

## Влияние наночастиц золота и серебра на оптические свойства эритрозина в пленке поливинилового спирта

Ф.Ю. Мушин,<sup>\*</sup> А.П. Русинов,<sup>†</sup> Т.М. Чмерева<sup>‡</sup>

*Оренбургский государственный университет, физический факультет, кафедра радиофизики и электроники  
Россия, 460018, Оренбург, просп. Победы, д. 13*

(Поступила в редакцию 25.05.2023; подписана в печать 05.09.2023)

Приведены результаты экспериментального исследования влияния наночастиц (НЧ) золота и серебра на оптическое поглощение и люминесценцию молекул эритрозина в пленке поливинилового спирта (ПВС). Показано, что наличие плазмонных НЧ приводит к увеличению поглощения света молекулами, сокращению времени жизни фосфоресценции и немономонному изменению интенсивности флуоресценции и фосфоресценции молекул в зависимости от концентрации НЧ. По мере роста концентрации НЧ сначала наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, которое после достижения максимума сменяется уменьшением.

PACS: 73.20.Mf, 33.50.-j

УДК: 535.015

Ключевые слова: плазмонная наночастица, органический краситель, оптическое поглощение, флуоресценция, фосфоресценция.

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием молекулярной электроники и фотоники особую актуальность приобретают исследования, направленные на выявление особенностей оптического отклика молекул органических красителей вблизи плазмонных НЧ. Это обусловлено широкой перспективой использования наноструктур, содержащих НЧ и молекулы люминофора, в качестве активных элементов фотодиодов, лазеров, спазеров, различных сенсоров и датчиков.

Большинство экспериментальных работ посвящено влиянию плазмонных НЧ на оптическое поглощение и флуоресценцию молекул органических красителей. В работе [1] наблюдалось увеличение интенсивности флуоресценции и оптического поглощения родамина В в полимерной матрице на основе акрилатов, сформированной на поверхности островковых металлических пленок с помощью метода УФ литографии. Об усиленном поглощении света тонкой пленкой, содержащей родамин 6G, которая нанесена на плазмонную матрицу алюминиевых наноцилиндров, расположенных с определенной периодичностью, сообщается в работе [2]. Усиление флуоресценции и комбинационного рассеяния молекул цианинового красителя, нанесенных на островковую серебряную пленку, покрытую защитным кремниевым слоем, наблюдалось в работе [3]. Зависимость интенсивности флуоресценции монослоя молекул родамина 6G от расстояния до НЧ золота, адсорбированных на стеклянной подложке, исследовалась в работе [4]. Авторами показано, что с увеличением толщины изолирующей прослойки полиметилметакрилата между молекулами и НЧ от 1.5 до 21 нм интенсивность излучения молекул родамина 6G уменьша-

ется. Чтобы избежать нежелательного гашения флуоресценции при непосредственном контакте молекулы с НЧ, авторы работы [5] синтезировали гибридные наночастицы с золотым ядром и кремнеземной оболочкой толщиной от 7 до 13 нм. На поверхности оболочки был адсорбирован перилендиимидный краситель, интенсивность флуоресценции которого увеличивалась в 5–30 раз.

Исследований, посвященных влиянию плазмонных НЧ на фосфоресценцию органических молекул, существенно меньше, несмотря на то, что актуальной задачей повышения чувствительности люминесцентного анализа является увеличение интенсивности не только флуоресценции, но и фосфоресценции. Усиление фосфоресценции и сокращение времени жизни триплетного состояния молекул органических красителей в присутствии золотых НЧ и их агрегатов наблюдалось в работах [6–8]. Влияние островковой пленки серебра на интенсивность фосфоресценции органических люминофоров исследовалось в работах [9, 10]. Причем в работе [10] с помощью технологии Ленгмюра–Блоджетт показано, что максимальное усиление флуоресценции и фосфоресценции наблюдается при удалении красителя на 6–8 нм от поверхности серебряной пленки. Результаты исследований влияния плазмонных НЧ на фосфоресценцию органических молекул важны при разработке трехуровневого спазера, обладающего улучшенными характеристиками по сравнению с двухуровневым спазером, как следует из работы [11].

Целью данной работы является выявление особенностей влияния НЧ золота и серебра на оптические свойства окрашенных эритрозином пленок ПВС. В работе экспериментально исследованы оптическое поглощение, спектры люминесценции и кинетика затухания фосфоресценции молекул эритрозина в пленке ПВС при разных концентрациях НЧ. Показано, что с ростом концентрации НЧ время жизни фосфоресценции уменьшается, оптическое поглощение растет, а интенсивность люминесценции сначала возрастает,

\* fedor.mushin@yandex.ru

† sano232@mail.ru

‡ chmereva@yandex.ru

при некоторой концентрации НЧ достигает максимума, а затем снижается.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являлись окрашенные эритрозином пленки ПВС, которые содержали НЧ золота или серебра. Эритрозин обладает высоким квантовым выходом в триплетное состояние, поэтому наилучшим образом подходит для изучения фосфоресценции. Поскольку возбужденные триплетные состояния молекул эффективно тушатся кислородом, одним из путей наблюдения фосфоресценции служит окрашивание непроницаемых для молекул  $O_2$  полимерных пленок. В данной работе использовались кислородонепроницаемые пленки ПВС.

НЧ были получены по методу Туркевича–Френса, который изначально был предложен для синтеза золотых НЧ [12], а затем стал применяться и для синтеза серебряных НЧ [13]. Восстановителем и стабилизатором поверхности металла служил водный раствор цитрата натрия концентрации 80 мМ, источником атомов золота был водный раствор тетрахлораурата водорода концентрации 50 мМ, а атомов серебра — водный раствор нитрата серебра такой же концентрации. Результаты проведенных измерений размеров синтезированных золотых и серебряных НЧ методом динамического рассеяния света представлены на рис. 1, из которого видно, что, радиусы большинства НЧ лежат в диапазоне 20–30 нм. На рис. 2 приведены микрофотография серебряных НЧ, полученная методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), и профиль поперечного сечения НЧ на слюдяной подложке. Радиус НЧ, определенный методом АСМ, составляет ~30 нм.

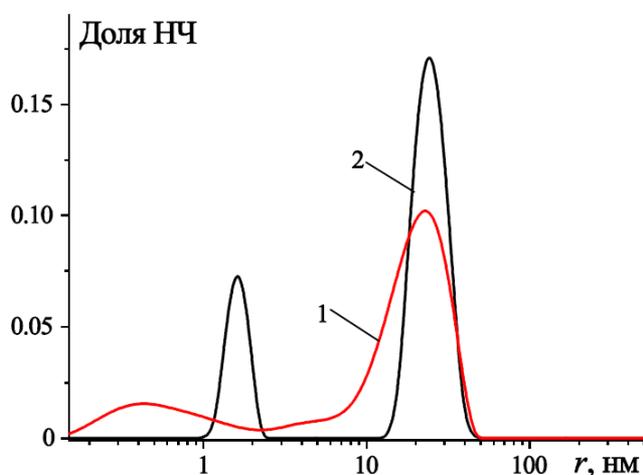


Рис. 1. Распределение НЧ золота (1) и серебра (2) по радиусам

На рис. 3 представлены спектры поглощения растворов синтезированных НЧ золота и серебра. Пик плаз-

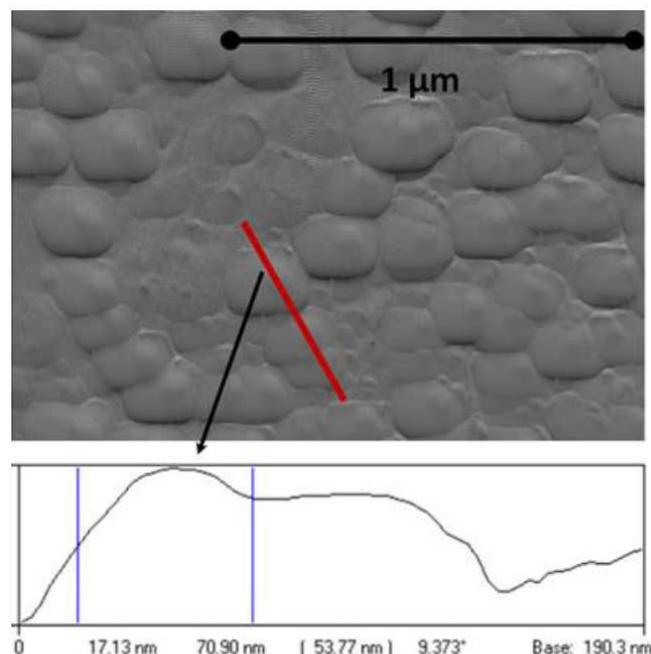


Рис. 2. АСМ-изображение и профиль поперечного сечения серебряных НЧ на слюдяной подложке

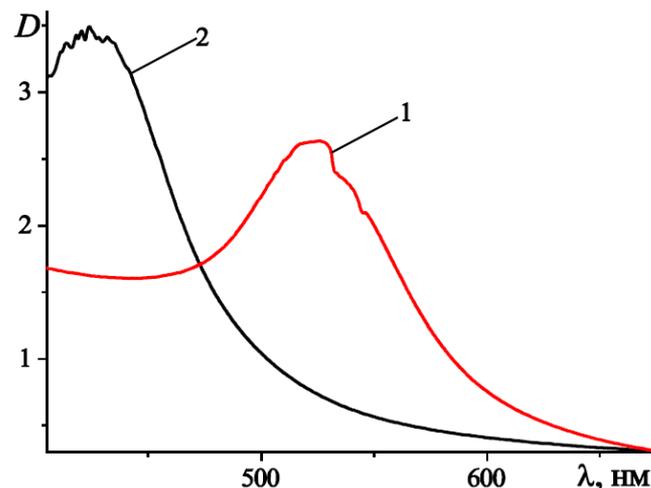


Рис. 3. Спектры поглощения водных растворов НЧ золота (1) и серебра (2)

монного резонанса НЧ золота приходится на 525 нм, а НЧ серебра — на 420 нм.

Для получения пленок ПВС, содержащих краситель и НЧ, готовился базовый раствор, который затем выливался на стеклянную подложку и выдерживался при комнатной температуре в течение 2–3 суток. В базовом растворе объемное содержание 4% по массе водного раствора ПВС составляло 80%, раствора эритрозина концентрации  $10^{-5}$  М — 5%. Оставшиеся 15% содержали раствор синтезированных НЧ и дистиллированную воду в разных пропорциях. Таким образом,

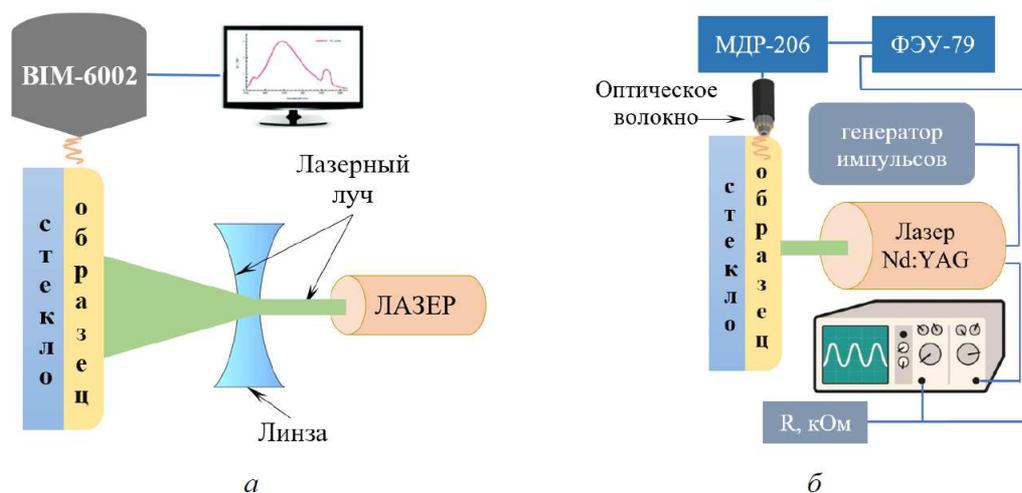


Рис. 4. Схемы спектрофлуориметрической (а) и спектрохронографической (б) экспериментальных установок

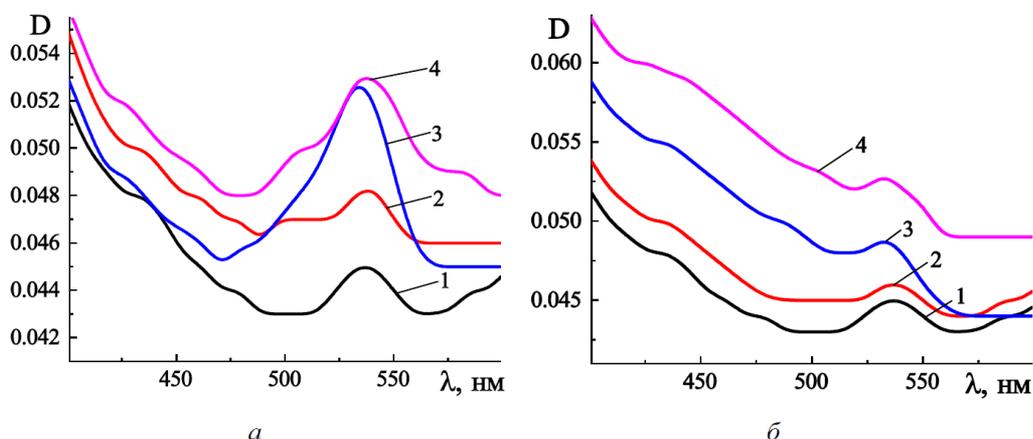


Рис. 5. Спектры оптического поглощения эритрозина в пленке ПВХ при отсутствии (1) и наличии (2–4) НЧ золота (а) и серебра (б). Объемная доля раствора НЧ в базовом растворе для приготовления образцов составляла 2.5% (2), 7.5% (3) и 12.5% (4)

концентрации полимера и красителя во всех образцах были одинаковыми, варьировалось только содержание НЧ. Образец 1 не содержал НЧ, в образцах 2–7 объемное содержание раствора НЧ увеличивалось от 2.5% до 15% с шагом 2.5%, а объемное содержание воды соответственно уменьшалось. В результате высушивания объем полимерной пленки уменьшался, что приводило к росту концентрации и красителя, и НЧ примерно в 30 раз.

Спектры оптического поглощения были получены на спектрофотометре ультрафиолетового и видимого диапазона Т70. Спектры люминесценции образцов снимались на спектрофлуориметрической установке, схема которой представлена на рис. 4, а. Источником возбуждения молекул красителя служил твердотельный лазер YAG :Nd<sup>3+</sup>, работающий на длине волны 532 нм, люминесцентный сигнал регистрировался CCD спектрометром ВМ-6002. Система линз обеспечивала рас-

ширение лазерного пучка и уменьшение его интенсивности с целью исключения фоторазрушения красителя. Кинетика затухания фосфоресценции регистрировалась на спектрохронографической установке, показанной на рис. 4, б. В качестве импульсного источника света использовалась вторая гармоника (532 нм) импульсного YAG :Nd<sup>3+</sup> — лазера с частотой импульсов 1 Гц. Монохроматором МДР-206 вырезался узкий участок спектра, соответствующий максимуму полосы фосфоресценции образцов ~670 нм. Далее сигнал поступал на ФЭУ-79, регистрировался осциллографом GDS-840С и передавался на компьютер.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 представлены спектры оптического поглощения образцов, содержащих золотые (а) и серебряные (б) НЧ. Из рисунка видно, что добавление НЧ

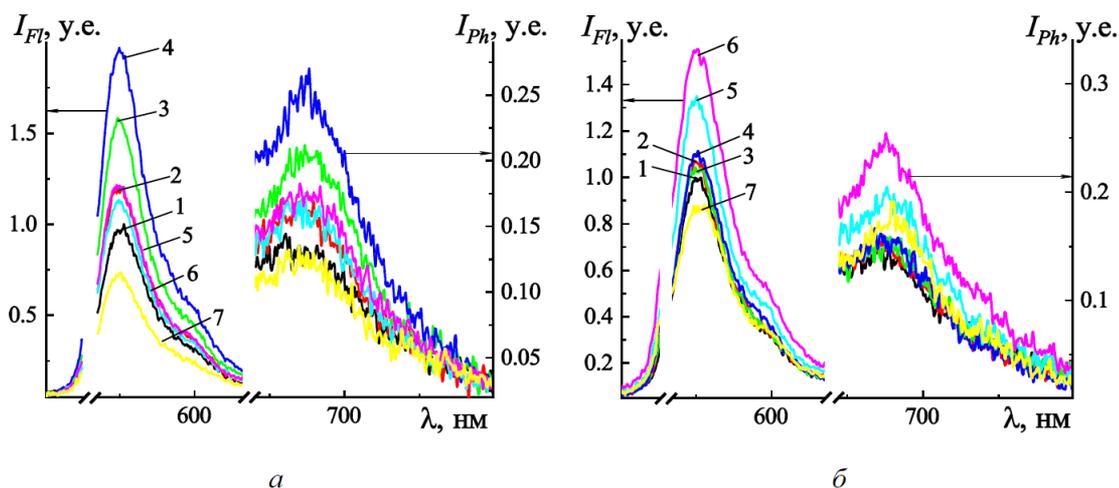


Рис. 6. Спектры люминесценции эритрозина в пленке ПВС при отсутствии (1) и наличии (2–7) НЧ золота (а) и серебра (б). Объемная доля раствора НЧ в базовом растворе для приготовления образцов составляла 2.5% (2), 5% (3), 7.5% (4), 10% (5), 12.5% (6) и 15% (7)

в окрашенную пленку ПВС, приводит к заметному увеличению поглощения системы в целом. Для образцов с золотыми НЧ спектры поглощения в области 530 нм шире и их максимумы выражены ярче, вследствие близкого расположения полос поглощения эритрозина и золотых НЧ.

Спектры люминесценции окрашенных пленок ПВС с добавлением золотых и серебряных НЧ представлены на рис. 6. Зависимость относительного изменения квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции эритрозина от объемного содержания НЧ в базовом растворе для приготовления образцов изображена на рис. 7.

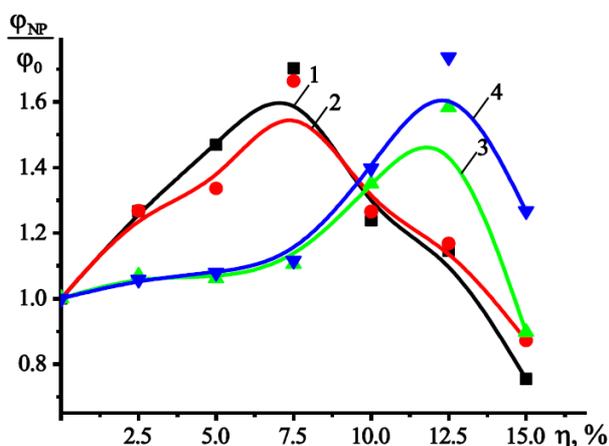


Рис. 7. Зависимость относительного изменения квантового выхода флуоресценции (1, 3) и фосфоресценции (2, 4) эритрозина в пленке ПВС от объемной доли раствора НЧ Au (1, 2) и Ag (3, 4) в базовом растворе для приготовления образцов

Из рис. 5 и 6 видно, что с ростом концентрации НЧ в образцах происходит сначала увеличение, а затем падение интенсивности люминесценции эритрозина. При этом максимальное увеличение интенсивности люминесценции достигает  $\sim 1.7$  раза. Как известно, вблизи НЧ увеличивается не только скорость спонтанного излучения молекулы красителя, но и появляется дополнительный канал дезактивации возбужденной молекулы — безызлучательный перенос энергии от возбужденной молекулы к НЧ, скорость которого у поверхности НЧ превосходит скорость спонтанного излучения. Поэтому, как показано в работах [9, 10], наибольшее усиление флуоресценции наблюдается при определенных расстояниях между молекулами и поверхностью НЧ. В нашем случае оптимальные расстояния, обеспечиваются определенными концентрациями НЧ в пленке ПВС. Следует отметить, что из-за роста скорости спонтанного излучения и безызлучательного переноса энергии от молекулы в первом возбужденном синглетном состоянии к НЧ квантовый выход молекулы в триплетное состояние падает. Однако благодаря увеличению скорости спонтанного излучения при переходе молекулы из триплетного состояния в основное наблюдается также и усиление фосфоресценции.

На рис. 8 представлены результаты измерений кинетики фосфоресценции эритрозина в пленке ПВС при концентрациях НЧ золота (а) и серебра (б), обеспечивающих максимальное усиление фосфоресценции, и при отсутствии НЧ.

Как видно из рис. 8, кинетика затухания фосфоресценции является практически экспоненциальной. Времена жизни триплетного состояния эритрозина определялись по прямолинейным участкам кинетических кривых, находящихся в диапазоне от 1.5 до 2.5 мс. Время жизни триплетного состояния эритрозина в пленке ПВС без НЧ, найденное по кривой 1

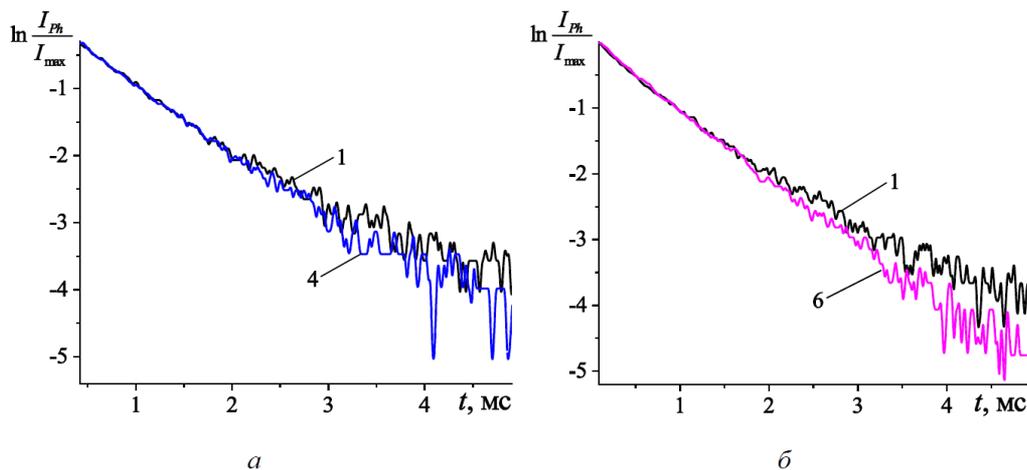


Рис. 8. Кинетика затухания фосфоресценции эритрозина в пленке ПВХ при отсутствии и наличии НЧ золота (а) и серебра (б). Номера кривых такие же, как на рис. 6

составляет  $\tau_{P0} \sim 1080 \pm 60$  мкс, а при оптимальных концентрациях НЧ (кривая 4 на рис. 8, а и кривая 6 на рис. 8, б) оно сокращается до  $\tau_{P0} \sim 990 \pm 65$  мкс (Au) и  $950 \pm 50$  мкс (Ag).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные в работе исследования показали, что с ростом концентрации НЧ в окрашенных эритрозином пленках ПВХ увеличивается оптическое поглощение, интенсивность люминесценции ведет себя немонотонно: сначала возрастает, а затем снижается. Наибольшее усиление флуоресценции и фосфоресценции наблюдается при некоторых оптимальных

концентрациях НЧ золота и серебра в пленках, когда обеспечивается превосходство скорости спонтанного излучения молекулы над скоростью безызлучательного переноса энергии от молекулы к НЧ. Выявленные особенности влияния плазмонных НЧ на оптические свойства эритрозина в пленках ПВХ важны с прикладной точки зрения, поскольку для создания современных оптоэлектронных устройств необходимы минимизация безызлучательных и усиление излучательных процессов в системах, содержащих молекулы люминофора и НЧ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект № FSGU-2023-0003.

- 
- [1] Князев К.И., Якуненков Р.Е., Зулина Н.А. и др. // *Оптика и спектроскопия*. **125**, вып. 4. 556. (2018).
- [2] Murai S., Oka S., Azzam S.I. et al. // *Optics Express*. **27**, Iss. 4. 5083. (2019).
- [3] Камалиева А.Н., Торопов Н.А., Богданов К.В., Вартамян Т.А. // *Оптика и спектроскопия*. **124**, вып. 3. 324. (2018).
- [4] Bian Y., Liu S., Zhang Y. et al. // *Nanoscale Research Letters*. **16**. 90. (2012).
- [5] Ribeiro T., Baleizgo C., Farinha J.S. // *Scientific Reports*. **7**. 2440. (2017).
- [6] Ostrowski J.C., Mikhailovsky A., Bussian D.A. et al. // *Adv. Funct. Mater.* **16**. 1221. (2006).
- [7] Pacioni N.L., González-Béjar M., Alarcyn E. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* **132**, N 18. 6298. (2010).
- [8] Wang C., Zhang X., Liu K. et al. // *J. Phys. Chem. C*. **123**. 27717. (2019).
- [9] Seo C., Lee J., Kim M.S. et al. // *Chem. Phys. Lett.* **676** 134. (2017).
- [10] Temirbayeva D., Ibrayev N., Kucherenko M. // *Journal of Luminescence*. **243**. 118642. (2022).
- [11] Song P., Wang J.-H., Zhang M. et al. // *Sci. Adv.* **4**. 0292. (2018).
- [12] Frens G. // *Nat Phys. Sci.* **241**. 20. (1973).
- [13] Tripatni G.N.R., Clements V. // *J. Phys. Chem.* **107**. 11125. (2003).

## The effect of gold and silver nanoparticles on the optical properties of erythrosine in a polyvinyl alcohol film

F.Yu. Mushin<sup>a</sup>, A.P. Rusinov<sup>b</sup>, T.M. Chmereva<sup>c</sup>

*Department of Radiophysics and Electronics, Faculty of Physics, Orenburg State University  
Orenburg 460018, Russia*

*E-mail: <sup>a</sup>fedor.mushin@yandex.ru, <sup>b</sup>sano232@mail.ru, <sup>c</sup>chmereva@yandex.ru*

The results of an experimental study of the effect of gold and silver nanoparticles (NPs) on the optical absorption and luminescence of erythrosine molecules in a polyvinyl alcohol (PVA) film are presented. It is shown that the presence of plasmonic NPs leads to an increase of the light absorption by molecules, a reduction of the phosphorescence lifetime and a non-monotonic change of the fluorescence and phosphorescence intensity of molecules depending on the concentration of NPs. As the NPs concentration increases, an increase of the luminescence intensity is first observed, which after reaching the maximum is replaced by a decrease.

PACS: 73.20.Mf, 33.50.-j

*Keywords:* plasmonic nanoparticle, organic dye, optical absorption, fluorescence, phosphorescence.

*Received 25 May 2023.*

### Сведения об авторах

1. Мушин Федор Юрьевич — аспирант; тел.: (3532) 37-28-40, e-mail: fedor.mushin@yandex.ru.
2. Русинов Александр Петрович — канд. физ.-мат. наук, доцент, зав. кафедрой; тел.: (3532) 37-28-40, e-mail: sano232@mail.ru.
3. Чмерева Татьяна Михайловна — доктор физ.-мат. наук, доцент, профессор; тел.: (3532) 37-28-40, e-mail: chmereva@yandex.ru.