



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



فرونشانی طیف فلئورسانس کومارین ۴ در حضور نانوذره‌ی نقره

مژگان فلاحتی، پرویز پروین، علی بوالی و سروش مهرداد

دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده - در این پژوهش تأثیر نانوذره‌ی فلزی نقره را بر طیف فلئورسانس رنگین‌های لیزری کومارین بطور تجربی مطالعه نموده ایم. آنچه که مشاهده شد، فرونشانی شدت فلئورسانس رنگینه در غلظت‌های مختلفی از نانوذره بود. از حلال ۲-پروپانول برای تهیه محلول کومارین استفاده شده که بیشترین پایداری را نسبت به دیگر حلال‌ها به همراه دارد. منحنی اشترن-ولمر فلئورسانس بصورت خطی بود، که این موضوع نشان‌دهنده‌ی کاهش شدت بدلیل فرونشانی توسط نانوذرات نقره است. با توجه به همپوشانی طیف جذب نقره و طیف گسیل فلئورسانس کومارین، امکان انتقال انرژی از کومارین برانگیخته به نانوذره وجود دارد که فرونشانی فلئورسانس را می‌توان به انتقال انرژی تشدید یا انتقال انرژی سطحی از این طریق نسبت داد.

کلید واژه- فرونشانی فلئورسانس، نانوذرات فلزی، کومارین ۴

Fluorescence quenching of Coumarin 4 solution in 2-propanol by Ag nanoparticles

M. Falahati, P. Parvin, A. Bavali, S. Mehrdadi

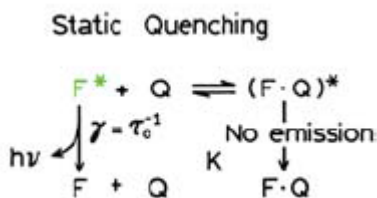
Physics Department, Amirkabir university of technology: P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Abstract -The effect of silver metal nanoparticles on the fluorescence spectrum of coumarin laser dyes have been studied. The fluorescence intensity of the dye was measured at different concentrations of nanoparticles. The solvent 2 - propanol was selected, because of its stability. Coumarin fluorescence emission spectrum overlaps the absorption spectrum of silver nanoparticles such that energy transfer from the excited coumarin fluorescence to Ag nanoparticles takes place. The quenching is due to this surface energy transfer.

Keywords: fluorescence quenching, metal nanoparticles, coumarin 4

۱- مقدمه

نانوذرات فلزی طلا و نقره به علت داشتن خصوصیات الکترونی و اپتیکی ویژه، در سالهای اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این نانوذرات فلزی، هنگامی که در مجاورت فلورفورها قرار می‌گیرند، بر خصوصیات فوتوفیزیکی آنها تأثیر می‌گذارند و تغییراتی در طیف فلورورسانس ایجاد می‌کنند. این تأثیرات بر روی فلورفورها به علت برهمکنش های الکترومغناطیسی و تشدید پلاسمون‌ها در سطح فلز است که اثراتی چون افزایش پایداری فلورفورها، افزایش بهره‌ی فلورورسانس، افزایش انتقال انرژی و کاهش طول عمر را به همراه دارد. [۲و۱] علاوه بر این، نانوذرات فلزی هنگامی که به مولکول های فلورفور متصل می‌شوند، می‌توانند شدت فلورورسانس آن را کاهش دهند. فرونشانی شدت بیشتر به دلیل فرایندهای انتقال انرژی و انتقال الکترون است که بر اساس آنها انرژی سطحی از مولکول-های فلورفور به نانوذرات منتقل می‌شود. [۳]



شکل ۱: فرونشانی استاتیک فلورورسانس [۳]

در فرونشانی استاتیک وابستگی شدت فلورورسانس به غلظت فرونشان را به کمک ثابت زیر می‌توان نشان داد:

$$K_S = \frac{[F-Q]}{[F][Q]}$$

به دست می‌آید که در آن $[F-Q]$ غلظت کمپلکس و $[F]$ و $[Q]$ به ترتیب غلظت فلورفور کمپلکس نشده و فرونشان است. غلظت کل فلورفورها برابر است با:

$$[F_0] = [F] + [F-Q]$$

$$K_S = \frac{[F_0] - [F]}{[F][Q]} = \frac{F_0}{[F][Q]} - \frac{1}{[Q]}$$

نسبت شدت فلورورسانس بدون فرونشان (F_0) به شدت فلورورسانس در حضور فرونشان (F) توسط نسبت غلظت کل فلورفورها به غلظت فلورفورهای کمپلکس نشده داده می‌شود:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_D [Q]$$

در اینجا نیز نسبت $\frac{F_0}{F}$ با غلظت فرونشان Q رابطه‌ی خطی دارد [۳]. فرونشانی رنگدانه رودامین 6G توسط نانوذرات مختلف به دلیل اهمیت آن در بیوفوتونیک و طیفسنجیهای شیمیایی توسط بسیاری از پژوهشگران بررسی شده است. اما در مورد کومارین ۴ این مسأله کمتر به صورت تجربی بررسی شده است [۴و۵].

هر فرآیندی که شدت فلورورسانس فلورفور را کاهش دهد، فرونشانی فلورورسانس نامیده می‌شود. انواع برهمکنش های مولکولی می‌توانند موجب فرونشانی شوند، هنگامیکه مولکول فلورفور برانگیخته شده در اثر برخورد با دیگر مولکول های موجود در محلول (که فرونشان نامیده می‌شوند) غیرفعال می‌شود، فرونشانی برخوردی یا دینامیکی اتفاق می‌افتد. در فرونشانی برخوردی، نسبت شدت فلورورسانس بدون فرونشان F_0 ، به شدت فلورورسانس در حضور فرونشان F ، توسط نسبت نرخ فروافت کل در حضور فرونشان به نرخ فروافت درغیاب فرونشان داده می‌شود:

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\gamma + K_q [Q]}{\gamma}$$

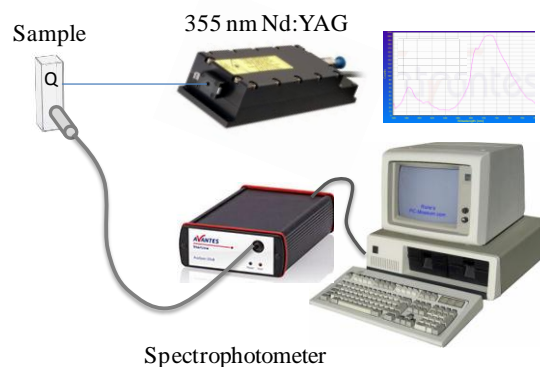
با توجه به اینکه $\tau_0 = \gamma^{-1}$ داریم:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_q \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q]$$

که معادله اشترن-ولمر نام دارد و در آن k_q و τ_0 به ترتیب ثابت فرونشانی دومولکولی و طول عمر فلورفور در غیاب فرونشان است. K_D ثابت فرونشانی اشترن-ولمر است و Q غلظت فرونشانی می‌باشد.

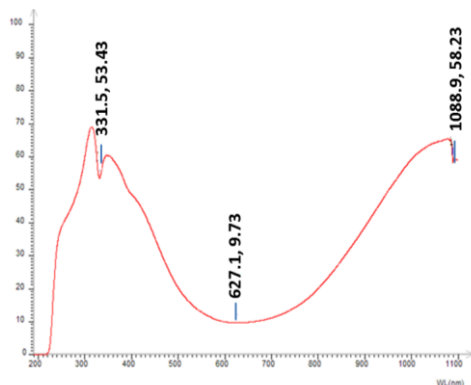
۲- آزمایش‌ها و نتایج

محلول رنگدانه‌ی لیزری کومارین ۴ در ۲- پروپانول ساخته شد. این مشتق از کومارین که با نام ۷- هیدروکسی-۴ متیل کومارین نیز شناخته می‌شود، به عنوان درخشان کننده و عامل فلئورسانس کاربرد دارد [۶] و رنگ آبی پرنوری از خود گسیل می‌کند. نانوذره‌ی نقره با ابعاد متوسط ۷۰ نانومتر (تست XRD و معادله‌ی دبی-شر) در حلال ۲- پروپانول در غلظت‌های ۰ تا ۰/۱ μM تهیه شد. منبع نوری که برای برانگیزش این رنگینه انتخاب شد، لیزر دیودی بنفش با طول موج ۴۰۵ نانومتر و انرژی ۱۰۰mw بود. اندازه‌گیری طیف فلئورسانس با طیف سنج Ava-spec 2048 با دقت 0.4 نانومتر که در طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک، مرئی و فرابنفش ابزاری کارآمد بحساب می‌آید انجام شد.



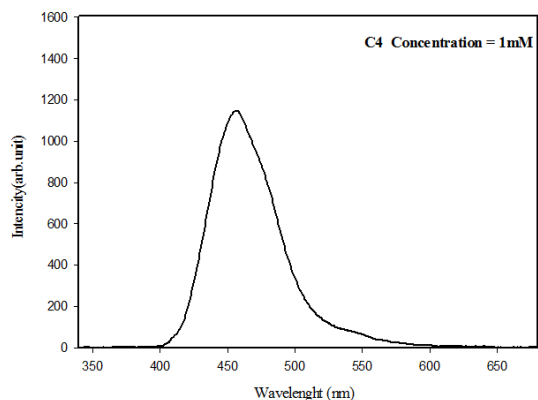
شکل ۲: آرایه آزمایش طیف‌سنجی فلئورسانس القائی لیزری محلول کومارین ۴ با دو طول موج ۳۵۵ نانومتر

شکل ۳ طیف UV-VIS نانوذرات نقره در ۲- پروپانول را نشان می‌دهد. طیف جذب نانوذره‌ی نقره در حلال ۲- پروپانول نسبت به حلال‌های دیگر پایداری بیشتری از خود نشان می‌دهد و حتی پس از چند روز تغییری نمی‌کند.



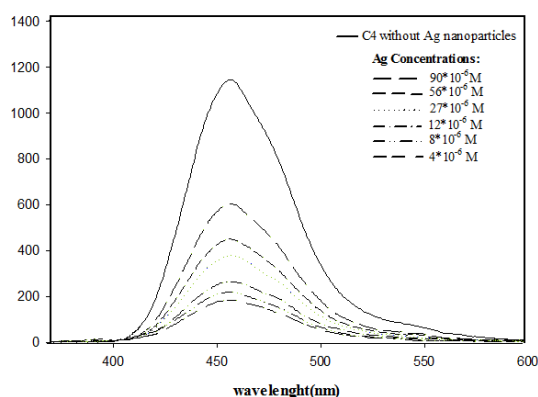
شکل ۳: طیف UV-VIS نانوذره‌ی نقره در ۲- پروپانول

ابتدا رنگینه‌ی کومارین ۴ در غلظت ۱ میلی مولار با استفاده از لیزر دیودی با طول موج ۴۰۵ نانومتر برانگیخته و طیف گسیل آن ثبت شد که در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴: طیف گسیل کومارین ۴ محلول در ۲- پروپانول

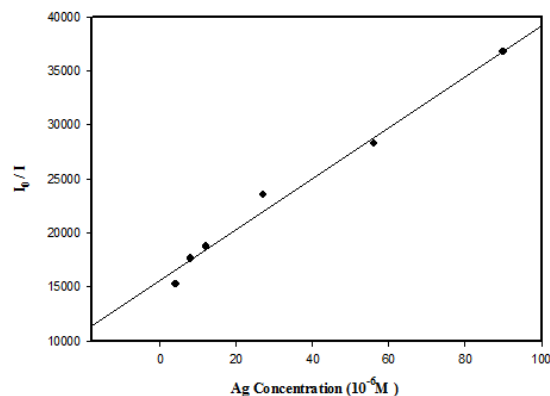
با افزودن غلظت‌های مختلف نانوذره‌ی نقره به غلظت ۱ میلی مولار کومارین، شدت طیف فلئورسانس کاهش می‌یابد. شکل ۵ این کاهش شدت را نشان می‌دهد.



شکل ۵: طیف گسیل کومارین ۴ با غلظت ۱ میلی مولار در حضور غلظت‌های مختلف نانوذره نقره (از ۴ تا ۹۰ میکرو مولار)

به بازجذب وانتقال انرژی و انتقال بار از کومارین برانگیخته به نانوذره می باشد.

طیف جذب نانوذره‌ی نقره با طیف گسیل فلئورسانس کومارین همپوشانی دارد. در نتیجه امکان انتقال انرژی از رنگینه‌ی کومارین برانگیخته به نانوذره‌ی فلزی وجود دارد. فرونشانی فلئورسانس فلورفور در مجاورت نانو ذرات فلزی، به دلیل انتقال انرژی از فلورفور برانگیخته به ذرات فلزی است. نسبت $\frac{I_0}{I}$ در غلظت‌های مختلف فرونشان بدست آمد و منحنی آن بر حسب غلظت رسم شد(شکل ۶).



شکل ۶: منحنی اشترن-ولمر کومارین در حضور غلظت‌های مختلف نانوذره‌ی فلزی نقره

مراجع

- [1] Kim Seok-Soon, Na Seok-In, Jo Jang, Kim Dong-Yu, Yoon-Chae, "Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles", *Applied Physics Letters*, 93, 073307 (2008)
- [2] Hideki Nabika, Shigehito Deki, "Enhancing and Quenching Functions of Silver Nanoparticles on the Luminescent Properties of Europium Complex in the Solution Phase", *J. Phys. Chem. B*, 107 (35), pp 9161–9164 (2003).
- [3] Lakowicz, Joseph R.; Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd Edition, Springer, (2006).
- [4] Kandimalla, Vamsi K., "Influence of Metal Nanoparticles on Fluorescence Properties" Master's Theses and Doctoral Dissertations. Paper 371. (2010).
- [5] L. Dong, F. Ye, J. Hu, S. Popov, A. T. Friberg, M. Muhammed "Fluorescence quenching and photobleaching in Au/Rh6G nanoassemblies: impact of competition between radiative and nonradiative decay" *Journal of the European Optical Society – Rapid Publications* 6, 11019 (2011)
- [6] C. V. Shank, A. Dienes, A. M. Trozzolo, and J. A. Myer, *Apl. Phys. Letters*, 1970, 16, 405.

۳- تحلیل نتایج و نتیجه‌گیری

رفتار طیف فلئورسانس محلول رنگینه‌ی لیزری کومارین در غلظت‌های پایین نانوذرات اضافه شده به محلول تغییر می‌کند. این تغییر که به صورت کاهش در شدت طیف گسیل رنگینه است، به علت انتقال انرژی از مولکول‌هایی است که در مجاورت سطح نانوذره‌ی فلزی قرار گرفته اند. لازم به ذکر است مقادیر غلظت کولوئید نانوذره نقره آنقدر کم نیست که اثر افزایش شدت فلئورسانس به دلیل تقویت فلئورسانس توسط تشدید با پلاسماهای سطحی نانوذرات نقره مشاهده شود.

از آنجا که منحنی اشترن ولمر خطیست، بنابراین تغییرات شدت فلئورسانس محلول رنگدانه‌ی کومارین عمدتاً به دلیل فرونشانی توسط نانوذرات نقره می‌باشد. طیف جذب نانوذره، همپوشانی قابل توجهی با طیف گسیل رنگینه دارد و امکان بازجذب فوتون گسیل شده از کومارین توسط نقره را فراهم می‌کند. بدین ترتیب فرونشانی فلئورسانس کومارین ۴ در مجاورت نانوذره‌ی نقره مربوط