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

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

داوُد دانائی، سید حسن نبوی و احمد مشاعی

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

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

کلید واژه- بهره‌ی کوانتومی،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.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-06]

۱-مقدمه

لیزرهای رنگ به دلیل سادگی در ساخت، پهنای وسیع طیفی و قابلیت تنظیم طول موج، کاربرد های متعددی در حوزه های مختلف صنعت، پزشکی و علوم پایه دارند [۱و۲]. از مهم ترین پارامترها برای رنگ های بکار رفته در لیزر رنگ، بهره‌ی کوانتومی فلورسانس آن می باشد [۳]. یکی از روشهایی که جهت افزایش بهره‌ی کوانتومی لیزرهای رنگ در سالهای اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است، کنترل نشر خودبه خودی مولکول های رنگ با استفاده از نانوساختارها می باشد [۴]. در برخی از تحقیقات، افزایش ۴۵ درصدی برای نشر خودبخودی مولکول Rh6G با نانوذرات نقره مشاهده شده است [۵].

نانوساختارهای فلزی، تولید کننده تشدید پلاسمونیک سطحی جایگزیده (LSP)[1] هستند. افزایش و به دام انداختن میدان های الکترومغناطیس بصورت موضعی[2] در نزدیکی سطح فلز اتفاق می افتد که می تواند باعث افزایش فلورسانس نشر شده توسط مولکول رنگ شود. در حقیقت، نانوذرات می توانند باعث تغییر در نرخ فرایندهای تابشی و غیره تابشی مولکول های هم جوار خود گردند [۶]

پلاسمون های سطحی جایگزیده که با نوسان الکترون های آزاد در نانوذرات فلزی همراه می باشد، در اشکال مختلف از جمله سطوح زبر، نانوخوشه ها، و انواع نانوساختارهای غیر مسطح یافت می شوند.[۵] در نواحی که میدان نزدیک نانو ذرات شدت بیشتری دارد، پاسخ های خطی و غیره خطی اپتیکی مولکول ها و اتم ها به شدت افزایش می یابد [۵و۷]. همچنین انتقال انرژی بین مولکول های رنگ و نانوساختارها از طریق پدیده تشدید فورستر[3] می تواند بصورت بیشینه درآید که تحت شرایطی خاص باعث افزایش یا کاهش فلورسانس در مولکول های رنگ خواهد شد [۷].

در این مقاله، اثر میدان نزدیک نانوذرات طلا بر روی افزایش بهرهٔ کوانتومی رنگدانهٔ DCM بررسی شده است. نانوذرات طلا به علت دارا بودن قله جذب در ناحیه‌ی مرئی می توانند 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 می شوند. برای نانوذراتی که اندازه‌ی آنها در مقایسه با طول موج تحریکی الکترومغناطیس، کوچک است ($\lambda >> 2R$) فقط جذب دوقطبی معادلات می[4] در سطح مقطع تاریکی[5] سهم دارند. نانوذرات طلا به علت دارا بودن قله جذب درناحیه‌ی مرئی از اهمیت خاصی برای بسیاری از کاربردها برخوردار است.

رنگ های آلی، سیستم های مولکولی پیچیده و بزرگی هستند که معمولا دارای نوارهای جذب درناحیه‌ی فرابنفش تا مرئی می باشند و اگر توسط نوری با طول موج مناسب برانگیخته شوند، طیف های فلورسانس قوی با نواری پهن تشکیل می دهند. 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 می رود. پس از آن با یک فروافت بدون تابش (از مرتبهٔ $10^{-12}s$) به پایین ترین حالت ارتعاشی تراز برانگیخته می رود و سپس با گسیل فوتون به حالت پایهٔ خود بر می گردد (فلورسانس، با بازه زمانی از مرتبهٔ $10^{-9}s$).

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

$$I_{mn} = A_{mn} N_m h\nu_{mn} \qquad (۱)$$

[1] Localized Surface Plasmon Resonance
[2] Local
[3] Förster

[4] Mie
[5] Extinction cross section

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-06]

در این رابطه I_{mn} شدت گذار از تراز برانگیخته m به تراز پایهٔ n، A_{mn} احتمال گذار خودبخودی از m به n، N_m جمعیت در تراز m و hv_{mn} انرژی فوتون گسیل شده در اثر گذار از m به n (انرژی فوتون ناشی از فلورسانس) است [۸]. یکی از راه ها برای افزایش فلورسانس، زیاد کردن جمعیت مولکول ها در تراز m (تراز برانگیخته‌ی تکتایی) می باشد و با توجه به اینکه، $N_m \propto I_p$، که I_p شدت انرژی پمپ می باشد، بنابراین باید شدت پمپ را افزایش داد تا فرآیند فلورسانس افزایش یابد. این کار را می توان با استفاده از نانوذرات و شدت میدان چند برابری آنها در ناحیه میدان نزدیک نانوذرات طلا انجام داد. انتظار می رود که در شرایط بهینه این فرآیند منجر به افزایش فلورسانس مولکول های رنگ گردد. نتایج آزمایشگاهی ما در این تحقیق نیز درستی این مطلب را تایید می کند.

۳-بهره‌ی کوانتومی فلورسانس

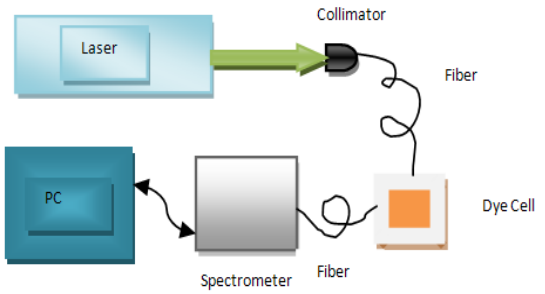
بهرهٔ کوانتومی فلورسانس،نسبت فوتون های تابش شده به کل فوتون های جذب شده مولکول رنگ می باشد که به صورت نسبت نرخ تمامی گذار های تابشی به مجموع نرخ گذار های تابشی و غیره تابشی بیان می شود [۹]

$$QY = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nonrad}} \qquad (۲)$$

که در آن Γ_{rad}، نرخ گذار های تابشی و Γ_{nonrad}، نرخ گذار های غیره تابشی مولکول رنگ می باشند. همان طور که قبلا نیز ذکر شد نانوذرات می توانند باعث تغییر در طول عمر فلورسانس و بهره‌ی کوانتومی مولکول رنگ شوند [۸و۱۱]. 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 می دهد.

۴-شیوه آزمایش

شکل (۱) چیدمان آزمایش مربوط به بررسی اثر نانوذرات طلا بر روی بهره‌ی کوانتومی رنگ DCM را نشان می دهد در این چیدمان از یک لیزر ND:YAG (هارمونیک دوم) با طول موج 532 نانومتر و فرکانس تکرار $10kHz$و پهنای پالس $10ns$ به عنوان عامل تحریک مولکول ها، جمع کننده بیم لیزر، محفظه کوارتز با ابعاد $1\times1\times5cm^3$به عنوان محل بر همکنش بیم لیزر با رنگ و نانو ذرات و اسپکترومتر با دقت 1nm استفاده شده است. از رنگ CVP با بهره‌ی کوانتومی ثابت 0.54 به عنوان رنگ استاندارد برای محاسبه بهره‌ی کوانتومی رنگ DCM استفاده شد [۱۱]. همچنین غلظت رنگ DCM و CVP، 10 میکرومولار می باشد.رنگ های 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 محاسبه‌ی بهره‌ی کوانتومی 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 ۱۹۶۰مطرح شد، آسان تر است[۱۱]. در این شیوه بهره‌ی رنگ نمونه با استفاده از یک رنگ استاندارد از رابطه زیر بدست می آید

$$\frac{QY_{sample}}{QY_{st}} = \frac{f_{st}(\lambda_{ex})}{f_{sanple}(\lambda_{ex})} \frac{\int_{\lambda em} F_{sample}(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda em} F_{st}(\lambda)d\lambda} \left(\frac{\eta_{sample}}{\eta_{st}}\right)^2 \qquad (۳)$$

که در آن $f(\lambda)=1-10^{-A(\lambda)}$ و $A(\lambda)$ میزان جذب و تابع جذب می باشند که برای هر کدام از رنگ های نمونه واستاندارد، در طول موج تحریکی (۵۳۲نانومتر)،حساب می شوند. QY_{sample} و QY_{st} به ترتیب بهره‌ی کوانتومی رنگ نمونه و استاندارد و η_{sample}و η_{st} به ترتیب ضرایب شکست رنگ نمونه و استاندارد می باشند [۱۱]. $\int_{\lambda em} F_{sample}(\lambda)d\lambda$ و $\int_{\lambda em} F_{st}(\lambda)d\lambda$ به ترتیب انتگرال

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-06]

فلورسانس رنگ نمونه و رنگ استاندارد در بازه های نشر مولکول می باشند. بدست آوردن بهره‌ی کوانتومی به شیوه مقایسه ای، حدوداً با درصد 10 خطا همراه است [۲].

۵-نتایج

در شکل (۲)، تغییرات بهره‌ی کوانتومی 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 کوانتومی ابتدا یک فرایند صعودی را طی کرده و به اندازهٔ بیشینه ۱۸ درصد می رسد. با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات بهره کوانتمی کاهش یافته بطوریکه در غلظت های حدود ۱۴ پیکو ملار حتی از مقدار اولیه اش (بدون افزودن نانوذرات طلا) نیز کمتر می شود.



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

افزایش بهره کوانتومی 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 کوانتومی رنگ کاهش می یابد، زیرا در این حالت انتقال انرژی از مولکول به نانوذره نیز سهم عمده ای در رابطهٔ (۲) پیدا می کند و در نتیجه اصطلاحاً فلورسانس خاموش[6] می شود. هم چنین با افزایش غلظت نانوذرات اتلاف اهمی در محیط بیشتر شده، که این امر باعث بالارفتن نرخ گذار های غیره تابشی می شود و در نتیجه باز هم بهر کوانتومی کمتر می گردد.

۶-جمع بندی

در این تحقیق به بررسی تاثیر میدان نزدیک نانوذرات طلا بر روی افزایش بهره‌ی کوانتومی رنگدانه DCM پرداخته شده است. نتایج آزمایشهای انجام شده نشان دهنده افزایش ۱۸ درصدی بهره کوانتومی 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. Reinhoudt, 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*, Joutrnal 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. Golbabaee, 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.

[6] Fluorescence quenching

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-06]