



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 فلوئورسانس کومارین ۴ در حضور نانوذره 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 نانوذره فلزی نقره را بر طیف فلوئورسانس رنگینه‌ی لیزری کومارین بطور تجربی مطالعه نموده ایم. آنچه که مشاهده شد، فرونشانی شدت فلوئورسانس رنگینه در غلظت های مختلفی از نانوذره بود. از حلال ۲-پروپانول برای تهیه محلول کومارین استفاده شده که بیشترین پایداری را نسبت به دیگر حلال ها به همراه دارد. منحنی اشترن-ولمر فلوئورسانس بصورت خطی بود، که این موضوع نشان دهنده‌ی کاهش شدت بدلیل فرونشانی توسط نانوذرات نقره است. با توجه به همپوشانی طیف جذب نقره و طیف گسیل فلوئورسانس کومارین، امکان انتقال انرژی از کومارین برانگیخته به نانوذره وجود دارد که فرونشانی فلوئورسانس را می توان به انتقال انرژی تشدید یا انتقال انرژی سطحی از این طریق نسبت داد.

کلید واژه- فرونشانی فلوئورسانس، 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 فلوئورسانس 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 فلوئورسانس، افزایش انتقال انرژی و کاهش طول عمر را به همراه دارد. [۲ و ۱] علاوه بر این، نانوذرات فلزی هنگامی که به مولکول های فلورفور متصل می‌شوند، می‌توانند شدت فلوئورسانس 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]

هر فرآیندی که شدت فلوئورسانس فلورفور را کاهش دهد، فرونشانی فلوئورسانس 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 فرونشانی نامیده می‌شوند) غیرفعال می‌شود، فرونشانی برخوردی یا دینامیکی اتفاق می‌افتد. در فرونشانی برخوردی، نسبت شدت فلوئورسانس بدون فرونشانی  $F_0$ ، به شدت فلوئورسانس در حضور فرونشانی  $F$ ، توسط نسبت نرخ فروافت کل در حضور فرونشانی به نرخ فروافت درغیاب فرونشانی داده می‌شود:

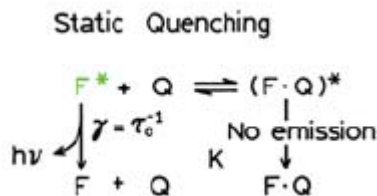
$$\frac{F_0}{F} = \frac{\gamma + K_q[Q]}{\gamma}$$

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  $\tau_0$  به ترتیب ثابت فرونشانی دومولکولی و طول عمر فلورفور در غیاب فرونشانی است.  $K_D$  ثابت فرونشانی اشترن-ولمر است و  $Q$  غلظت فرونشانی می‌باشد.

فرونشانی فلوئورسانس، چنانکه در شکل ۱ نشان داده شده است، می‌تواند به دلیل تشکیل یک کمپلکس درحالت پایه بین فلورفور و فرونشانی باشد. این کمپلکس فلوئورسانس نمی‌دهد؛ یعنی پس از جذب نور بدون اینکه هیچ فوتونی گسیل کند به حالت پایه برمیگردد.



شکل ۱: فرونشانی استاتیک فلوئورسانس [۳]

در فرونشانی استاتیک وابستگی شدت فلوئورسانس به غلظت فرونشانی 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 فرونشانی است. غلظت کل فلورفورها برابر است با:

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

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

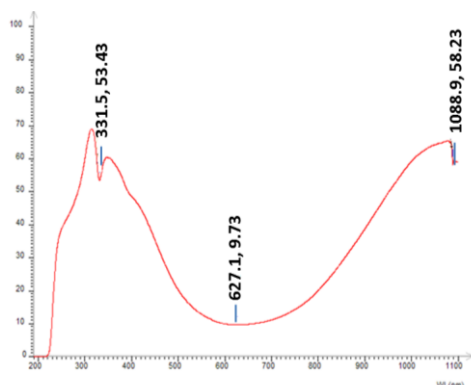
نسبت شدت فلوئورسانس بدون فرونشانی ( $F_0$ ) به شدت فلوئورسانس در حضور فرونشانی ( $F$ ) توسط نسبت غلظت کل فلورفورها به غلظت فلورفورهای کمپلکس نشده داده می‌شود:

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

در اینجا نیز نسبت  $\frac{F_0}{F}$  با غلظت فرونشانی  $Q$  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 [۴ و ۵].

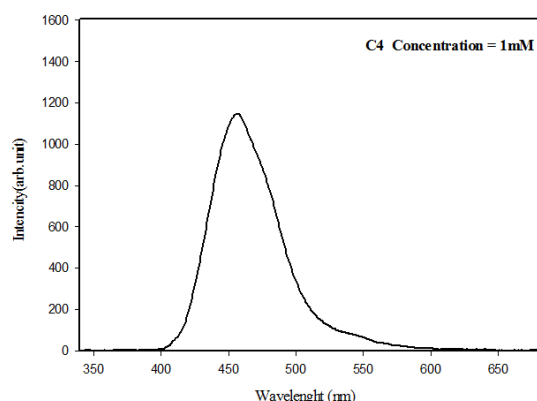
## ۲- آزمایش‌ها و نتایج

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 فلوئورسانس کاربرد دارد [۶] و رنگ آبی پرنوری از خود گسیل می‌کند. نانوذره‌ی نقره با ابعاد متوسط ۷۰ نانومتر (تست XRD و معادله‌ی دبای-شرر) در حلال ۲- پروپانول در غلظت‌های ۰ تا  $0.1 \mu\text{M}$  تهیه شد. منبع نوری که برای برانگیزش این رنگینه انتخاب شد، لیزر دیودی بنفش با طول موج ۴۰۵ نانومتر و انرژی ۱۰۰ mW بود. اندازه‌گیری طیف فلوئورسانس 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.



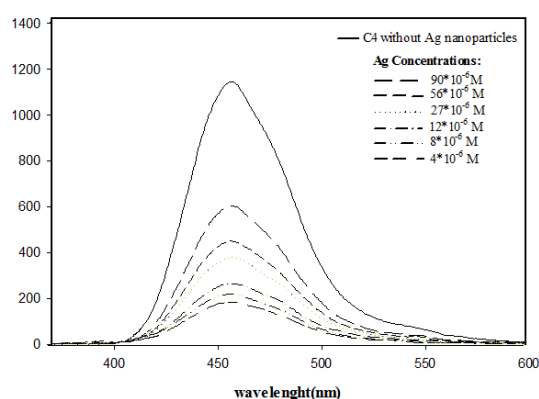
شکل ۳: طیف UV-VIS نانوذره‌ی نقره در ۲- پروپانول

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.

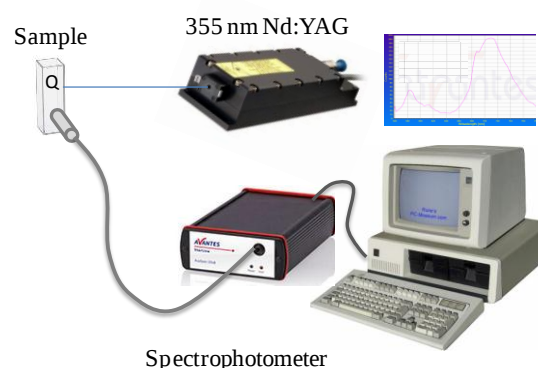


شکل ۴: طیف گسیل کومارین ۴ محلول در ۲- پروپانول

با افزودن غلظت‌های مختلف نانوذره‌ی نقره به غلظت ۱ میلی مولار کومارین، شدت طیف فلوئورسانس 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)



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

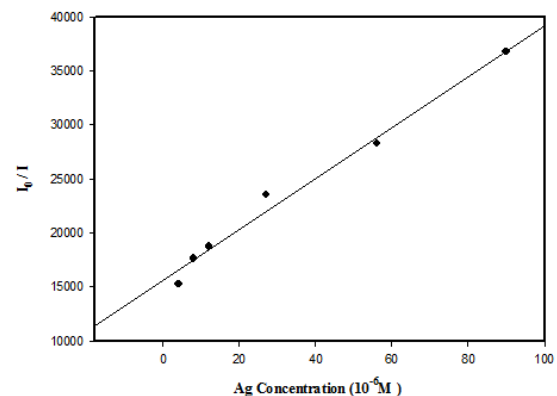
شکل ۳ طیف UV-VIS نانوذرات نقره در ۲- پروپانول را نشان می‌دهد. طیف جذب نانوذره‌ی نقره در حلال ۲- پروپانول نسبت به حلال‌های دیگر پایداری بیشتری از خود نشان می‌دهد و حتی پس از چند روز تغییری نمی‌کند.

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

## 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.

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

## 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 پلاسمون‌های 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