

# Поляризационные и спектральные характеристики двухфотонной люминесценции раствора золотых наночастиц при перестройке длины волны возбуждающего излучения

© Д.А. Яшунин<sup>†¶</sup>, А.И. Корытин<sup>+</sup>, А.Н. Степанов<sup>+\*</sup>

<sup>+</sup> Институт прикладной физики Российской академии наук,  
603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>\*</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 22 апреля 2015 г. Принята к печати 12 мая 2015 г.)

Экспериментально исследована генерация двухфотонной люминесценции коллоидным раствором сферических золотых наночастиц при перестройке длины волны возбуждающего излучения. Измеренные поляризационные и спектральные характеристики сигнала двухфотонной люминесценции показывают, что наблюдаемый нелинейно-оптический отклик определяется присутствующими в растворе димерами, составляющими несколько процентов от общей концентрации наночастиц.

## 1. Введение

Металлические наночастицы представляют большой интерес в современных приложениях нанотехнологий благодаря уникальным линейным и нелинейным оптическим свойствам. Эти свойства определяются коллективными колебаниями электронов в зоне проводимости — резонансами локализованных поверхностных плазмонов, которыми можно управлять с помощью размера, формы наночастиц и расстояния между ними [1].

Нелинейно-оптические отклики, в частности двухфотонная люминесценция, очень чувствительны к эффектам локального усиления поля и резонансам поверхностных плазмонов, и поэтому успешно используются для диагностики металлических наноструктур. Так, методами многофотонной микроскопии исследовались спектры люминесценции и ближние поля отдельных металлических наночастиц [2–6] и их кластеров [7,8] на поверхностях. Исследования золотых и серебряных димеров на поверхности показывают, что нелинейный отклик димеров на несколько порядков превосходит отклик отдельных сферических наночастиц (мономеров) [8,9]. При исследовании коллоидных растворов металлических наночастиц было показано, что отклик двухфотонной люминесценции зависит от размера, материала, агрегации частиц и типа растворителя [10–12]. При фиксированной длине волны возбуждающего излучения ( $\sim 800$  нм) было установлено, что образование кластеров металлических наночастиц значительно усиливает сигнал двухфотонной люминесценции в растворах [10,11]. В биологических средах наночастицы легко агрегируют вследствие высокой чувствительности процесса агрегации наночастиц к небольшим концентрациям различных молекул и ионов [10]. Поэтому усиление нелинейно-оптического отклика кластерами частиц имеет большое значение в приложениях биологии, связанных с использованием

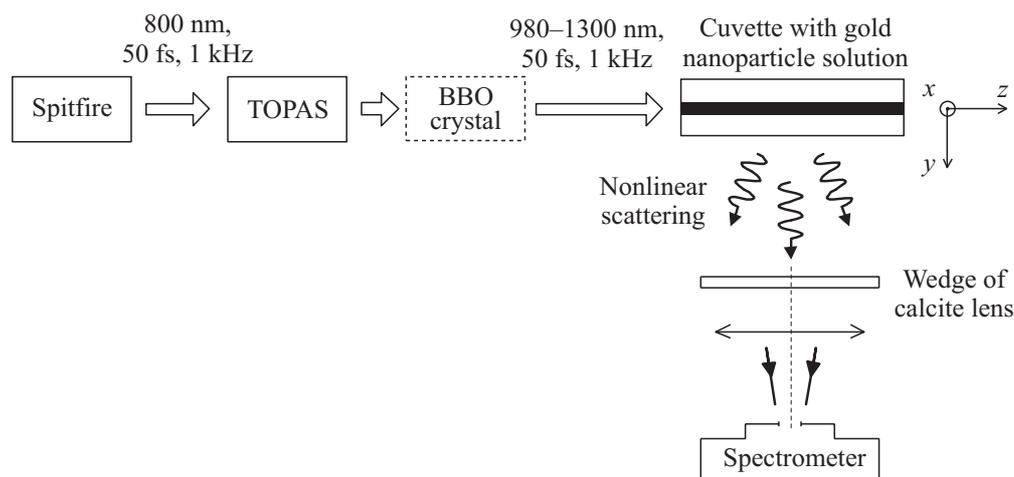
металлических наночастиц в качестве маркеров для многофотонной визуализации.

Настоящая работа посвящена исследованию генерации двухфотонной люминесценции коллоидным раствором золотых наночастиц сферической формы при перестройке длины волны возбуждающего излучения в широком диапазоне. В работе приведены результаты экспериментальных измерений спектральных и поляризационных свойств отклика двухфотонной люминесценции раствора наночастиц. Анализ полученных экспериментальных результатов позволил нам показать, что присутствующая в растворе незначительная примесь димеров на уровне нескольких процентов определяет наблюдаемый нелинейно-оптический сигнал.

## 2. Описание эксперимента

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. В качестве источника перестраиваемого оптического излучения в экспериментах использовалась фемтосекундная лазерная система на Ti:sapphire (Spitfire производства Spectra Physics Lasers Inc.), оснащенная параметрическим усилителем TOPAS (производства Light Conversion Ltd). Система генерировала лазерные импульсы с длительностью  $\sim 50$  фс, частотой повторения 1 кГц, перестраиваемые в диапазонах длин волн от 1150 до 1300 нм для сигнальной волны параметрического усилителя и от 980 до 1090 нм для второй гармоники холостой волны, для получения которой использовался нелинейный кристалл ВВО ( $\beta$ -борат бария). Энергия лазерных импульсов при перестройке длины волны регулировалась с помощью нейтральных оптических фильтров для поддержания в кювете с золотыми наночастицами пиковой интенсивности, равной  $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>. Коллимированный лазерный пучок (диаметр пучка 1 мм) направлялся в кювету, изготовленную из плавленного кварца марки КУ и содержащую раствор золотых наночастиц.

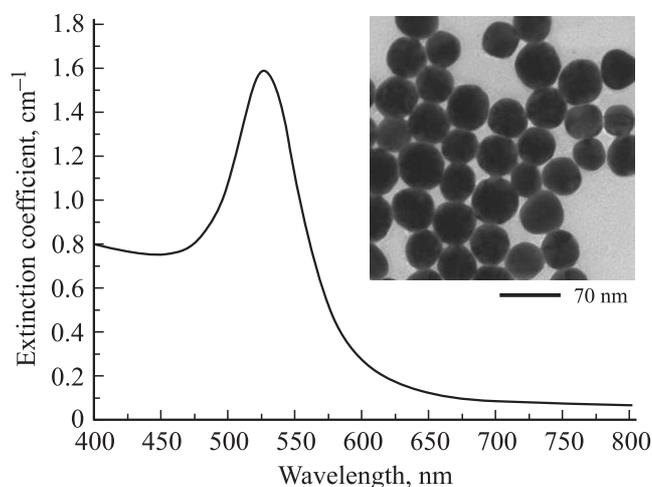
<sup>¶</sup> E-mail: yashuninda@yandex.ru



**Рис. 1.** Схема эксперимента по исследованию двухфотонной люминесценции коллоидного раствора золотых наночастиц сферической формы при перестройке длины волны возбуждающего фемтосекундного излучения в диапазоне 980–1300 нм.

В качестве образца для исследований использовался водный раствор сферических золотых наночастиц (50 нм PVP NanoХаст™ Gold, фирма nanoComposix) с диаметром наночастиц  $(50 \pm 7)$  нм, с полимерным покрытием из поливинилпирролидона (polyvinylpyrrolidone — PVP) для предотвращения от слипания, концентрация частиц в растворе —  $4.4 \cdot 10^{10}$  мл<sup>-1</sup>. Измеренный спектр экстинкции наночастиц, изображенный на рис. 2, имеет максимум на длине волны 528 нм, что хорошо согласуется с известными данными для частиц диаметром 50 нм [13].

В эксперименте лазерное излучение распространялось вдоль оси  $z$ , использовалось излучение с вертикальной (в направлении оси  $x$ ) и горизонтальной (ось  $y$ ) ориентацией электрического поля. Регистрация излучения из кюветы с наночастицами производилась в направлении, перпендикулярном к направлению распространения возбуждающего лазерного излучения (вдоль оси  $y$  на

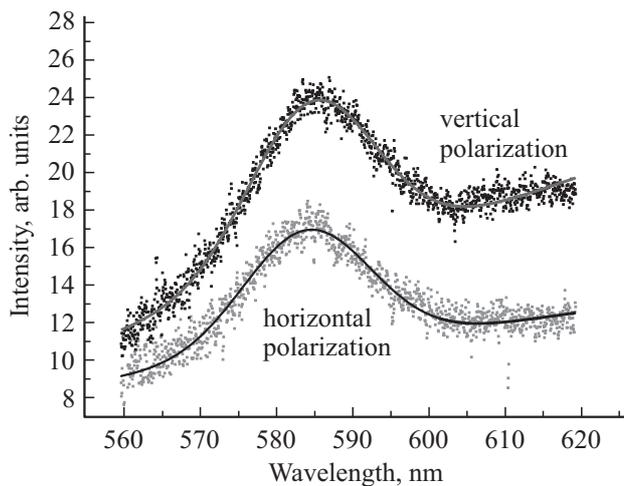


**Рис. 2.** Спектр экстинкции раствора золотых наночастиц. На вставке — изображение золотых наночастиц в просвечивающем электронном микроскопе (с сайта производителя [14]).

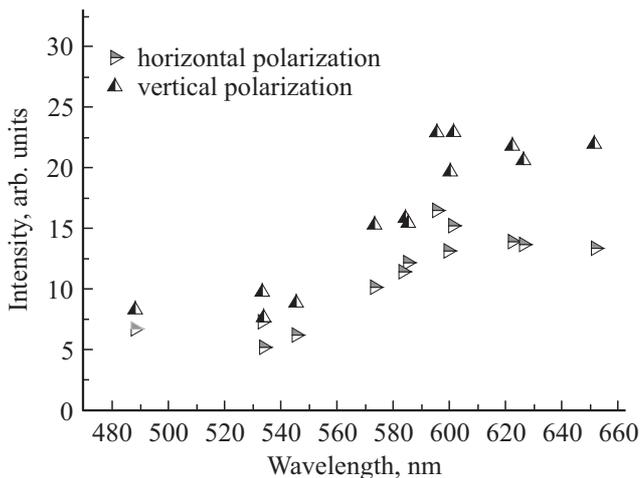
рис. 1), с помощью спектрометра. Спектрометр состоял из монохроматора SpectraPro-2300i (производства Acton Research Corp.) и охлаждаемой CCD-камеры с обратной подсветкой Spec-10:400BR (производства Princeton Instruments). Оптическая система регистрации излучения из кюветы с наночастицами состояла из однолинзовой системы переноса изображения кюветы на плоскость входной щели монохроматора, поляризационного делителя и оптических фильтров. Линза с фокусным расстоянием 5 см и апертурой 2.5 см собирала излучение в телесном угле  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  ср. Поляризационный делитель (клин из исландского шпата) позволял пространственно разделять (по вертикали) и одновременно регистрировать на экране CCD-камеры на выходе спектрометра горизонтальную (вдоль оси  $z$  на рис. 1) и вертикальную (вдоль оси  $x$ ) составляющие поляризации излучения из кюветы с наночастицами. Оптические фильтры, установленные перед щелью спектрометра, блокировали рассеянное возбуждающее лазерное излучение и его третью гармонику. Время накопления сигнала при измерениях спектра излучения из кюветы с наночастицами было равно 30–40 мин. Верхняя граница рабочего диапазона перестройки длины волны накачки составляла 1300 нм и определялась поглощением воды, связанным с обертовыми колебаниями связи О–Н при больших длинах волн [15].

### 3. Результаты эксперимента

Характерный вид вертикальной и горизонтальной компонент спектров нелинейно-оптического отклика коллоидного раствора золотых наночастиц при вертикальной поляризации возбуждающего лазерного излучения с длиной волны  $\lambda = 1170$  нм представлен на рис. 3. При построении спектральной интенсивности учитывались поглощение возбуждающего излучения и нелинейно-оптического отклика в кювете с раствором, спектраль-



**Рис. 3.** Характерный спектр излучения раствора золотых наночастиц. Длина волны возбуждающего лазерного излучения 1170 нм. Сплошные линии — аппроксимация экспериментальных данных гауссовой функцией, наложенной на линейно возрастающую функцию длины волны.



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности двухфотонной люминесценции раствора золотых наночастиц от длины волны.

ные характеристики используемых фильтров, спектральная и поляризационная чувствительность спектрометра. Нелинейно-оптический сигнал отсутствовал в случае, когда в кювету наливалась дистиллированная вода без наночастиц. Из рис. 3 видно, что наблюдаемый сигнал содержит пик на удвоенной частоте возбуждающего излучения ( $\lambda \approx 585$  нм), расположенный на пьедестале из широкополосного излучения. Пик на удвоенной частоте ассоциируется с генерацией второй гармоники из раствора наночастиц, а широкополосное излучение — с двухфотонной люминесценцией наночастиц [16]. Отметим, что нелинейно-оптический сигнал с вертикальной поляризацией оказался больше сигнала с горизонтальной поляризацией.

Мы аппроксимировали экспериментальные спектры суммой функции Гаусса, моделирующей сигнал второй гармоники, и линейной функции длины волны, отвечающей за двухфотонную люминесценцию (рис. 3). Такой метод хорошо работает, поскольку вторая гармоника и люминесценция не когерентны друг с другом [17]. На рис. 4 представлены зависимости интенсивности двухфотонной люминесценции (высота пьедестала на удвоенной частоте накачки) от длины волны при возбуждении вертикально поляризованным излучением для вертикальной и горизонтальной компонент сигнала люминесценции. Эта зависимость показывает, что с ростом длины волны возбуждающего излучения интенсивность двухфотонной люминесценции возрастает. В наблюдаемом сигнале компонента с вертикальной поляризацией преобладает.

При горизонтальной поляризации возбуждающего излучения вертикальная и горизонтальная составляющие спектра генерируемой раствором наночастиц двухфотонной люминесценции совпадают — люминесценция становится не поляризованной.

Результаты исследования характеристик второй гармоники раствора золотых наночастиц в зависимости от длины волны будут опубликованы в отдельной работе.

#### 4. Обсуждение результатов

Многочисленные исследования люминесценции металлических наночастиц показывают, что наблюдаемые спектры люминесценции коррелируют со спектрами экстинкции [2,8,18]. Такое сходство свидетельствует о значительном влиянии плазмонных колебаний на процессы фотолюминесценции. В настоящее время рассматриваются два механизма излучения, объясняющие корреляцию спектров люминесценции и экстинкции: излучение плазмонов и излучение, модулированное плазмонами. Модель излучения плазмонов предполагает, что источником фотолюминесценции является излучательная релаксация плазмонных колебаний, которые возбуждаются при межзонной электронно-дырочной рекомбинации [18]. Модель модулированного плазмонами излучения утверждает, что фотолюминесценция определяется излучательной межзонной электронно-дырочной рекомбинацией, которая усиливается локальными полями, связанными с плазмонными колебаниями [19,20]. Обе модели хорошо описывают спектральные характеристики люминесценции металлических наночастиц. Однако поляризационные характеристики, в частности наблюдаемую поляризованную люминесценцию вытянутых металлических наночастиц, объясняет только модель плазмонного излучения [4,21].

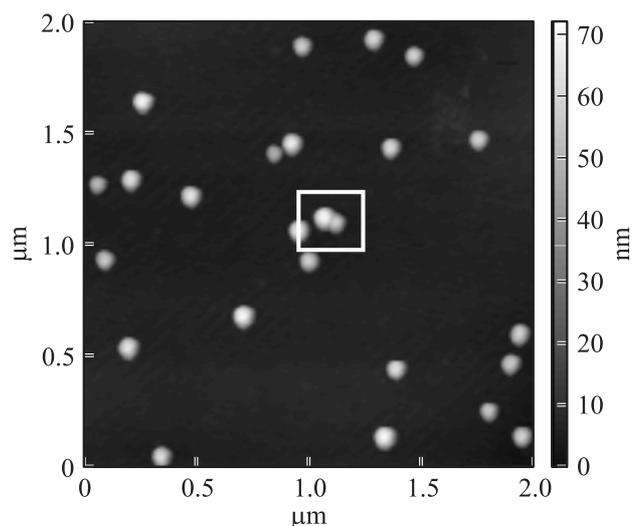
Согласно и той и другой моделям, сигнал двухфотонной люминесценции раствора золотых сферических наночастиц должен иметь максимум в области плазмонного резонанса на 530 нм и быть неполяризованным, так как у сферических наночастиц отсутствует выделенное

направление плазмонных колебаний и излучение при электронно-дырочной рекомбинации не поляризовано. Однако наши экспериментальные данные по зависимости сигнала двухфотонной люминесценции от длины волны (рис. 4) не показывают ожидаемого резонансного усиления в области 530 нм; кроме того, мы наблюдаем поляризационную зависимость сигнала люминесценции, а именно преобладание компоненты с вертикальной поляризацией. Таким образом, можно заключить, что отмеченные выше модели люминесценции сферических наночастиц не объясняют наблюдаемые в наших экспериментах закономерности.

Поэтому мы обратились к поиску альтернативных объяснений. Обратим внимание на то, что в коллоидных растворах кроме отдельных наночастиц, как правило, присутствуют кластеры из агрегированных частиц. Незначительную добавку таких кластеров достаточно сложно контролировать с помощью обычных оптических методов, которые основаны на измерении линейных оптических свойств растворов, например, спектра экстинкции (рис. 2). Однако исследования показывают, что, например, димеры, состоящие из двух золотых наночастиц, гораздо более эффективно генерируют двухфотонную люминесценцию по сравнению с отдельными наночастицами [8]. Величина усиления сигнала достигает нескольких порядков. Это связывается с большим усилением поля в зазоре между двумя наночастицами, а также воздействием плазмонов, приводящим к дополнительному усилению поля и увеличению квантовой эффективности излучения. Благодаря эффективной генерации двухфотонной люминесценции димеры могут сильно влиять на нелинейно-оптический отклик раствора даже при небольших своих концентрациях. Спектральные характеристики люминесценции димера определяются его плазмонными резонансами, которые в зависимости от размера частиц и расстояния между ними могут быть перестроены во всем видимом диапазоне длин волн [22].

Выявление наличия кластеров в исследуемом нами растворе наночастиц было проведено на специально приготовленных образцах с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Образцы готовились путем равномерного осаждения наночастиц на специально подготовленное покровное стекло. Перед нанесением наночастиц покровное стекло аминировалось для функционализации его поверхности группами  $\text{NH}_3^+$  [23]. Затем на покровное стекло наносился раствор наночастиц, который через 30 мин сдувался сжатым воздухом. Поверхность наночастиц, покрытая PVP, заряжена отрицательно, поэтому наночастицы эффективно захватываются положительно заряженной поверхностью образца и равномерно распределяются на ней. Затем образцы сканировались в полуконтактном режиме атомно-силовым микроскопом. Для сканирования использовались кремниевые иглы с радиусом закругления 10 нм (фирма НТ-МДТ, модель NSG01).

На рис. 5 изображена характерная топография покровного стекла с золотыми наночастицами, измеренная с



**Рис. 5.** Топография поверхности покровного стекла с золотыми наночастицами, полученная с помощью сканирования в АСМ. Отмечено положение димера.

помощью АСМ. Как видно, на поверхности наблюдаются преимущественно отдельные наночастицы сферической формы и незначительное количество димеров. Примесь димеров составила несколько процентов от общего числа наночастиц.

Оценки показывают, что нескольких процентов примеси димеров достаточно, чтобы нелинейно-оптический отклик от димеров доминировал над сигналом, вызываемым отдельными наночастицами.

Резонанс поверхностных плазмонов димеров сдвинут в красную область видимого спектра (например, для димера, состоящего из двух золотых частиц диаметром 90 нм, находящихся на расстоянии  $\sim 1$  нм друг от друга, плазмонный резонанс наблюдается на 670 нм [8]), что может быть использовано для объяснения наблюдаемой в нашем эксперименте зависимости сигнала двухфотонной люминесценции от длины волны (рис. 4) и отсутствия резонанса на длине волны 530 нм. Согласно плазмонному механизму излучения, диаграмма направленности и поляризационные характеристики люминесценции димеров такие же, как у диполя, ориентированного вдоль оси димера [4,21]. Это связано с тем, что димеры имеют сильно выраженный продольный плазмонный резонанс.

Поляризационные зависимости сигнала люминесценции, наблюдаемые в эксперименте, также могут быть объяснены с помощью димеров. Действительно, при вертикальной поляризации накачки наиболее эффективно возбуждаются димеры, ориентированные вдоль направления вектора электрического поля. Сигнал двухфотонной люминесценции таких димеров, принимаемый под прямым углом к направлению распространения накачки (рис. 1), в основном вертикально поляризован. При горизонтальной поляризации падающего излучения в силу осевой симметрии задачи рассеяния сигнал

двухфотонной люминесценции не поляризован, что и наблюдается в эксперименте.

## 5. Заключение

Экспериментально исследована двухфотонная люминесценция раствора сферических золотых наночастиц при перестройке длины волны возбуждающего излучения в диапазоне 980–1300 нм. Анализ полученных в эксперименте спектральных и поляризационных характеристик двухфотонной люминесценции позволяет сделать вывод о том, что источником наблюдаемого нелинейно-оптического сигнала являются димеры, состоящие из золотых наночастиц, концентрация которых составляла несколько процентов от концентрации наночастиц в растворе. Представленные в этой работе результаты могут быть полезными в области диагностики растворов металлических наночастиц на предмет наличия кластеров, а также для исследования нелинейных откликов сложных плазмонных структур, образованных несколькими металлическими нанообъектами.

Авторы благодарны Е.Ю. Ладиной и В.Н. Бурениной за помощь в приготовлении аминированных поверхностей покровных стекол для нанесения наночастиц.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 13-02-00881 и 14-02-31885, а также Министерства образования и науки РФ (контракт № 14.Z50.31.0007).

## Список литературы

- [1] J. Zhang, L. Zhang. *Adv. Opt. Photon.*, **4**, 157 (2012).
- [2] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, G.P. Wiederrecht. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 267405 (2005).
- [3] R.A. Farrer, F.L. Butterfield, V.W. Chen, J.T. Fourkas. *Nano Lett.*, **5**, 1139 (2005).
- [4] K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13214 (2005).
- [5] D.A. Yashunin, N.V. Ilin, A.N. Stepanov, A.I. Smirnov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 305102 (2014).
- [6] A.I. Smirnov, A.N. Stepanov, D.A. Yashunin. *13th Int. Conf. Transparent Optical Networks (ICTON)* (Stockholm, 2011) p. 1.
- [7] T. Jägeler-Hoheisel, J. Cordeiro, O. Lecarme, A. Cuche, C. Girard, E. Dujardin, D. Peyrade, A. Arbouet. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 23126 (2013).
- [8] Z. Guan, N. Gao, X.-F. Jiang, P. Yuan, F. Han, Q.-H. Xu. *J. Amer. Chem. Soc.*, **135**, 7272 (2013).
- [9] M. Danckwerts, L. Novotny. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 026104 (2007).
- [10] C. Jiang, T. Zhao, P. Yuan, N. Gao, Y. Pan, Z. Guan, N. Zhou, Q.-H. Xu. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **5**, 4972 (2013).
- [11] F. Han, Z. Guan, T.S. Tan, Q.-H. Xu. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **4**, 4746 (2012).
- [12] T. Zhao, X.-F. Jiang, N. Gao, S. Li, N. Zhou, R. Ma, Q.-H. Xu. *J. Phys. Chem. B*, **117**, 15576 (2013).
- [13] W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig. *Analyt. Chem.*, **79**, 4215 (2007).
- [14] <http://nanocomposix.com/collections/gold-spheres/products/50-nm-gold-nanospheres>
- [15] Г.В. Юхневич, Л. Грибов. *Инфракрасная спектроскопия воды* (М., Наука, 1973).
- [16] I. Russier-Antoine, C. Jonin, J. Nappa, E. Bénichou, P.-F. Brevet. *J. Chem. Phys.*, **120**, 10748 (2004).
- [17] Y. El Harfouch, E. Benichou, F. Bertorelle, I. Russier-Antoine, C. Jonin, N. Lascoux, P.-F. Brevet. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 609 (2014).
- [18] E. Dulkeith, T. Niedereichholz, T.A. Klar, J. Feldmann, G. von Plessen, D.I. Gittins, K.S. Mayya, F. Caruso. *Phys. Rev. B*, **70**, 205424 (2004).
- [19] O.P. Varnavski, M.B. Mohamed, M.A. El-Sayed, T. Goodson. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3101 (2003).
- [20] G.T. Boyd, Z.H. Yu, Y.R. Shen. *Phys. Rev. B*, **33**, 7923 (1986).
- [21] A. Tcherniak, S. Dominguez-Medina, W.-S. Chang, P. Swanglap, L.S. Slaughter, C.F. Landes, S. Link. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 15938 (2011).
- [22] I. Romero, J. Aizpurua, G.W. Bryant, F.J. Garcia De Abajo. *Opt. Express*, **14**, 9988 (2006).
- [23] N.R. Glass, R. Tjeung, P. Chan, L.Y. Yeo, J.R. Friend. *Biomicrofluidics*, **5**, 036501 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

## Polarization and spectral characteristics of two-photon luminescence from colloidal gold nanoparticles excited by tunable laser radiation

D.A. Yashunin<sup>+</sup>, A.I. Korytin<sup>+</sup>, A.N. Stepanov<sup>++</sup>

<sup>+</sup> Institute of Applied Physics,  
Russian Academy of Sciences,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia  
<sup>\*</sup> Radiophysics Department,  
University of Nizhny Novgorod,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** We have experimentally studied two-photon luminescence from the colloidal solution of spherical gold nanoparticles by tuning the wavelength of the exciting radiation. The measured polarization and spectral characteristics of the two-photon luminescence signal indicate that the observed nonlinear optical response is determined by the dimers present in the solution with a concentration of a few percent of total nanoparticle number.