

# **ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СОБСТВЕННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ РАСТВОРОВ ПОЛИФЕНИЛЕНВИНИЛЕНА**

**Степанов В.Н.**

**Центр Лазерной и информационной биофизики,  
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург**

Особый интерес в рамках исследования переноса энергии между наноструктурами различной геометрии представляет взаимодействие элементарных возбуждений - экситонов и плазмонов. Экситон - плазмонное взаимодействие позволяет управлять поглощением и излучением гибридных структур, что делает эти структуры интересными для практических приложений. Одним из таких приложений является проблема создания экситон-плазмонных амплификаторов и конверторов электромагнитных полей оптического диапазона частот для твердотельной наноэлектроники, а также молекулярной и квантовой электроники, включая фотоэлектронную сенсорику биомолекул [1]. В ряде работ рассмотрено экситон-плазмонное взаимодействие для гибридных структур различной геометрии и состава.

В работе [2] исследовано влияние углеродных (фуллерены, нанотрубки) и металлических (Ni, Co, Fe, Cu, Ag) наночастиц на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами органических красителей (акридиновый оранжевый – донор и нильский синий – акцептор) в спиртовых растворах поливинилбутираля. Обнаружено влияние плазмонных наночастиц на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения при определенных концентрациях компонентов смеси, выражающееся в увеличении интенсивности сенсibilизированной флуоресценции акцептора при одновременном тушении флуоресценции донора. Предложена простейшая модель процесса, иллюстрирующая наблюдаемое перераспределение интенсивностей свечения между спектральными полосами общего спектра.

Модель, учитывающая неоднородный характер радиального распределения звеньев полимерной цепи и сложный характер кинетики кросс-аннигиляции возбужденных электронных состояний молекул кислорода и органических красителей, связанных со звеньями макромолекулы, адсорбированной на поверхности фуллерена или углеродной нанотрубки (тубулена) в растворе, рассмотрена в работе [3].

Для исследования процессов влияния плазмонных наночастиц на собственную люминесценцию поли-пара-фениленвинилена (PPV) были отработаны методики приготовления системы и проведены эксперименты по измерению спектров. Углеродные нанотрубки и полифениленвинилен очень плохо растворяются в воде, поэтому в качестве растворителя были выбраны толуол и бензол. Известно, что некоторые процессы, протекающие в различных растворителях, имеют, тем не менее, сходные черты.

По причине неопределенности длины полимерных молекул и углеродных нанотрубок, для описания экспериментальных результатов использовалось обозначение концентрации веществ раствора в процентом соотношении.

Раствор полифениленвинилена составлял 0,00063 массовых процента, а концентрация раствора углеродных нанотрубок в относительных процентных соотношениях к максимальной концентрации их в растворе.

Воздействие на систему осуществлялась различными источниками оптического излучения. Были использованы: лазер со светодиодной накачкой с длиной волны генерации  $\lambda_{\max} = 532$  нм и полушириной линии 10 нм.; лазерный диод с длиной волны генерации  $\lambda_{\max} = 460$  нм и полушириной линии 30 нм.

На люминесцентной установке, созданной на базе монохроматора МДР 204, исследовалось влияние одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) различных концентраций на собственную люминесценцию молекул полифениленвинилена, растворенного в толуоле. Основным максимумом интенсивности свечения системы наблюдался на длине волны 555 нм. Вторым локальным максимумом спектра люминесценции наблюдался на длине волны 595 нм.

Было установлено, что при возбуждении раствора светодиодом с  $\lambda_{\max} = 460$  нм и полушириной линии 30 нм концентрационные зависимости интенсивности люминесценции полимера носят немонотонный характер с увеличением доли растворенных нанотрубок. Из рисунка 1 видно, что при увеличении концентрации одностенных углеродных нанотрубок от 10% до 50% наблюдается рост интенсивности свечения полимера на несколько процентов, а при дальнейшем увеличении концентрации нанотрубок – снижение интенсивности свечения PPV.

Для изучения влияния растворителя на свечение системы были проведены аналогичные эксперименты с бензолом. С целью более дифференцированных исследований интервалы изменений концентраций углеродных нанотрубок были уменьшены в 3 раза. Полученные спектры люминесценции системы «бензол – одностенные углеродные нанотрубки – фениленвинилена» представлены на рисунке 2.

При возбуждении системы лазером со светодиодной накачкой с длиной волны 532 нм спектры люминесценции имеют 2 ярко выраженных пика: первый на длине волны 560 нм, второй на 610 нм. Из графиков, см. рисунок 2, видно, что с добавлением ОУНТ от 0% до 30% наблюдается увеличение интенсивности свечения полимера в полтора раза, от 30% до 57% – незначительное уменьшение свечения PPV, от 57% до 69% увеличение интенсивности свечения на 10%. При дальнейшем увеличении концентрации углеродных нанотрубок имеет место лишь уменьшение интенсивности люминесценции, при этом характер спектральной кривой люминесценции незначительно изменяется.

При возбуждении системы светодиодом с длиной волны излучения 460 нм характер спектров люминесценции изменяется, хотя также наблюдаются интервалы концентраций нанотрубок, где интенсивность свечения как увеличивается, так и падает. При облучении системы светом с меньшей длиной волны, начинают возбуждаться другие электронно-колебательные уровни полифениленвинилена, а также возникают другие плазмонные колебания в углеродной нанотрубке, что изменяет характер их взаимодействия и

деформирует спектр наблюдаемой люминесценции. При этом характерные особенности свечения системы сохраняются.

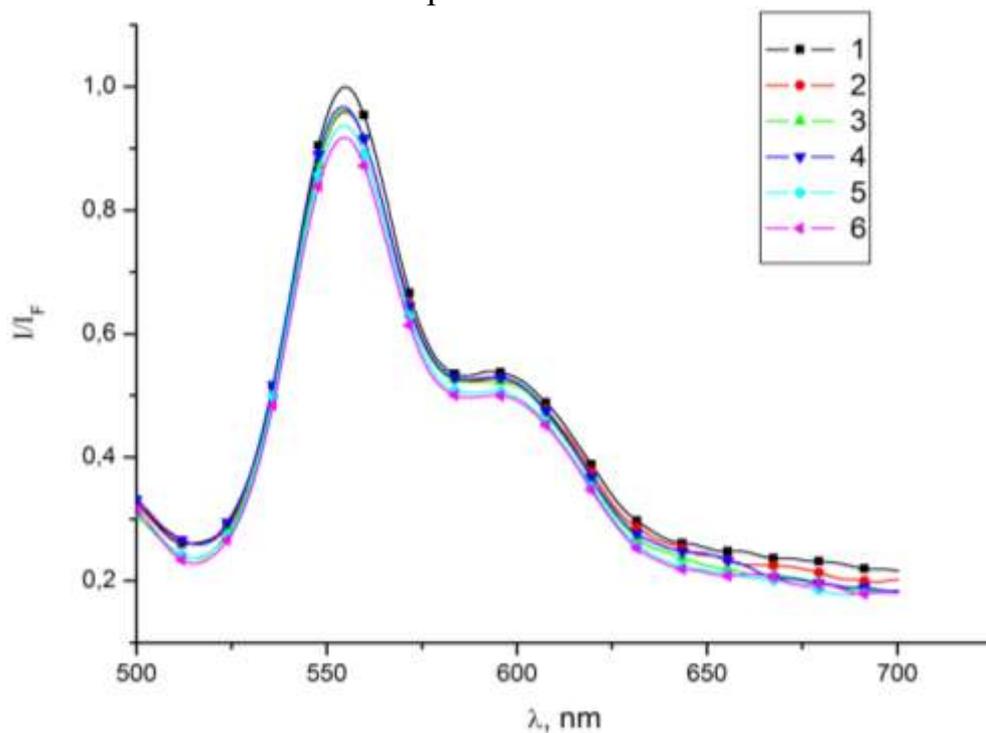


Рисунок 1 – Спектр люминесценции фениленвинилена в толуоле с добавлением одностенных нанотрубок. Концентрация ОУНТ в %: 1-0; 2-10; 3-25; 4-50; 5-75; 6-100

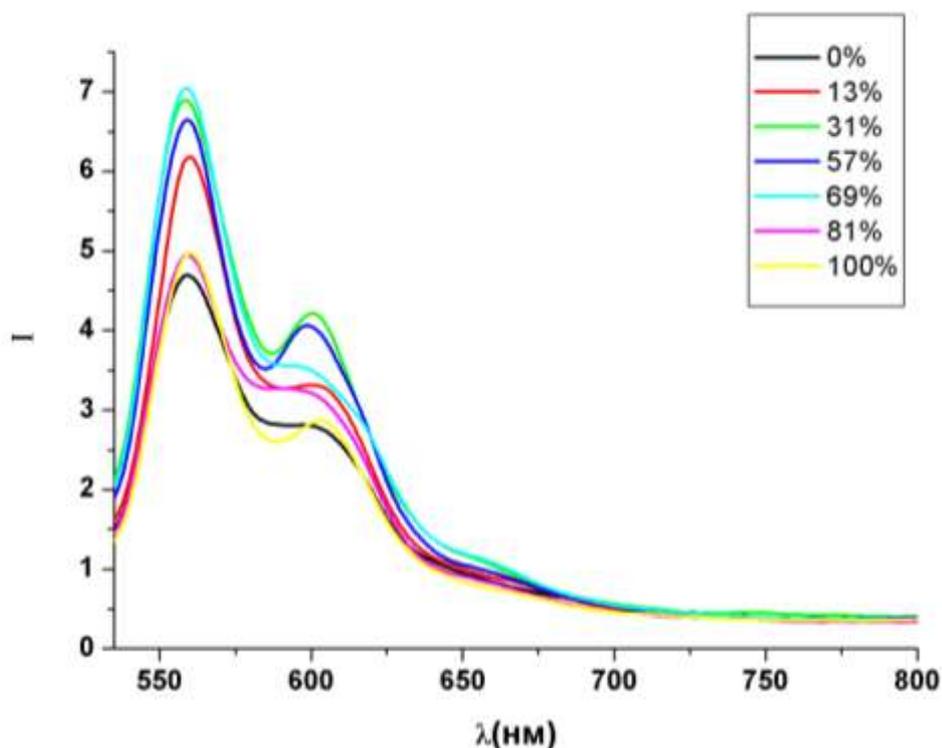


Рисунок 2 – Спектры люминесценции растворов полифениленвинилена в бензоле с различной концентрацией одностенных нанотрубок. Концентрации ОУНТ указаны на врезке

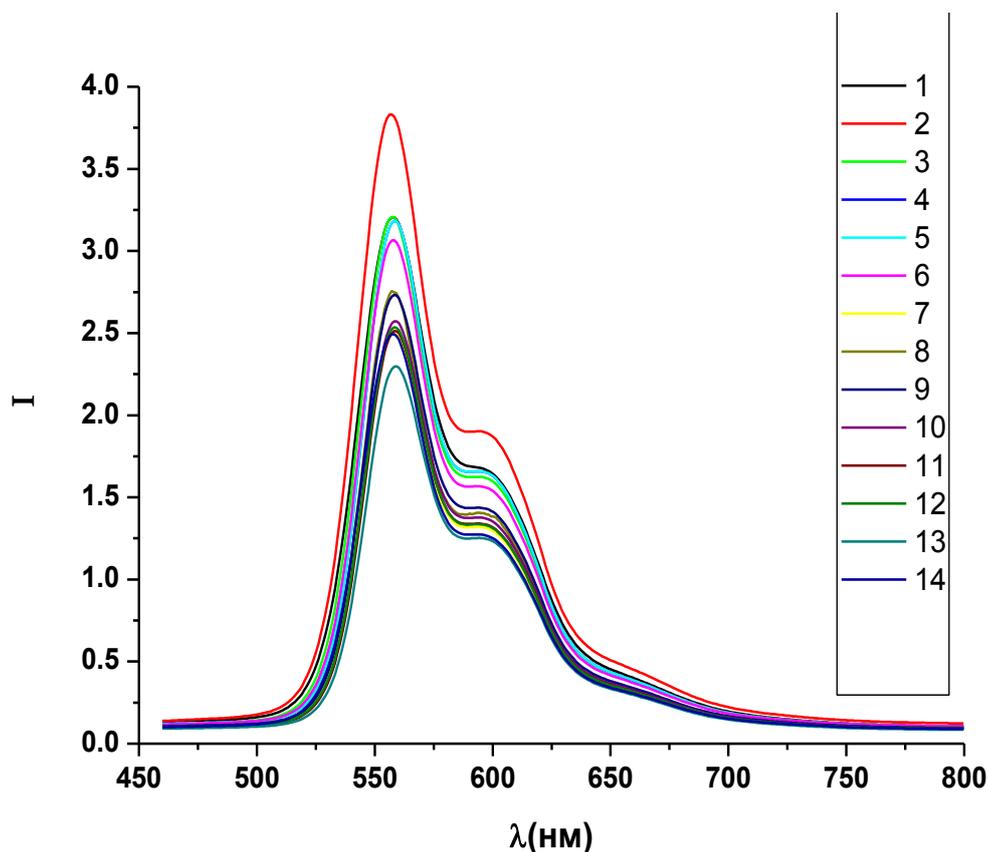


Рисунок 3 – Спектры люминесценции растворов полифениленвинилена в бензоле с различным содержанием одностенных углеродных нанотрубок. Концентрации ОУНТ: 1 - 0%; 2 - 6%; 3 - 12%; 4 - 19%; 5 - 25%; 6 - 31%; 7 - 38%; 8 - 44%; 9 - 57%; 10 - 63%; 11 - 69%; 12 - 81%; 13 - 87%; 14 - 100%

Для увеличения растворимости углеродных одностенных нанотрубок в бензоле в раствор вводили полистирол. Проявлялось влияние молекул полистирола на взаимодействие полифениленвинилена с нанотрубками. Наблюдались характерные изменения спектральных кривых люминесценции PPV. Раствор возбуждали лазером со светодиодной накачкой с длиной волны 532 нм.

Графики спектров свечения PPV для этого случая приведены на рисунках 3 и 4. Характерным отличием их от предыдущих спектров является изменение положения максимума кривой люминесценции в зависимости от концентрации углеродных нанотрубок.

Спектры люминесценции на рисунке 4 имеют два ярко выраженных пика: первый на длине волны 560 нм, второй – на 610 нм. Из графиков видно, что при наличии полистирола с добавлением ОУНТ в диапазоне концентраций от 0% до 19% происходит незначительное увеличение интенсивности люминесценции полимера, а от 19% до 69% её уменьшение почти в два раза. При увеличении концентрации от 69% до 81% наблюдается увеличение интенсивности свечения на 30% со смещением положения максимума свечения в длинноволновую область. Дальнейшее увеличение концентрации нанотрубок приводит к уменьшению интенсивности люминесценции PPV. Возбуждение системы осуществлялось лазером со светодиодной накачкой с длиной волны 532 нм.

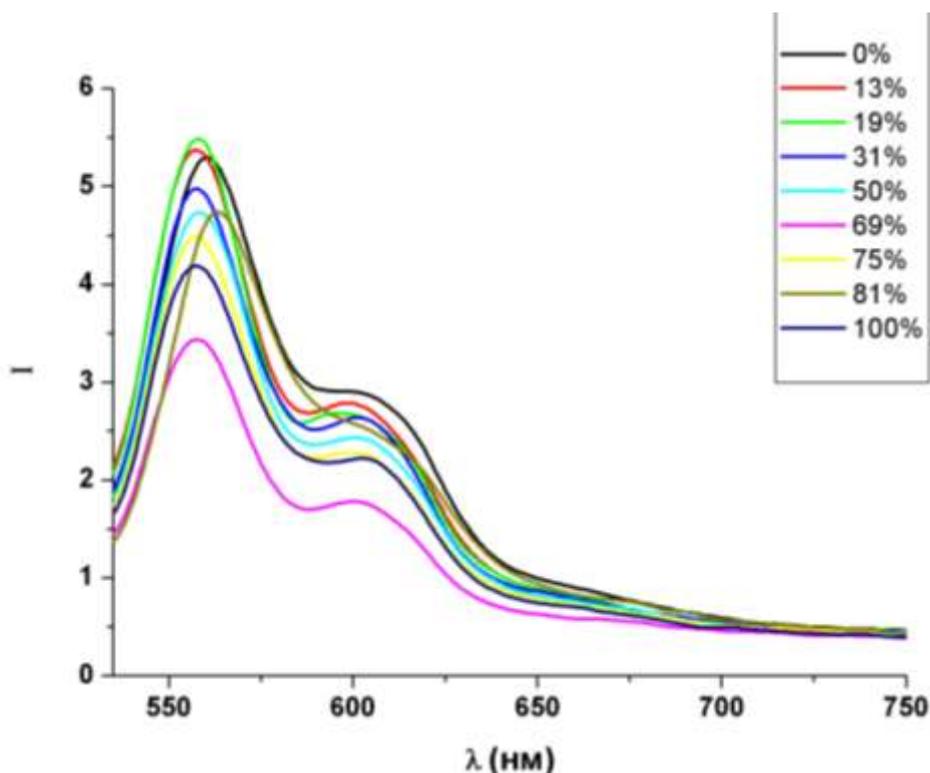


Рисунок 4 – Спектры люминесценции полифениленвинилена в бензоле с различным содержанием одностенных нанотрубок и полистирола. Концентрации ОУНТ отражены на врезке

Работа выполнена в Центре лазерной и информационной биофизики ОГУ при поддержке грантом РФФИ и Правительства Оренбургской области № 16-42-560671p\_a «Плазмонная передача энергии и повышение эффективности свечения молекулярных источников на поверхности цилиндрических оболочечных наноструктур»

#### Список литературы

1. Кучеренко, М.Г. Создание экситон-плазмонных амплификаторов и конверторов электромагнитных полей оптического диапазона частот для твердотельной наноэлектроники, а также молекулярной и квантовой электроники, включая фотоэлектронную сенсорику биомолекул // Заявка-предложение ОГУ о включении темы в перечень приоритетных научных задач Мин. образ. и науки РФ. (Пр-2426 от 18.10.2013, ОГ-П8-7592 от 24.10.2013). 2014. -10 с.

2. Kucherenko, M.G. *Intermolecular Nonradiative Energy Transfer in Clusters*

*with Plasmonic Nanoparticles / M.G. Kucherenko, V.N. Stepanov, N.Yu. Kruchinin // Optics and Spectroscopy, - 2015, -Vol. 118, No. 1, -pp. 103–110. ISSN 0030\_400X.*

3. Кучеренко, М.Г. Кинетика диффузионно-контролируемых фотореакций в приповерхностном слое фуллерен-тубуленовой наночастицы с адсорбированной полимерной цепью/ М.Г. Кучеренко, С.В. Измоденова, Т.М.

*Чмерева, Н.Ю. Кручинин, Н.С. Подрезова // Вестник ОГУ. -2013. -№ 9.-с.100-109.*

