также был приготовлен набор водно-спиртовых растворов НЧ без красителей с такими же концентрациями, как и в активных смесях. Эти растворы использовались в качестве опорных образцов при измерении спектров поглощения красителей в присутствии нанодобавки.

Для измерения оптической плотности смешанных растворов и интенсивности их флуоресценции использовался модернизированный спектральный комплекс КСВУ-23. При этом оптическая плотность наносодержащих растворов красителей измерялась как относительно растворителя, так и относительно растворов НЧ соответствующей концентрации.

Нормированные спектральные зависимости оптической плотности раствора НЧ и водно-этанольных растворов красителей Родамин 6G и Родамин С при максимальной концентрации каждого из растворов, измеренные относительно чистого растворителя, представлены на рис. 1.

Сигналы флуоресценции регистрировались на длинах волн, соответствующих максимумам интенсивностей спектров излучения красителей: $\lambda = 552$ нм для растворов Родамина 6G и $\lambda = 565$ нм для Родамина С.

Кювета для флуоресцентных измерений имела квадратное сечение 10×10 мм с матированными боковыми стенками. Возбуждение

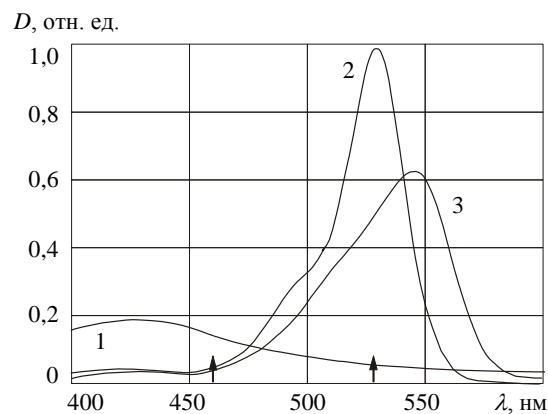


Рис. 1. Спектры поглощения компонентов исследуемых сред: 1 – Ag; 2 – Родамин 6G; 3 – Родамин С

флуоресценции осуществлялось через переднюю стенку кюветы под углом $\sim 30^\circ$. В качестве источников света использовались два мощных светодиода, излучающие в синей и зеленой областях спектра. Для дополнительного сужения спектров возбуждения применялся монохроматор УМ-2. Система возбуждения настраивалась таким образом, чтобы в синей области максимум спектра накачки приходился на $\lambda_p = 460$ нм, в зеленой – на $\lambda_p = 528$ нм, а полуширина спектров в обоих случаях не превышала 6 нм. Положение спектральных максимумов возбуждающего излучения показано стрелками на рис. 1.

2. Обработка экспериментальных данных. Для получения истинных значений интенсивности флуоресценции наблюдаемые сигналы подвергались, как это принято, исправлению, учитывающему наличие в гетерокомпонентной среде эффекта экранирования излучения накачки, а также перепоглощения и рассеяния излучения флуоресценции [15].

Результаты измерений представлялись в виде нормированных зависимостей интенсивности флуоресценции образцов от концентрации НЧ $I_{fl}^*(\Delta n)$ при фиксированной концентрации красителя. Здесь и далее индекс (*) означает, что величина описывает наносодержащую среду. Если в качестве нормировки использовать значение интенсивности флуоресценции для «чистого» раствора красителя $I_{fl}^0(\Delta n)$, то полученные зависимости будут непосредственно демонстрировать изменение среднего коэффициента усиления флуоресценции молекул красителя $G = I_{fl}^*/I_{fl}^0$ при изменении соотношения компонентов нанокompозита.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение. Для получения необходимых данных для расчета поправки, учитывающей эффекты внутреннего фильтра, были измерены оптические плотности наносодержащих растворов и их отдельных компонентов на длинах волн возбуждения и регистрируемой флуоресценции. При этом не было выявлено сколько-нибудь заметного изменения поглощательной способности красителей в присутствии НЧ.

Зависимости $G(\Delta n)$ для нанокompозитов с разными концентрациями Родамина 6G представлены на рис. 2.

Характеристики сред, полученные при возбуждении синим и зеленым светодиодами, показаны, соответственно, на рис. 2, а и б. Графики демонстрируют, что величина G зависит как от концентрации компонентов смеси, так и длины волны возбуждения.

При возбуждении синим излучением ($\lambda_p = 460$ нм) увеличение концентрации НЧ приводило к росту коэффициента усиления флуоресценции во всех образцах с разными концентрациями красителя. Максимальное значение $G \sim 1,86$ наблюдалось при минимальной концентрации красителя. С увеличением концентрации красителя величина коэффициента усиления снижалась.

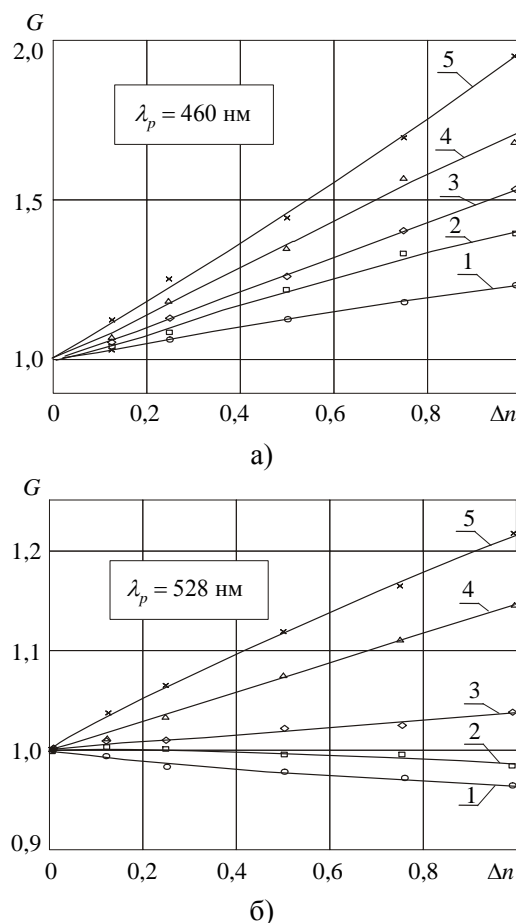


Рис. 2. Графики зависимости коэффициента усиления флуоресценции от концентрации НЧ для нанокompозитов с различной концентрацией C Родамина 6G: 1 – $C = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 – $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 – $C = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 4 – $C = 1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 5 – $C = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л

При накачке зеленым излучением ($\lambda_p = 528$ нм) также наблюдалось снижение коэффициента усиления флуоресценции при увеличении концентрации красителя. Но в этом случае данная закономерность приводила к качественным различиям зависимостей $G(\Delta n)$ для больших и малых концентраций красителя.

В смесях с концентрацией красителя до $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л увеличение концентрации НЧ приводило к усилению флуоресценции, а в средах с большими концентрациями красителя при увеличении концентрации НЧ наблюдалось тушение флуоресценции (кривые 1 и 2 на рис. 2, б).

Максимальное значение коэффициента усиления $G \sim 1,21$ достигалось, как и в случае накачки синим излучением, при минимальной концентрации красителя, а наибольшее ослабление свечения ($G \sim 0,97$) возникало при максимальной концентрации красителя.

На рис. 3 представлены зависимости $G(\Delta n)$ для наносодержащих растворов Родамина С. Все обозначения и нумерация кривых аналогичны использованным на рис. 2.

Суть полученных результатов можно понять, если детально рассмотреть факторы, определяющие интенсивность излучения красителя в элементарном слое наносодержащей среды.

Вероятность возбуждения флуоресценции пропорциональна интенсивности действующего на молекулы поля, равной сумме интенсивностей падающего и рассеянного на НЧ полей. При этом рассеянное поле локализовано в окрестности НЧ и оказывает преимущественное воздействие лишь на часть молекул красителя, находящихся в этой области. Поэтому можно полагать, что лишь часть рассеянного излучения вносит вклад в интенсивность суммарного возбуждающего поля.

При такой трактовке интенсивность флуоресценции элементарного слоя среды толщиной dx может быть определена соотношением:

$$dI_{fl}^* = I_p(x) \left(N \sigma_{ab}^d + \delta n \sigma_{sc}^n \right) \phi^* dx. \quad (1)$$

Здесь $I_p(x)$ – интенсивность падающего на слой излучения; N и σ_{ab}^d – соответственно

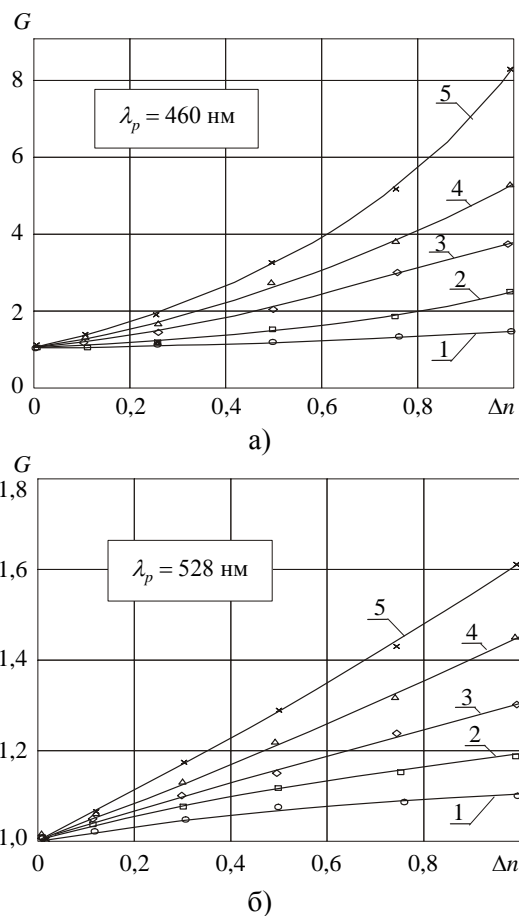


Рис. 3. Графики зависимости коэффициента усиления флуоресценции от концентрации НЧ для нанокомпозигов с различной концентрацией Родамина С

концентрация и сечение поглощения молекул красителя на длине волны возбуждения; n – концентрация НЧ; δ – коэффициент использования рассеянного излучения ($\delta < 1$); σ_{sc}^n – сечение рассеяния НЧ на длине волны возбуждения; ϕ^* – усредненный по элементарному объему квантовый выход флуоресценции молекул красителя.

Полагая, что $\sigma_{sc}^n = \eta \sigma_{ext}^n$, где σ_{ext}^n – сечение экстинкции НЧ, а η – коэффициент их излучательной эффективности [16], и учитывая, что $n \sigma_{ext}^n / N \sigma_{ab}^d = D_p^n / D_p^d$, где D_p^d и D_p^n – соответственно оптические плотности красителя и НЧ в исследуемом образце на длине волны возбуждения, формулу (1) можно преобразовать к виду:

$$dI_{fl}^* = N \sigma_{ab}^d I_p(x) \left(1 + \delta \eta \frac{D_p^n}{D_p^d} \right) \phi^* dx. \quad (2)$$

Введя параметры

$$\Delta D_p = D_p^n / D_p^d, \quad \gamma = 1 + \delta\eta \Delta D_p,$$

можно получить формулу для оценки коэффициента G :

$$G = \gamma \frac{\phi^*}{\phi^0}. \quad (3)$$

Такое определение совпадает с определением коэффициента усиления флуоресценции для одиночной молекулы вблизи НЧ [4], если полагать, что γ – это усредненный коэффициент увеличения вероятности возбуждения молекул красителя.

Из формулы (3) следует, что коэффициент усиления флуоресценции зависит от относительной оптической плотности компонентов смеси в образце на длине волны возбуждения. Так, увеличение ΔD_p за счет увеличения концентрации НЧ, уменьшения концентрации красителя или использования коротковолновой накачки приводит к возрастанию коэффициента усиления флуоресценции. И, наоборот, при длинноволновой накачке, малой концентрации НЧ и большой концентрации красителя ΔD_p мало и, соответственно, мал коэффициент G . Различия в степени усиления флуоресценции композитов на основе Родамина 6G и Родамина С также объясняются различной величиной ΔD_p . Как следует из графиков на рис. 1, при одинаковых концентрациях компонентов ΔD_p в средах на Родамине С больше и, следовательно, усиление флуоресценции выше.

Важно отметить, что если $\Delta D_p \ll 1$, то $G \approx \phi^* / \phi^0$. В условиях нашего эксперимента это условие реализуется для образцов с максимальными концентрациями красителей, возбуждаемых зеленым излучением. Для Родамина 6G – $\Delta D_p \leq 0,028$, а для Родамина С – $\Delta D_p \leq 0,095$. Поэтому зависимости, обозначенные цифрой 1 на рис. 2, б и 3, б, фактически демонстрируют изменение усредненного по элементарному объему квантового выхода молекул красителей с концентрацией $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л при увеличении концентрации НЧ. Для Родамина 6G квантовый выход уменьшается, тогда как для Родамина С – возрастает. Причина различия состоит в разной величине естественного кван-

тового выхода молекул данных красителей. У Родамина 6G $\phi^0 \sim 1$, в то время, как у Родамина С $\phi^0 \sim 0,6 \dots 0,7$. Согласно теоретическим представлениям, характер изменения квантового выхода молекулы при взаимодействии с НЧ зависит от расстояния между ними и носит различный характер для молекул с высоким и низким квантовым выходом [4]. Для молекул с высоким квантовым выходом на любом расстоянии $\phi^* \leq \phi^0$, а для молекулы с невысоким квантовым выходом на определенном расстоянии от НЧ он может возрастать.

Выводы. Экспериментально исследована флуоресценция растворов красителей Родамин 6G и Родамин С в присутствии НЧ серебра при разных длинах волн возбуждения. Изучено влияние концентрации компонентов смесей на коэффициент усиления флуоресценции молекул красителя G .

Показано, что обобщенным параметром, в значительной мере определяющим величину G , является относительная оптическая плотность ΔD_p компонентов смеси на длине волны возбуждения. Величина ΔD_p растет при увеличении концентрации НЧ, уменьшении концентрации красителя или при возбуждении излучением, спектр которого расположен ближе к максимуму плазмонного резонанса НЧ. В этом случае наблюдается возрастание коэффициента усиления флуоресценции. Если же спектр накачки далек от длины волны максимума плазмонного резонанса, концентрация НЧ низка, а концентрация красителя велика, то величина ΔD_p мала и, соответственно, усиление флуоресценции становится незначительным, и даже может возникать ее тушение.

Библиографический список

1. Klimov V. V., Ducloy M., Letokhov V. S. Spontaneous emission of an atom in the presence of nanobodies. *Quantum Electron.* 2001. Vol. 31, N 7. P. 569–586. DOI: <http://dx.doi.org/10.1070/QE2001v031n07ABEH002007>
2. Tam F., Goodrich G. P., Johnson B. R., Halas N. J. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence. *Nano Lett.* 2007. Vol. 7, Iss. 2. P. 496–501. DOI: 10.1021/nl062901x
3. Fu Y., Zhang J., Lakowicz J. R. Plasmonic enhancement of single-molecule fluorescence near a silver na-

- noparticle. *J. Fluoresc.* 2007. Vol. 17, Iss. 6. P. 811–816. DOI:10.1007/s10895-007-0259-0
4. Bharadwaj P., Novotny L. Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement. *Opt. Express.* 2007. Vol. 15, Iss. 21. P. 14266–14274. DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.15.014266>
 5. Guzatov D. V., Vaschenko S. V., Stankevich V. V., Lunevich A. Ya., Glukhov Y. F., Gaponenko S. V. Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence near Silver Nanoparticles: Theory, Modeling, and Experiment. *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, Iss. 19. P. 10723–10733. DOI:10.1021/jp301598w
 6. Iosin M., Baldeck P., Astilean S. Plasmon-enhanced fluorescence of dye molecules. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2009. Vol. 267, Iss. 2. P. 403–405. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.10.055>
 7. Chen Y., Munechika K., Ginger D. S. Dependence of Fluorescence Intensity on the Spectral Overlap between Fluorophores and Plasmon Resonant Single Silver Nanoparticles. 2007. *Nano Lett.* Vol. 7, N 3. P. 690–696. DOI:10.1021/nl062795z
 8. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 96, N 11. P. 113002 (4 p.). DOI:10.1103/PhysRevLett.96.113002
 9. Ragab Alaa El-din E. A., Gadallah A., Mohamed Mona B., Azzouz I. M. Effect of silver NPs plasmon on optical properties of fluorescein dye. *Optics & Laser Technology.* 2013. Vol. 52. P. 109–112. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2013.04.007>
 10. Ibrayev N. Kh., Zeinidenov A. K., Aimukhanov A. K. The Influence of Silver Nanoparticles on the Stimulated Luminescence of Rhodamine 6G Solutions. *Optics and Spectroscopy.* 2014. Vol. 117, Iss. 4. P. 540–544. DOI:<https://doi.org/10.1134/S0030400X14100099>
 11. Суворова Т. И., Балбекова А. Н., Ключев В. Г., Латышев А. Н., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Рыбалко А. М. Усиление люминесценции молекул красителей в присутствии серебряных наночастиц. *Оптический журнал.* 2012. Т. 79, № 1. P. 56–58.
 12. Locharenrat K., Damrongsak P. Enhancement of fluorescence in inorganic dyes by metallic nanostructured surfaces. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2016. Vol. 17, Iss. 1. P. 21–26. DOI:10.3116/16091833/17/1/21/2016
 13. Николаев С. В., Пожар В. В., Дзюбенко М. И., Николаев К. С. Влияние наночастиц серебра на интенсивность флуоресценции Родамина 6G и Сульфородамина 101. *Радиофизика и электроника.* 2016. Т. 7(21), № 2. С. 53–58. DOI:<https://doi.org/10.15407/rej2016.02.053>
 14. Andreev A. N., Lazarenko A. G. Measurement of particle dimensions in colloidal solutions using the correlation spectroscopy technique. *Telecommunications and Radio Engineering.* 2013. Vol. 73, Iss. 18. P.1671–1678. DOI:10.1615/TelecomRadEng.v73.i18.60
 15. Владимиров Ю. А., Потапенко А. Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. М.: Высшая школа, 1989. 199 с.
 16. Dmitruk N. L., Malynych S. Z., Moroz I. E., Kurlyak V. Yu. Optical efficiency of Ag and Au nanoparticles. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* 2010. Vol. 13, N 4. P. 369–373.
- ## REFERENCES
1. Klimov, V. V., Ducloy, M., Letokhov, V. S., 2001. Spontaneous emission of an atom in the presence of nanobodies. *Quantum Electronics*, **31**(7), pp. 569–586. DOI:<http://dx.doi.org/10.1070/QE2001v031n07ABEH002007>
 2. Tam, F., Goodrich, G. P., Johnson, B. R., Halas, N. J., 2007. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence. *Nano Lett.*, **7**(2), pp. 496–501. DOI: 10.1021/nl062901x
 3. Fu, Y., Zhang, J., Lakowicz, J. R., 2007. Plasmonic enhancement of single-molecule fluorescence near a silver nanoparticle. *J. Fluoresc.* **17**(6), pp. 811–816. DOI:10.1007/s10895-007-0259-0
 4. Bharadwaj, P., Novotny, L., 2007. Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement. *Opt. Express*, **15**(21), pp. 14266–14274. DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.15.014266>
 5. Guzatov D.V., Vaschenko S.V., Stankevich V.V., Lunevich A.Ya., Glukhov Y.F., Gaponenko S.V., 2012. Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence near Silver Nanoparticles: Theory, Modeling, and Experiment. *J. Phys. Chem. C*, **116**(19), pp. 10723–10733. DOI:10.1021/jp301598w
 6. Iosin, M., Baldeck, P., Astilean, S., 2009. Plasmon-enhanced fluorescence of dye molecules. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **267**(2), pp. 403–405. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.10.055>
 7. Chen, Y., Munechika, K., Ginger, D. S., 2007. Dependence of Fluorescence Intensity on the Spectral Overlap between Fluorophores and Plasmon Resonant Single Silver Nanoparticles. *Nano Lett.*, **7**(3), pp. 690–696. DOI:10.1021/nl062795z
 8. Anger, P., Bharadwaj, P., Novotny, L., 2006. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, **96**(11), pp. 113002 (4 p.). DOI:10.1103/PhysRevLett.96.113002
 9. Ragab, Alaa El-din E. A., Gadallah, A., Mohamed, Mona B., Azzouz, I. M., 2013. Effect of silver NPs plasmon on optical properties of fluorescein dye. *Optics & Laser Technology*, **52**, pp. 109–112. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2013.04.007>
 10. Ibrayev, N. Kh., Zeinidenov, A. K., Aimukhanov, A. K., 2014. The Influence of Silver Nanoparticles on the Stimulated Luminescence of Rhodamine 6G Solutions. *Optics and Spectroscopy*, **117**(4), pp. 540–544. DOI:<https://doi.org/10.1134/S0030400X14100099>
 11. Suvorova, T. I., Balbekova, A. N., Klyuyev, V. G., Latsyshev, A. N., Ovchinnikov, O. V., Sмирнов, M. S., Rybalko, A. M., 2012. Luminescence amplification of dye molecules in the presence of silver nanoparticles. *Opticheskii zhurnal*, **79**(1), pp. 56–58 (in Russian).
 12. Locharenrat, K., Damrongsak, P., 2016. Enhancement of fluorescence in inorganic dyes by metallic nanostructured surfaces. *Ukr. J. Phys. Opt.*, **17**(1), pp. 21–26. DOI:10.3116/16091833/17/1/21/2016
 13. Nikolayev S.V., Pozhar V. V., Dzyubenko M. I., Nikolayev K. S., 2016. Effect of silver nanoparticles on the fluorescence intensity of Rhodamine 6G and Sulforhodamine 101. *Radiofiz. Elektron.*, **7**(21)(2),

- pp. 53–58 (in Russian). DOI:https://doi.org/10.15407/rej2016.02.053
14. Andreev, A. N., Lazarenko, A. G., 2013. Measurement of particle dimensions in colloidal solutions using the correlation spectroscopy technique. *Telecommunications and Radio Engineering*, **73**(18), pp.1671–1678. DOI:10.1615/TelecomRadEng.v73.i18.60
15. Vladimirov, Y. A., Potapenko, A. Ya., 1989. Physicochemical basics of photobiological processes. Moscow: Vysshaya shkola Publ. (in Russian).
16. Dmitruk, N. L., Malynych, S. Z., Moroz, I. E., Kurylyak, V. Yu., 2010. Optical efficiency of Ag and Au nanoparticles. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **13**(4), pp. 369–373.

Рукопись поступила 14.05.2018.

S. V. Nikolaev, V. V. Pozhar, M. I. Dzyubenko,
K. S. Nikolayev

DEPENDENCE OF FLUORESCENT
CHARACTERISTICS
OF NANOCOMPOSITES ON THE BASIS
OF DYE MOLECULES
AND SILVER NANOPARTICLES
ON THE OPTICAL DENSITY
OF COMPONENTS

Subject and purpose. It is known that the addition of plasmon metal nanoparticles to active media can be used to improve the radiative characteristics of the medium. However, the problem of the influence of the component ratio on the intensity of the nanocomposites fluorescence, which is relevant from an applied point of view, has not been sufficiently investigated and requires additional studies.

Methods and methodology. In this paper fluorescence of solutions of Rhodamine 6G and Rhodamine C dyes in the presence of silver nanoparticles at different excitation wavelengths was studied. The effect of the mixture components concentration on the fluorescence amplification coefficient of the dye molecules was studied.

Results. It is shown that as a generalized parameter determining the fluorescent characteristics of nanocomposites, one can consider the relative optical density of the mixture components, which is the ratio of the optical density of the nanoadditive to the optical density of the dye at the excitation wavelength. The relative optical density increases with an increase in the concentration of nanoparticles, a decrease in the concentration of the dye, or in the case of excitation by radiation with the spectrum closest to the maximum of plasmon resonance of nanoparticles. In this case, an increase in the fluorescence amplification coefficient was observed. If the pump spectrum is far from the maximum wavelength of the plasmon resonance, the concentration of the nanoparticles is low, and the dye concentration is high, then the relative optical density is small,

the fluorescence intensification becomes insignificant, and even its quenching may occur.

Conclusions. The results of these studies allow us to formulate a general approach to assessing the effect of the components ratio of mixtures composed of dye molecules and metallic nanoparticles on the fluorescence intensity of fluorophore molecules.

Key words: laser dye, nanoparticles, plasmon resonance, fluorescence.

С. В. Ніколаєв, В. В. Пожар, М. І. Дзюбенко,
К. С. Ніколаєв

ЗАЛЕЖНІСТЬ ІНТЕНСИВНОСТІ
ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ БАРВНИКІВ
У РОЗЧИНАХ З ВМІСТОМ
НАНОЧАСТИНОК ВІД ОПТИЧНОЇ
ГУСТИНИ КОМПОНЕНТІВ СУМІШІ

Предмет і мета роботи. Відомо, що додавання плазмонних наночастинок металів у активні середовища може бути використано для поліпшення випромінювальних характеристик середовища. Однак актуальна з прикладної точки зору проблема впливу співвідношення компонентів на інтенсивність флуоресценції нанокompatитів недостатньо вивчена і вимагає додаткових досліджень.

Методи і методологія роботи. У даній роботі досліджено флуоресценцію розчинів барвників Родамін 6G і Родамін С у присутності наночастинок срібла при різних довжинах хвиль збудження. Вивчено вплив концентрації компонентів сумішей на коефіцієнт посилення флуоресценції молекул барвника.

Результати роботи. Показано, що в якості узагальненого параметра, який визначає флуоресцентні характеристики нанокompatитів, слід розглядати відносну оптичну густину компонентів суміші, що представляє собою відношення оптичної густини нанодобавки до оптичної густини барвника на довжині хвилі збудження. Величина відносної оптичної густини зростає при збільшенні концентрації наночастинок, зменшенні концентрації барвника або при збудженні випромінюванням, спектр якого розташований ближче до максимуму плазмонного резонансу наночастинок. У цьому випадку спостерігається зростання коефіцієнта посилення флуоресценції. Якщо ж спектр накачування далекий від довжини хвилі максимуму плазмонного резонансу, концентрація наночастинок низька, а концентрація барвника велика, то величина відносної оптичної густини мала, посилення флуоресценції стає незначним, і навіть може виникати її гасіння.

Висновок. Результати проведених досліджень дозволяють сформулювати загальний підхід до оцінки впливу співвідношення компонентів сумішей, складених з молекул барвників і металевих наночастинок, на інтенсивність флуоресценції молекул флуорофору.

Ключові слова: лазерний барвник, наночастинок, плазмонний резонанс, флуоресценція.