بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

فرونشانی طیف فلوئورسانس کومارین ۴ در حضور نانوذره‌ی نقره

مژگان فلاحتی، پرویز پروین، علی بوالی و سروش مهردادی

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

چکیده - در این پژوهش تأثیر نانوذره‌ی 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 نشان‌دهنده‌ی 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 تشدیدی 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

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

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. [۱و۲] علاوه بر این، نانوذرات فلزی هنگامی که به مولکول های فلورفور متصل می شوند، می-توانند 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 می شود. [۳]

هرفرآیندی که شدت فلوئورسانس فلورفور را کاهش دهد، فرونشانی فلوئورسانس نامیده می شود. انواع برهمکنش های مولکولی می توانند موجب فرونشانی شوند، هنگامیکه مولکول فلورفور برانگیخته شده دراثر برخورد با دیگرمولکول های موجود درمحلول (که فرونشان نامیده می شوند) غیرفعال می شود، فرونشانی برخوردی یا دینامیکی اتفاق می افتد. در فرونشانی برخوردی، نسبت شدت فلوئورسانس بدون فرونشان F_0، به شدت فلوئورسانس درحضور فرونشان F، توسط نسبت نرخ فروافت کل درحضور فرونشان به نرخ فروافت درغیاب فرونشان داده می شود:

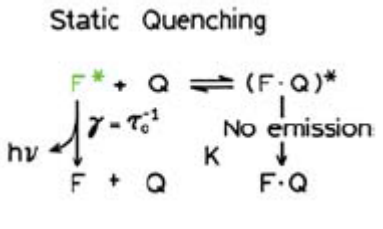
$$\frac{F0}{F} = \frac{\gamma + K_q[Q]}{\gamma}$$

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 می باشد.

فرونشانی فلوئورسانس، چنانکه در شکل ۱ نشان داده شده است، می تواند به دلیل تشکیل یک کمپلکس درحالت پایه بین فلورفور و فرونشان باشد. این کمپلکس فلوئورسانس نمی دهد؛ 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 فرونشان را به کمک ثابت زیر می توان نشان داد:

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

به دست می آیدکه درآن [F-Q] غلظت کمپلکس و [F] و [Q] به ترتیب غلظت فلورفورکمپلکس نشده و فرونشان است. غلظت کل فلورفورها برابراست 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 فرونشان (F_0) به شدت فلوئورسانس در حضور فرونشان (F) توسط نسبت غلظت کل فلورفورها به غلظت فلورفورهای کمپلکس نشده داده می شود:

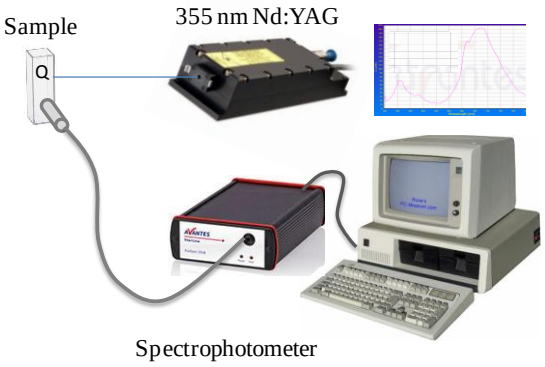
$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_D[Q]$$

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].

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

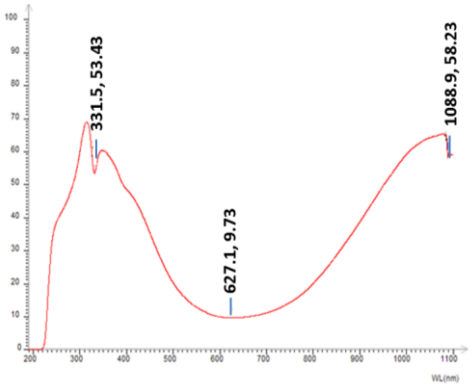
۲- آزمایش‌ها و نتایج

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 می کند. نانوذره‌ی نقره با ابعاد متوسط ۷۰ نانومتر(تست XRD و معادله‌ی دبای-شرر) 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 فلوئورسانس با طیف سنج Ava-spec 2048 با دقت 0.4 نانومترکه در طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک، مرئی و فرابنفش ابزاری کارآمد بحساب می آید انجام شد.



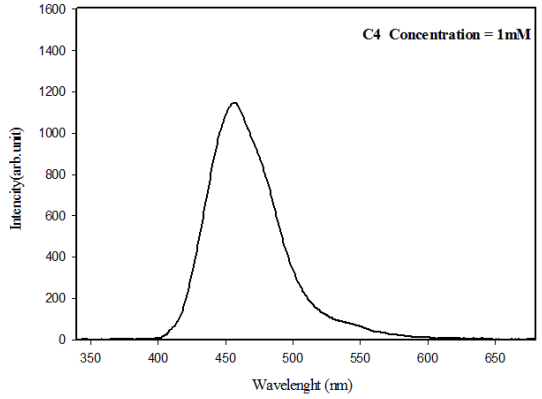
شکل ۲: آرایه آزمایش طیفسنجی فلوئورسانس القائی لیزری محلول کومارین 4 با دو طول موج ۳۵۵ نانومتر

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



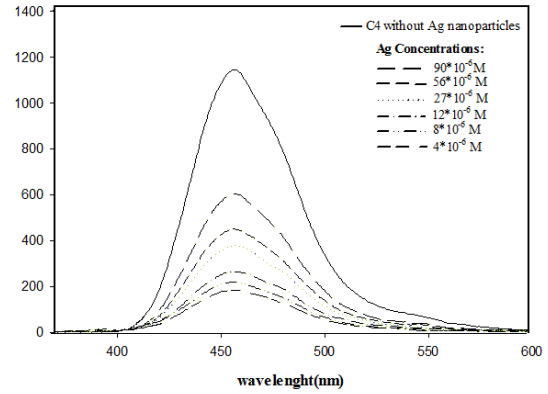
شکل ۳: طیف UV-VIS نانوذره‌ی نقره در ۲-پروپانول

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

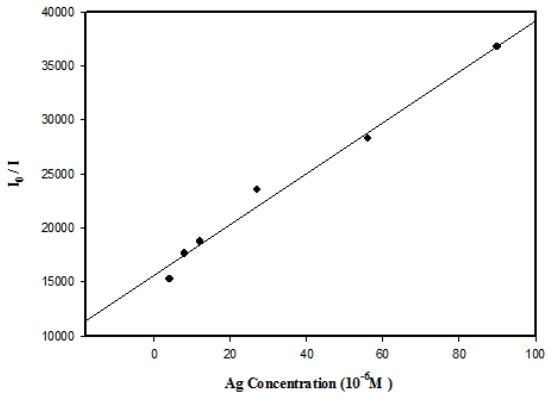
با افزودن غلظت‌های مختلف نانوذره‌ی نقره به غلظت ۱ میلی مولار کومارین، شدت طیف فلوئورسانس کاهش می‌یابد. شکل ۵ این کاهش شدت را نشان می‌دهد.



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

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

طیف جذب نانوذره‌ی نقره با طیف گسیل فلوئورسانس کومارین همپوشانی دارد. در نتیجه امکان انتقال انرژی از رنگینه‌ی کومارین برانگیخته به نانوذره‌ی فلزی وجود دارد. فرونشانی فلوئورسانس 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 فلوئورسانس 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 افزلیش شدت فلوئورسانس به دلیل تقویت فلوئورسانس توسط تشدید با پلاسمونهای سطحی نانوذرات نقره مشاهده شود.

از آنجا که منحنی اشترن ولمر خطیست، بنابراین تغییرات شدت فلوئورسانس محلول رنگدانه ی 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 می کند. بدین ترتیب فرونشانی فلوئورسانس کومارین ۴ در مجاورت نانوذره‌ی نقره مربوط 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, 3nd 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, Aflpl. Phys. Letters, 1970, 16, 405.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]