



لیزر  
نگاره  
پژوهش

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



## بررسی تغییرات بهره‌ی کوانتمی مولکول رنگ لیزری DCM با حضور نانوذرات کلوئیدی طلا

داود دانایی، سید حسن نبوی و احمد مشاعی

گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۷۵، تهران

چکیده - در این تحقیق اثر میدان نزدیک نانوذرات طلا بر روی افزایش بهره‌ی کوانتمی رنگدانه‌ی *DCM* مورد بررسی قرار گرفته است. نانوذرات طلا به علت دارا بودن قله جذب در ناحیه‌ی مرئی می‌توانند بیشترین برهمنکنش را با مولکولهای رنگ فعال در ناحیه‌ی مرئی داشته باشند. بهره‌ی کوانتمی رنگدانه‌ی *DCM* با استفاده از روش مقایسه‌ای و با مقایسه با رنگ استاندارد *CVP* با بهره‌ی کوانتمی ۰.۵۴، اندازه‌گیری و محاسبه شده است. نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان دهنده رسیدن به افزایش ۱۸ درصدی بهره‌ی کوانتمی با ایجاد شرایط بهینه غلظت نانوذرات طلا در محلول رنگ *DCM* است.

کلید واژه- بهره‌ی کوانتمی، رنگ *DCM*، نانوذرات طلا، میدان نزدیک.

## Investigating the variations of quantum efficiency of DCM laser dye in the presence of colloidal gold nanoparticles

Davood Danaei, Seyed Hassan Nabavi, Ahmad Moshaii\*

Department of physics, Tarbiat Modares University ,P.O Box14115-175 ,Tehran ,Iran

**Abstract-** In this research, we investigate the effect of near field of gold colloidal nanoparticles on the enhancement of quantum yield of DCM dye. The gold nanoparticles due to possessing the absorption peak in the visible region can have most interaction with the dye molecules which are active in the visible region. The quantum efficiency of DCM dye was measured using the comparative method with Cresyl Violet Perchlorate (CVP) as the standard with quantum efficiency of 0.54. The experimental results show that under the optimum condition of the gold nanoparticles concentration in the DCM dye solution, the enhancement of quantum efficiency can reach to 18%.

**Keywords:** Quantum efficiency, DCM dye, Gold colloidal nanoparticles, Near field, Plasmonic resonance.

## ۱- مقدمه

افزایش بهره کوانتومی رنگدانه DCM بررسی شده است. نانوذرات طلا به علت دارا بودن قله جذب در ناحیه مرئی می‌توانند بیشترین بر همکنش را با مولکولهای رنگ فعال در ناحیه مرئی داشته باشند. نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان دهنده رسیدن به افزایش ۱۸ درصدی بهره کوانتومی با ایجاد شرایط بهینه غلظت نانوذرات طلا در محلول رنگ DCM است.

## ۲- مکانیزم بر همکنش

خواص اپتیکی نانوذرات بوسیله‌ی جنس، اندازه و شکل آنها مشخص می‌شوند. برای نانوذراتی که اندازه‌ی آنها در مقایسه با طول موج تحریکی الکترومغناطیس، کوچک است ( $R < \lambda^4$ ) فقط جذب دوقطبی معادلات می‌در سطح مقطع تاریکی<sup>۵</sup> سهم دارند. نانوذرات طلا به علت دارا بودن قله جذب در ناحیه مرئی از اهمیت خاصی برای بسیاری از کاربردها برخوردار است.

رنگ‌های آلی، سیستم‌های مولکولی پیچیده و بزرگی هستند که معمولاً دارای نوارهای جذب در ناحیه فرابینف تا مرئی می‌باشند و اگر توسط نوری با طول موج مناسب برانگیخته شوند، طیف‌های فلورسانس قوی با نواری پهن تشکیل می‌دهند. بر اساس قواعد انتخاب برای گذار در تقریب دو قطبی باید برای هر گذار  $\Delta S = 0$  برقرار باشد. بنابراین مولکول پس از جذب امواج الکترومغناطیس از تراز پایه‌ی تکتایی خود به اولین حالت برانگیخته‌ی تکتایی می‌رود. پس از آن با یک فروافت بدون تابش (از مرتبه  $s^{-12}$ ) به پایین ترین حالت ارتعاشی تراز برانگیخته می‌رود و سپس با گسیل فوتون به حالت پایه خود بر می‌گردد (فلورسانس، با بازه زمانی از مرتبه  $s^{-9}$ ).

شدت تابش فلورسانس ناشی از گذار از تراز برانگیخته به تراز پایه را می‌توان بصورت زیر توصیف کرد:

$$I_{mn} = A_{mn} N_m h v_{mn} \quad (1)$$

لیزرهای رنگ به دلیل سادگی در ساخت، پهنانی وسیع طیفی و قابلیت تنظیم طول موج، کاربردهای متعددی در حوزه‌های مختلف صنعت، پزشکی و علوم پایه دارند [۱۰]. از مهم‌ترین پارامترها برای رنگ‌های بکار رفته در لیزر رنگ، بهره‌ی کوانتومی فلورسانس آن می‌باشد [۳]. یکی از روش‌هایی که جهت افزایش بهره‌ی کوانتومی لیزرهای رنگ در سالهای اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است، کنترل نشر خودبه خودی مولکول‌های رنگ با استفاده از نانوساختارها می‌باشد [۴]. در برخی از تحقیقات، افزایش ۴۵ درصدی برای نشر خودبه خودی مولکول Rh6G با نانوذرات نقره مشاهده شده است [۵].

نانوساختارهای فلزی، تولید کننده تشدید پلاسمونیک سطحی جایگزیده (LSP)<sup>۱</sup> هستند. افزایش و به دام انداختن میدان‌های الکترومغناطیس بصورت موضعی<sup>۲</sup> در نزدیکی سطح فلز اتفاق می‌افتد که می‌تواند باعث افزایش فلورسانس نشر شده توسط مولکول رنگ شود. در حقیقت، نانوذرات می‌توانند باعث تغییر در نرخ فرایندهای تابشی و غیره تابشی مولکول‌های هم جوار خود گردند [۶].

پلاسمون‌های سطحی جایگزیده که با نوسان الکترون‌های آزاد در نانوذرات فلزی همراه می‌باشد، در اشکال مختلف از جمله سطوح زبر، نانوخوشه‌ها، و انواع نانوساختارهای غیر مسطح یافت می‌شوند [۵]. در نواحی که میدان نزدیک نانوذرات شدت بیشتری دارد، پاسخ‌های خطی و غیره خطی اپتیکی مولکول‌ها و اتم‌ها به شدت افزایش می‌یابد [۵-۷]. همچنین انتقال انرژی بین مولکول‌های رنگ و نانوساختارها از طریق پدیده تشدید فورستر<sup>۳</sup> می‌تواند بصورت بیشینه درآید که تحت شرایطی خاص باعث افزایش یا کاهش فلورسانس در مولکول‌های رنگ خواهد شد [۷].

در این مقاله، اثر میدان نزدیک نانوذرات طلا بر روی

<sup>4</sup>Mie

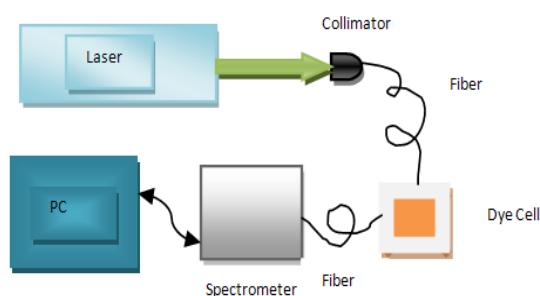
<sup>5</sup>Extinction cross section

<sup>1</sup> Localized Surface Plasmon Resonance

<sup>2</sup>Local

<sup>3</sup>Förster

کننده بیم لیزر، محفظه کوارتز با ابعاد  $5cm \times 1 \times 1cm^3$  به عنوان محل بر همکنش بیم لیزر با رنگ و نانو ذرات و اسپکتروومتر با دقت  $1nm$  استفاده شده است. از رنگ CVP با بهره‌ی کوانتموی ثابت ۰.۵۴ به عنوان رنگ DCM استاندارد برای محاسبه بهره‌ی کوانتموی رنگ CVP استفاده شد [۱۱]. همچنین غلظت رنگ DCM و CVP ۱۰ میکرومولار می‌باشد. رنگ‌های DCM و CVP براساس مرجع [۱۲] و نانوذرات طلا به قطر  $10nm$ ، براساس مرجع [۱۳] ساخته شده اند.



شکل ۱: چیدمان آزمایشگاهی اندازه گیری شدت فلورسانس

برای محاسبه بهره‌ی کوانتموی دو شیوه مقایسه ای و مستقیم وجود دارد که هر کدام به نوبه‌ی خود دارای مزایا و معایبی هستند [۱۱]. استفاده از شیوه‌ی مستقیم نیازمند ادوات اپتیکی دقیق بوده، حال آنکه شیوه‌ی مقایسه ای که به وسیله‌ی پارک و روس در سال ۱۹۶۰ مطرح شد، آسان‌تر است [۱۱]. در این شیوه بهره‌ی رنگ نمونه با استفاده از یک رنگ استاندارد از رابطه زیر بدست می‌آید

$$\frac{QY_{sample}}{QY_{st}} = \frac{f_{st}(\lambda_{ex})}{f_{sample}(\lambda_{ex})} \frac{\int_{\lambda_{em}} F_{sample}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{em}} F_{st}(\lambda) d\lambda} \left( \frac{\eta_{sample}}{\eta_{st}} \right)^2 \quad (3)$$

که در آن  $f(\lambda) = 1 - 10^{-A(\lambda)}$  و  $A(\lambda)$  میزان جذب و تابع جذب می‌باشد که برای هر کدام از رنگ‌های نمونه واستاندارد، در طول موج تحریکی (۵۳۲ نانومتر)، حساب می‌شوند.  $QY_{st}$  و  $QY_{sample}$  به ترتیب بهره‌ی کوانتموی رنگ نمونه و استاندارد و  $\eta_{st}$  و  $\eta_{sample}$  به ترتیب ضرایب شکست رنگ نمونه و استاندارد می‌باشند [۱۱].

$$\int_{\lambda_{em}} F_{st}(\lambda) d\lambda \quad \text{و} \quad \int_{\lambda_{em}} F_{sample}(\lambda) d\lambda$$

در این رابطه  $I_{mn}$  شدت گذار از تراز برانگیخته  $m$  به تراز  $N_m, n$  احتمال گذار خودبخودی از  $m$  به  $n$  در  $hv_{mn}$  انرژی فوتون گسیل شده در اثر گذار از  $m$  به  $n$  (انرژی فوتون ناشی از فلورسانس) است [۸]. یکی از راه‌ها برای افزایش فلورسانس، زیاد کردن جمعیت مولکول‌ها در تراز  $m$  (تراز برانگیخته‌ی تکتایی) می‌باشد و با توجه به اینکه،  $I_p, N_m \propto I_p$  شدت انرژی پمپ می‌باشد، بنابراین باید شدت پمپ را افزایش داد تا فرآیند فلورسانس افزایش یابد. این کار را می‌توان با استفاده از نانوذرات و شدت میدان چند برابر آنها در ناحیه میدان نزدیک نانوذرات طلا انجام داد. انتظار می‌رود که در شرایط بهینه این فرآیند منجر به افزایش فلورسانس مولکول‌های رنگ گردد. نتایج آزمایشگاهی ما در این تحقیق نیز درستی این مطلب را تایید می‌کند.

### ۳- بهره‌ی کوانتموی فلورسانس

بهره‌ی کوانتموی فلورسانس، نسبت فوتون‌های تابش شده به کل فوتون‌های جذب شده مولکول رنگ می‌باشد که به صورت نسبت نرخ تمامی گذارهای تابشی به مجموع نرخ گذارهای تابشی و غیره تابشی بیان می‌شود [۹]

$$QY = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nonrad}} \quad (2)$$

که در آن  $\Gamma_{rad}$ ، نرخ گذارهای تابشی و  $\Gamma_{nonrad}$ ، نرخ گذارهای غیره تابشی مولکول رنگ می‌باشند. همان‌طور که قبلاً نیز ذکر شد نانوذرات می‌توانند باعت تغییر در طول عمر فلورسانس و بهره‌ی کوانتموی مولکول رنگ شوند [۱۱]. از آنجایی که طول عمر تراز با عکس مجموع نرخ گذارهای تابشی و غیره تابشی برابر است، لذا تغییر در نرخ واهلشهای تابشی و غیر تابشی مولکول، طول عمر آن تراز را تغییر می‌دهد.

### ۴- شیوه آزمایش

شکل (۱) چیدمان آزمایش مربوط به بررسی اثر نانوذرات طلا بر روی بهره‌ی کوانتموی رنگ DCM را نشان می‌دهد در این چیدمان از یک لیزر ND:YAG (هارمونیک دوم) با طول موج ۵۳۲ نانومتر و فرکانس تکرار  $10kHz$  و پهنه‌ای پالس  $10ns$  به عنوان عامل تحریک مولکول‌ها، جمع

## ۶-جمع بندی

در این تحقیق به بررسی تاثیر میدان نزدیک نانوذرات طلا بر روی افزایش بهره‌ی کوانتموی رنگدانه DCM پرداخته شده است. نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان دهنده افزایش ۱۸ درصدی بهره کوانتموی با ایجاد شرایط بهینه غلظت نانوذرات طلا در محلول رنگ DCM است.

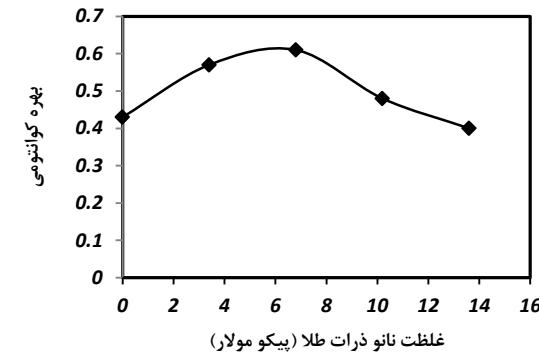
## مراجع

- [1] S. Svanberg, *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications*, Springer, 2004.
- [2] F. J. Duarte, *High-power dye lasers*. Springer, 1991.
- [3] F. J. Duarte, *Solid-state multiple-prism grating dye-laser oscillators*, Applied optics, vol. 33, pp. 3857–3860, 1994.
- [4] K. Sergei, H. Ulf, L. Rogobete, and V. Sandoghdar, *On-command enhancement of single molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nano-antenna*, Phys.Rev.Lett, pp. 20–24, 2005.
- [5] M. A. Noginov, G. Zhu, M. Bahoura, C. E. Small, C. Davison, J. Adegoke, V. P. Drachev, P. Nyga, and V. M. Shalaev, *Enhancement of spontaneous and stimulated emission of a rhodamine 6G dye by an Ag aggregate*, Physical review B, vol. 74, p. 184203, 2006.
- [6] C. D. Geddes, *Metal-enhanced fluorescence*. Wiley, 2010.
- [7] E. Dulkeith, A. C. Morteani, T. Niedereichholz, T. A. Klar, J. Feldmann, S. A. Levi, F. Van Veggel, D. N. Reinhardt, M. Möller, and D. I. Gittins, *Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles: radiative and nonradiative effects*, Physical review letters, vol. 89, p. 203002, 2002.
- [8] S. H. Nabavi and A. Koohian, *Measurement of Relative Metastable Level Population of Gd Atoms in Hollow Cathode Lamp with LIF Method*, Joururnal of Modern Physics, p. 85, 2010.
- [9] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, 2009.
- [10] J.-W. Liaw, J.-H. Chen, C.-S. Chen, and M.-K. Kuo, *Purcell effect of nanoshell dimer on single molecule's fluorescence*, Optics Express, vol. 17, p. 13532, 2009.
- [11] K. Rurack and M. Spieles, *Fluorescence quantum yields of a series of red and near-infrared dyes emitting at 600-1000 nm*, Analytical chemistry, vol. 83, pp. 1232–42, 2011.
- [12] K. Ghanbari, H. Aghajani, M. Golbabaei, E. N. Khah, S. H. Nabavi, and A. Koohian, *Column Chromatography: A Facile and Inexpensive Procedure to Purify the Red Dopant DCJ Applied for OLEDs*, Advances in Materials Physics and Chemistry, vol. 1, p. 10, 2011.
- [13] S. Link and M. A. El-Sayed, *Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles*, The Journal of Physical Chemistry B, vol. 103, pp. 4212–4217, 1999.

فلورسانس رنگ نمونه و رنگ استاندارد در بازه های نشر مولکول می باشند. بدست آوردن بهره‌ی کوانتموی به شیوه مقایسه ای، حدوداً با درصد ۱۰ خطأ همراه است [۲].

## ۵-نتایج

در شکل (۲)، تغییرات بهره‌ی کوانتموی رنگدانه DCM که بوسیله روش مقایسه ای اندازه گیری شده است را بر حسب تغییرات غلظت نانوذرات کلوئیدی طلا نشان می دهد. مشاهده می شود، که با افزایش غلظت نانوذرات، بهره‌ی کوانتموی ابتدا یک فرایند صعودی را طی کرده و به اندازه بیشینه ۱۸ درصد می رسد. با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات بهره کوانتمی کاهش یافته بطوریکه در غلظت های حدود ۱۴ پیکو مولار حتی از مقدار اولیه اش (بدون افزودن نانوذرات طلا) نیز کمتر می شود.



شکل ۲-تغییرات بهره‌ی کوانتموی مولکول DCM نسبت به غلظت نانوذرات کلوئیدی طلا به قطر ۱۰ نانومتر.

افزایش بهره کوانتموی در غلظت های کم نانوذرات طلا را می توان به اثر میدان نزدیک نانوذرات ارتباط داد که منجر به افزایش شدت پمپ موثر برای تحریک بیشتر جمعیت مولکول ها در تراز برانگیخته می شود. با افزایش غلظت نانوذرات، به تدریج بهره کوانتموی رنگ کاهش می یابد، زیرا در این حالت انتقال انرژی از مولکول به نانوذره نیز سهم عمده ای در رابطه (۲) پیدا می کند و در نتیجه اصطلاحاً فلورسانس خاموش<sup>۶</sup> می شود. هم چنین با افزایش غلظت نانوذرات اتفاق اهمی در محیط بیشتر شده، که این امر باعث بالارفتن نرخ گذار های غیره تابشی می شود و در نتیجه باز هم بهره کوانتموی کمتر می گردد.

<sup>6</sup>Fluorescence quenching