

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук»
Институт спектроскопии Российской академии наук
Московский педагогический государственный университет

при поддержке

Министерства науки и высшего образования РФ
Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-20080)



ХІІІ МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧТЕНИЯ ПО КВАНТОВОЙ ОПТИКЕ (IWQO – 2019)

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ
ЭЛЕКТРОННОЕ ИЗДАНИЕ**

г. Владимир
9 – 14 сентября 2019 г.

УДК 535.3
ББК 22.343

XIII международные чтения по квантовой оптике (IWQO – 2019): Сборник тезисов. г. Владимир, 9– 14 сентября 2019 г. [Электронное издание]. – Москва: Тровант, 2019. – 429 с.: ил.

ISBN 978-5-89513-451-1

В сборнике представлены материалы XIII международных чтений по квантовой оптике (IWQO – 2019). Чтения были организованы Владимирским государственным университетом им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Казанским физико-техническим институтом им. Е.К. Завойского ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук» и Институтом спектроскопии Российской академии наук при организационной поддержке Московского педагогического государственного университета (MSPU EPS Young Minds section), и проходили в период с 9 по 14 сентября 2019 в г. Владимир.

IWQO-2019 продолжают серию конференций по актуальным проблемам квантовой оптики и информатики, которые проводятся в РФ при участии представителей зарубежных научно-исследовательских коллективов. Тематические секции конференции охватывают ключевые направления научных и научно-практических исследований в области квантовой оптики и смежных дисциплин. Наряду с фундаментальными задачами квантовой, когерентной и нелинейной оптики, оптической спектроскопии, теории взаимодействия излучения с веществом, на конференции обсуждаются прикладные инновационные и технологические разработки в области квантовой информатики, атомной оптики, нанооптики, плазмоники и фотоники.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и специалистов, работающих в области квантовой оптики и смежных дисциплин, а также студентов и аспирантов, желающих получить представление о последних научных достижениях в данной области естествознания.

Постоянный web-адрес международных чтений по квантовой оптике:
<http://iwqo.su/>.

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатель: Самарцев В.В. – д.ф.-м.н., проф., зав. лаб. КФТИ КазНЦ РАН

Сопредседатель: Аракелян С.М. – д.ф.-м.н., проф., зав. каф. ФиПМ ВлГУ

Заместитель председателя: Калачев А.А. – д.ф.-м.н., проф. РАН, рук. КФТИ КазНЦ РАН

Заместитель председателя: Наумов А.В. – д.ф.-м.н., проф. РАН, зав. отд. ИСАН, зав. каф. МПГУ

Ученый секретарь: Каримуллин К.Р. – к.ф.-м.н., с.н.с. ИСАН, зав. лаб. МПГУ

Балыкин В.И.	ИСАН, Москва, Троицк
Виноградов Е.А.	ИСАН, Москва, Троицк
Витухновский А.Г.	ФИАН, МФТИ, Москва
Гольцман Г.Н.	МПГУ, Москва
Задков В.Н.	ИСАН, ВШЭ, Москва
Килин С.Я.	ИФ НАНБ, Минск (Беларусь)
Климов В.В.	ФИАН, Москва
Козлов С.А.	СПбНИУ ИТМО, Санкт-Петербург
Kocharovskaya O.	University of Texas (USA)
Kröll S.	University of Lund (Sweden)
Кулик С.П.	МГУ, Москва
Lvovsky A.	University of Oxford (UK)
Макаров В.А.	МГУ Москва
Масалов А.В.	ФИАН, Москва
Моисеев С.А.	ККЦ КНИТУ-КАИ, Казань
Осадько И.С.	ИСАН, Москва, Троицк
Попова М.Н.	ИСАН, Москва, Троицк
Rebane A.	Montana University (USA)
Рубцова Н.Н.	ИФП СО РАН, Новосибирск
Федоров М.В.	ИОФАН, Москва
Феофилов С.П.	ФТИ РАН, Санкт-Петербург
Chekhova M.V.	MPI Science of Light (Germany)
Чиркин А.С.	МГУ, Москва
Юкалов В.И.	ОИЯИ, Дубна

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатель: Саралидзе А.М. – к.э.н., доц., ректор ВлГУ

Сопредседатель: Федин А.В. – д.т.н., проф., проректор ВлГУ

Сопредседатель: Аракелян С.М. – д.ф.-м.н., проф., зав. каф. ФиПМ ВлГУ

Заместитель председателя: Прохоров А.В. – к.ф.-м.н., доц. каф. ФиПМ ВлГУ

Заместитель председателя: Наумов А.В. – д.ф.-м.н., проф. РАН, зав. отд. ИСАН, зав. каф. МПГУ

Секретарь: Губин М.Ю. – к.ф.-м.н., дир. РЛЦ ВлГУ

Аржанов А.И. (МПГУ, ИСАН)	Маймистов А.И. (МИФИ)	Сазонов С.В. (НИЦ КИ)
Гладуш М.Г. (ИСАН, МПГУ)	Митрофанова Т.Г. (КФТИ КНЦ РАН)	Салахов М.Х. (АН РТ)
Горохов А.В. (СамНИУ)	Никифоров В.Г. (КФТИ КНЦ РАН)	Салихов К.М. (КФТИ КНЦ РАН)
Котова С.П. (СФ ФИАН)	Попов И.И. (ПГТУ)	Харинцев С.С. (КФУ)
Магарян К.А. (МПГУ, ИСАН)	Савостьянов А.О. (ИСАН, ФИАН)	Чекалин С.В. (ИСАН)

ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ

Аракелян С.М., Прохоров А.В., Губин М.Ю., Шестериков А.В., Карпов С.Н., Пости С.М., Горохов А.М.

ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

А.С. Старухин ^{1,*}, В.В. Апяри ², А.В. Горский ³, А.А. Романенко ¹, А.А. Фурлетов ²

¹Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
220072, Минск, Беларусь, просп. Независимости, 68-2

²Химический факультет, Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова

119991, Москва, Россия, Ленинские горы, 1/3

³Институт физической химии РАН

01-224 Варшава, Польша, Каспшака 44/52

*e-mail: starukhin@mail.ru

Для металлокомплексов фталоцианинов разработан метод введения гидрофобных соединений в водные растворы с наночастицами серебра. Изучено влияние наночастиц серебра на люминесценцию металлокомплексов фталоцианинов при комнатной и низкой температуре. Добавление наночастиц серебра приводит к эффектам резонансного усиления сигналов в спектрах флуоресценции и спектрах возбуждения флуоресценции исследованных соединений от 1,5 до более чем в 7 раз. Измерены времена жизни и относительные квантовые выходы флуоресценции для растворов металлофталоцианинов в бинарных смесях, а также в смесях с добавлением треугольных нанопластинок серебра с оболочками из двуокиси кремния.

Ключевые слова: металлокомплексы фталоцианинов, наночастицы серебра, эффекты плазмонного усиления сигналов, спектры флуоресценции, спектры возбуждения флуоресценции.

Флуоресценция для ряда хромофоров может усиливаться при их взаимодействии с наночастицами различных металлов. Такого рода эффекты носят названия усиленной люминесценции и демонстрируют ряд интересных аналитических применений в качестве оптических сенсоров в коллоидных растворах и в твердом состоянии [1,2].

Свободные основания фталоцианинов и их металлокомплексы имеют многочисленные применения в электронике, а также в качестве эффективных фотосенсибилизаторов при лечении онкологических заболеваний. Фталоцианины обладают гидрофобными свойствами и не могут растворяться в воде. В свою очередь наночастицы благородных металлов (серебра, золота и т.д.) приготавливаются чаще всего в виде водных растворов. Основная идея нашего исследования состояла в том, чтобы разработать методики наблюдения эффектов плазмонного усиления флуоресценции для гидрофобных металлорганических соединений при использовании водных растворов наночастиц серебра (AgNPs).

В этом сообщении мы представляем результаты по наблюдению плазмонного усиления сигналов в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции для Mg-фталоцианина (Mg-Pc) и Zn-фталоцианина (Zn-Pc), структуры которых представлены на рисунке 1.

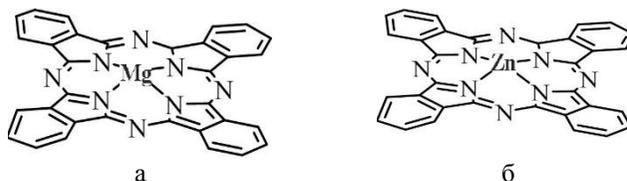


Рис. 1. Структурные формулы Mg-Pc (а) и Zn-Pc (б)

Для выполнения экспериментов Mg-Рс и Zn-Рс предварительно растворяли в диметилсульфоксиде (C₂H₆OS) или в этаноле (C₂H₅OH). Концентрация растворов составляла около 10⁻⁸ М. После этого 600 мкл приготовленных растворов смешивали с 2400 мкл деионизированной воды (H₂O) или водного раствора наночастиц Ag (AgNPs). Использовали AgNPs двух типов: 1 - треугольные нанопластинки Ag (средняя длина кромки - 52 нм, толщина - 3,8 нм); 2 - треугольные нанопластинки Ag с оболочкой SiO₂ (AgNPs-SiO₂). Покрытие наночастиц диоксидом кремния осуществляли с целью устранения тушения люминесценции вследствие эффекта тяжелого атома, а также для предотвращения изменения их морфологии в присутствии высоких концентраций электролитов. Для этого к 3,1 мл предварительно синтезированных AgNPs приливали 6,9 мл деионизированной воды и 0,66 мл 0,3 М метасиликата натрия при постоянном перемешивании, после чего pH смеси доводили 0,1 М уксусной кислотой до 6,8–7,2. Через несколько часов наблюдали образование AgNPs-SiO₂. Наночастицы промывали трижды деионизированной водой, порциями по 10 мл, с отделением центрифугированием при 6000 об/мин.

Для Mg-Рс и Zn-Рс в различных бинарных смесях (H₂O-C₂H₆OS и H₂O-C₂H₅OH) были зарегистрированы спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции при температурах 293 и 77 К. Флуоресцентные измерения были выполнены на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Scientific). Спектры поглощения растворов измерялись на спектрофотометре Cary 500 (Varian).

Спектр поглощения для треугольных AgNPs приведен на рисунке 2.

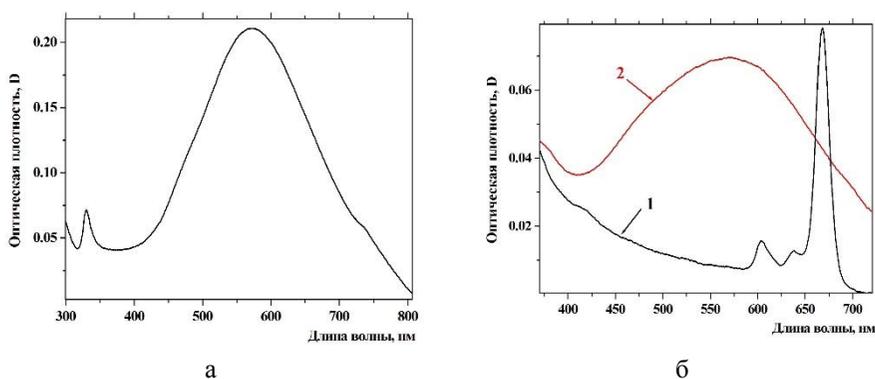


Рис. 2. Спектр поглощения для начальной концентрации треугольных AgNPs в коллоидном водном растворе (а) и спектр поглощения Mg-Рс (б) в C₂H₆OS (1) и спектр поглощения AgNPs (2) при концентрации, использованной в эксперименте

Отметим, что разбавление исходного соединения (Mg-Рс) в C₂H₆OS в 4 раза в H₂O или в водном растворе AgNPs приводит практически к исчезновению спектра исследуемого вещества. Для столь низких концентраций исследуемых органометаллических комплексов использование абсорбционной спектроскопии представляет значительные трудности. В указанной ситуации методы флуоресцентной спектроскопии (спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции) являются более предпочтительными для изучения эффектов плазмонного усиления сигналов для органометаллических соединений.

Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции Mg-Рс в различных средах показаны на рисунке 3. Видно, что при использовании наночастиц серебра с оболочками из SiO₂ в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции наблюдается эффект плазмонного усиления люминесцентных сигналов более чем в 7 раз. При этом эффекты усиления сигналов в спектрах не фиксируется сильной зависимости от длины волны возбуждения. Усиление сигналов люминесценции более чем в 7 раз трудно объяснить, если учесть, что квантовый выход люминесценции для Mg-Рс в тетрагидрофуране (ТГФ) составляет 0,54 (абсолютные измерения) и не может превышать 1 при использовании AgNPs-SiO₂.

Для того чтобы интерпретировать приведенные данные были дополнительно выполнены измерения времен жизни и относительных квантовых выходов флуоресценции для растворов Mg-Рс в бинарных смесях и в аналогичных смесях с добавлением AgNPs-SiO₂. Так, время жизни синглетного состояния Mg-Рс в ТГФ имеет значение 6,6 нс, в смеси H₂O-ДМСО составляет 5,8 нс, а в смеси с AgNPs-SiO₂ уменьшается до 4,9 нс. Для Zn-Рс аналогичные значения составляют 3,8, 3,2 и 2,9 нс, соответственно.

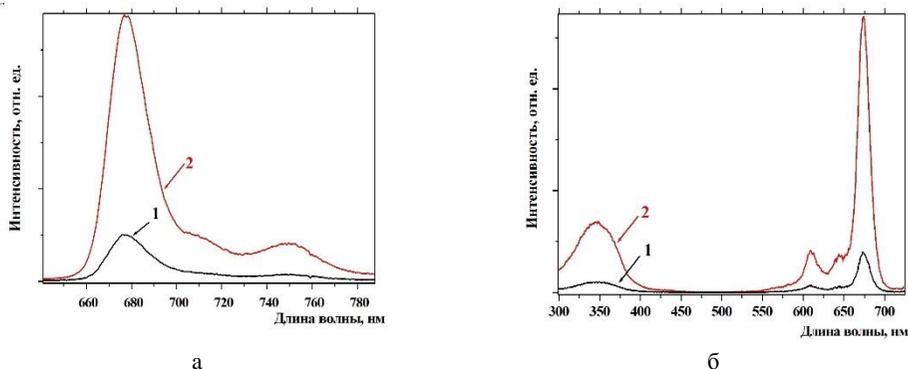


Рис. 3. Спектры флуоресценции (а) при $\lambda_{\text{возб.}} = 350$ нм и спектры возбуждения флуоресценции (б) Mg-Рс в бинарной смеси H₂O-C₂H₆OS при $\lambda_{\text{рег.}} = 750$ нм: 1 - без AgNPs-SiO₂; 2 - с AgNPs-SiO₂ при 293 К

Квантовый выход флуоресценции, как было показано выше, для Mg-Рс в ТГФ составляет 0,54, в смеси H₂O-C₂H₆OS составляет $1,4 \cdot 10^{-3}$ и достигает величины $1 \cdot 10^{-2}$ для смеси с добавлением AgNPs-SiO₂. Данные о коэффициентах усиления в спектрах флуоресценции приведены в таблице 1.

Таблица 1 Коэффициенты плазмонного усиления ($K_{\text{усил.}}$) для металлокомплексов фталоцианинов в различных средах

Вещество, тип спектра	Тип наночастиц, растворитель	Температура, К	$K_{\text{усил.}}$
Mg-Рс, спектр флуоресценции	AgNPs-SiO ₂ , H ₂ O-C ₂ H ₆ OS (4:1)	293	6,0
Mg-Рс, спектр возбуждения флуоресценции	AgNPs-SiO ₂ , H ₂ O-C ₂ H ₆ OS (4:1)	293	7,6
Mg-Рс, спектр флуоресценции	AgNPs-SiO ₂ , H ₂ O-C ₂ H ₆ OS (4:1)	77	3
Zn-Рс, спектр флуоресценции	AgNPs-SiO ₂ , H ₂ O-C ₂ H ₆ OS (4:1)	293	5
Zn-Рс, спектр флуоресценции	AgNPs, H ₂ O-C ₂ H ₅ OH (4:1)	293	1,5

Данные таблицы 1 позволяют сделать несколько выводов для поведения макросистем, состоящих из большого числа люминесцирующих молекул и наночастиц серебра в бинарных водных средах. Использование наночастиц с оболочками из SiO₂ позволяет получать более высокие коэффициенты усиления люминесцентных сигналов. Как было показано ранее,

указанные оболочки приводят к увеличению расстояний между молекулами люминофора (металлофталоцианины) и наночастицами серебра [3], что позволяет уменьшить эффект внешнего тяжелого атома, приводящего к тушению люминесцентных сигналов. Для металлокомплексов фталоцианинов с ионами Mg(II) и Zn(II) характерно более высокие коэффициенты усиления (табл. 1) в спектрах возбуждения флуоресценции, чем в спектрах флуоресценции. Это означает, что более существенный вклад в эффекты усиления вносит резонанс между спектрами поглощения металлофталоцианинов и поглощением AgNPs. Приведенные в таблице 1 данные показывают достаточно высокие коэффициенты усиления для металлокомплексов фталоцианина в жидких средах, что ранее никем не наблюдалось. Так в работе [4] для водорастворимого производного Zn-Рс был достигнут коэффициент усиления только 1,25, что намного ниже, чем данные, приведенные в настоящем сообщении.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-53-00014-Бел), а также Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф18РА-012).

Литература

1. Evanoff D. D., Chumanov G. // *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. 2005. V. 6, N. 7. P. 1221.
2. Priyadarshini E., Pradhan N. // *Sensors Actuat. B: Chemical*. 2017. V. 238, P. 888.
3. Osorio-Roman I. O. et al. // *Analytical Chemistry*. 2014. V. 86, P.10246.
4. Kavelin A. et al. // *Nanoscale Research Letters*. 2017. V. 12, P. 197. DOI 10.1186/s11671.

PLASMON ENHANCEMENT OF FLUORESCENCE OF PHTHALOCYANINES METALLOCOMPLEXES IN SOLUTIONS OF SILVER NANOPARTICLES

A.S. Starukhin ^{1,*}, V.V. Apyari², A.V. Gorski ³, A.A. Ramanenka¹, A.A. Furletov²

¹ *B.I. Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus, prosp. Nezavisimosti. 68-2, 220072, Minsk, Belarus*

² *Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1/3, 119991 Moscow, Russia*

³ *Institute of Physical Chemistry, PAS, 01-224 Warsaw, Poland Kasprzaka 44/52*

*e-mail: starukhin@mail.ru

A method of creation of aqueous solutions with silver nanoparticles for hydrophobic compounds has been proposed for metal complexes of phthalocyanines. The effect of silver nanoparticles on the luminescence of metallocomplexes of phthalocyanines at room and low temperatures was studied. The addition of silver nanoparticles leads to plasmonic enhancement of fluorescence signals and fluorescence excitation spectra of the compounds of interest from 1,5 to more than 7 times. The lifetimes and quantum yields of fluorescence were measured for solutions of metallophthalocyanines in binary mixtures and in binary mixtures with the addition of triangular silver nanoplates with shells of silicon dioxide.

Key words: metallocomplexes of phthalocyanine, silver nanoparticles, effects of plasmon enhancement of signals, fluorescence spectra, fluorescence excitation spectra.

Научное издание

ХIII международные чтения по квантовой оптике
(IWQO – 2019)

Сборник тезисов
Электронное издание

г. Владимир
9 – 14 сентября 2019 г.

Авторская редакция

Издательство «Трoвант»
ЛР № 071961 от 01.09.99.
108841, г. Москва, г. Троицк, м-н «В», д.52.
Тел. (495) 775-43-35, (495) 851-09-67, 850-21-81
web: www.trovant.ru e-mail: tan@trovant.ru

ISBN 978-5-89513-451-1