

02

Перенос энергии электронного возбуждения между молекулами красителей, адсорбированных в одномерных фотонных кристаллах

© Ю.А. Строчкова, С.Е. Свяховский, А.М. Салецкий[✉]

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,
119991 Москва, Россия

[✉] e-mail:sam@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 31.03.2018 г.

Экспериментально исследован перенос энергии электронного возбуждения между молекулами кумарина 7 (донор) и родамина Б (акцептор) в одномерных фотонных кристаллах на основе окисленного мезопористого кремния и в аналогичной матрице, не обладающей свойствами фотонного кристалла. По тушению флуоресценции донора и по сенсibilизированной люминесценции акцептора определены эффективности переноса возбуждения между молекулами донора и акцептора. Установлено увеличение эффективности переноса энергии электронного возбуждения в фотонном кристалле по сравнению с пористым кремнием.

DOI: 10.21883/OS.2018.08.46360.94-18

Введение

Процессы переноса энергии электронного возбуждения (ПЭЭВ) применяются в многочисленных приложениях, таких как светоизлучающие и светособирающие устройства на основе полупроводниковых наноструктур [1], в биосенсорах [2], во флуоресцентной микроскопии для исследования клеток [3]. Поэтому ПЭЭВ широко исследуется как теоретически [4,5], так и экспериментально [6,7]. При этом проблемы ПЭЭВ в молекулах в однородных средах довольно хорошо изучены, а в системах с ограниченной геометрией (пористые матрицы, коллоиды, мицеллы и др.) изучены менее детально, несмотря на то, что в пористых системах эффективность энергообмена между адсорбированными молекулами изменяется и наблюдается размерный эффект такой эффективности [8,9].

Как известно, эффективность ПЭЭВ зависит от расстояния между люминофорами и критического радиуса переноса энергии, который в свою очередь определяется перекрытием спектров излучения донора и поглощения акцептора, взаимной ориентацией диполей донора и акцептора, показателем преломления среды. Эффективность ПЭЭВ обычно исследовалась в зависимости от расстояния между активными молекулами в конденсированных средах с постоянным показателем преломления, а в системах с изменяющимся показателем преломления таких исследований очень мало. В связи с этим становится актуальным изучение ПЭЭВ в фотонных кристаллах (ФК), показатель преломления которых периодически изменяется в одном, двух или трех направлениях с периодом порядка длины волны. Характерной особенностью ФК является наличие фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) — спектрального интервала, внутри которого локальная плотность фотонных мод (ФМ) равна нулю, а по его краям резко возрастает.

К настоящему моменту опубликовано небольшое число работ, посвященных экспериментальному исследова-

нию ПЭЭВ между люминофорами внутри трехмерных ФК [10–12]. В этих работах показано, что в случае, когда ФЗЗ перекрывается со спектром излучения донора, эффективность ПЭЭВ в ФК выше, чем в средах, не обладающих свойствами ФК, или чем в ФК, ФЗЗ которых не перекрывается со спектром излучения донора. Однако для одномерных ФК подобные исследования не проводились.

ФК на основе окисленного мезопористого кремния (ПК) объединяют свойства как ФК, так и пористых структур с ограниченной геометрией и представляют интерес в качестве матрицы для молекул, влияющей на процесс переноса энергии между ними. Спектральные характеристики и оптические свойства таких структур в последнее время активно изучаются [13]. Целью настоящей работы является исследование ПЭЭВ между сложными молекулами в одномерных ФК на основе окисленного ПК и сравнение с аналогичными процессами в окисленном ПК без ФЗЗ.

Материалы и методы

В исследовании использовались образцы одномерного ФК на основе окисленного ПК с переменным диаметром пор и образцы окисленного ПК с постоянным диаметром пор. Толщина образцов измерялась с помощью оптического микроскопа по срезу. Толщина используемого ФК составляет $111.42 \pm 0.14 \mu\text{m}$, ПК — $158.1 \pm 0.8 \mu\text{m}$. Средний диаметр пор ФК и ПК составляет 30 нм. Диаметр пор определялся соответствующими условиями изготовления образцов. Более подробно методика приготовления образцов описана в [14].

Спектры пропускания образцов измерялись на спектрофотометре „СОЛАР“ РВ2201 (СОЛАР, Белоруссия). Удельная поверхность образца ФК была измерена методом сорбции газов и равняется $208 \text{ m}^2/\text{g}$.

Для исследования ПЭЭВ была выбрана пара красителей Кумарин 7 (К7 — донор) и Родамин Б (РБ — акцептор). Адсорбция молекул красителей на образцы осуществлялась из этанольных растворов смеси красителей (К7+РБ). Концентрация К7 в растворах была равна $4 \cdot 10^{-5}$ mol/l, переменная концентрация акцептора РБ — от $1.33 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Концентрация К7, малая по сравнению с концентрацией РБ, была выбрана с целью исключить миграцию энергии по донорам и обратный перенос энергии от акцептора к донору. Образец погружался в раствор и высушивался.

В связи с тем, что образцы ФК и ПК отличались пористостью (эффективная пористость ФК составляет 51%, а пористость ПК — 53%) при описании ПЭЭВ в твердых образцах определялась поверхностная концентрация молекул. Для этого после измерений образцы выдерживались в известном объеме этанола. По оптической плотности вторичных растворов определено количество вещества красителя, адсорбированного в образце. Поверхностная концентрация красителя в образце определялась по формуле: $C_S = \frac{vN_A}{mS}$, где v — количество вещества во вторичном растворе, N_A — число Авогадро, m — масса образца, S — площадь поверхности, определенная методом сорбции газов N_2 -ВЕТ.

Спектры люминесценции красителей в ФК и ПК измерялись в геометрии на отражение при углах освещения и регистрации люминесценции, равных 0° по отношению к нормали к поверхности. Измерения проводились с помощью приставки к спектрофлуориметру „СОЛАР“ СМ2203 (СОЛАР, Белоруссия). Длина волны возбуждения 436 nm была выбрана с учетом того, что поглощение акцептора на этой длине волны мало. Суммарное поглощение красителей на длине волны возбуждения не превышает 0.02, что позволило не учитывать эффект внутреннего фильтра.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектральные характеристики образцов ФК и ПК и используемых красителей. Спектр пропускания для ФК (кривая 5) имеет нуль при длинах волн 500–535 nm, в то время как для ПК в этой области спектра коэффициент пропускания равен 83% и практически не изменяется. На рис. 1 (кривые 1–4) представлены нормированные на максимум спектры поглощения (1, 3) и излучения (2, 4) выбранных донорных и акцепторных красителей.

Эффективность ПЭЭВ характеризуется так называемым критическим радиусом переноса (теоретическое значение):

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 Q_D}{128 \pi^5 N_A n^4} J, \quad (1)$$

где κ^2 — ориентационный фактор ($\kappa^2 = 0.84 \times 2/3$ для случая неподвижных молекул в твердых растворах), Q_D — квантовый выход флуоресценции донора в отсутствие акцептора, n — показатель преломления

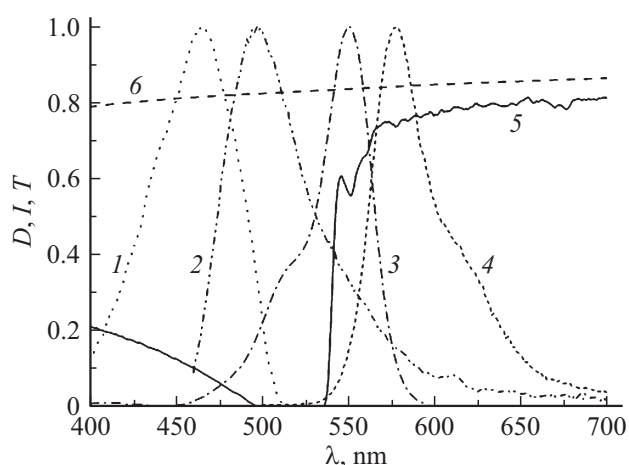


Рис. 1. Спектры поглощения D (1, 3), флуоресценции I (2, 4), и пропускания T (5, 6) для К7 (1, 2), РБ (3, 4), ФК (5) и ПК (6) (кривые 1, 2, 3, 4 нормированы на максимальное значение).

среды на частоте ПЭЭВ, J — интеграл перекрытия, рассчитываемый по формуле

$$J = \int_0^{\infty} F_D(\lambda) \cdot \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (2)$$

где $F_D(\lambda)$ — нормированный на единичную площадь спектр люминесценции донора, $\varepsilon_A(\lambda)$ — молярный десятичный коэффициент экстинкции акцептора.

В ФК происходит вариация показателя преломления образца. В этой связи вычисление теоретического значения R_0 становится некорректным, поэтому для характеристики эффективности ПЭЭВ в исследованных системах мы определили значения интегралов перекрытия J . Значения J для этанольных растворов К7+РБ равен $2.05 \cdot 10^{15}$, для ПК — $2.48 \cdot 10^{15}$ и для ФК — $7.96 \cdot 10^{15} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^4$. Увеличение интеграла перекрытия для образцов ПК вызвано небольшим смещением спектров и изменением формы спектра люминесценции К7 по сравнению с раствором. Для образцов ФК J значительно больше и обусловлено перераспределением энергии в спектрах излучения донора и поглощения акцептора ввиду наличия ФЗЗ, что указывает на увеличение эффективности ПЭЭВ между молекулами в ФК по сравнению с образцами ПК.

Для анализа ПЭЭВ были измерены спектры люминесценции донор-акцепторной пары (К7+РБ) для различных концентраций РБ, а также отдельно спектры К7 и РБ в ПК и ФК. Измеренные спектры люминесценции К7 и РБ в ФК и ПК представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

Из сравнения спектров К7 в ФК и ПК (кривые 1 на рис. 2, 3) следует, что в спектре К7 в ФК появился провал, обусловленный наличием ФЗЗ, и усиление люминесценции в области длинноволнового края ФЗЗ. В целом представленные спектры (кривые 3, 4, 5 на

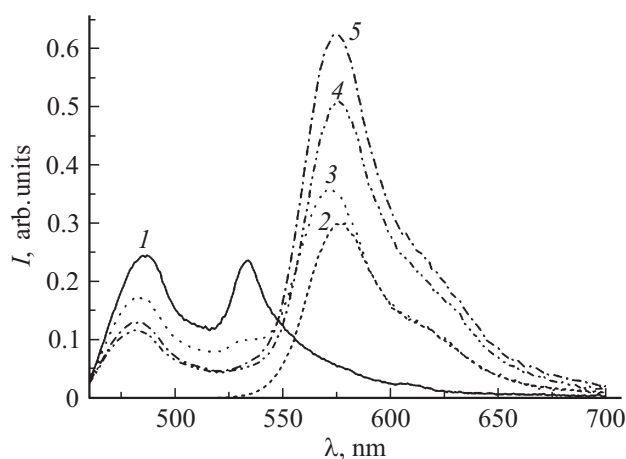


Рис. 2. Спектры люминесценции К7 (кривая 1), РБ с концентрацией $7.6 \cdot 10^{-4}$ mol/l (кривая 2), К7+РБ при различных концентрациях РБ в ФК. Концентрации РБ: 3 — $2.2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 4 — $5.4 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 5 — $6.4 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

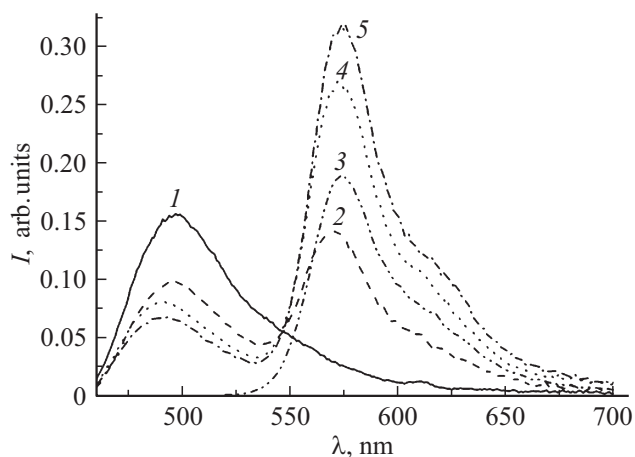


Рис. 3. Спектры люминесценции К7 (кривая 1), РБ с концентрацией $5.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l (кривая 3) и К7+РБ при различных концентрациях РБ в ПК. Концентрации РБ: 2 — $1.3 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 4 — $3.1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 5 — $5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

рис. 1 и кривые 2, 4, 5 на рис. 2) однозначно показывают, что с увеличением концентрации акцептора происходит тушение флуоресценции донора вместе с усилением излучения акцептора, превышающим собственную флуоресценцию РБ при возбуждении на длине волны 436 nm. Это указывает на увеличение передачи энергии от донора к акцептору.

Поскольку в зависимости от ориентации диполя молекулы и его координаты (и длины волны излучения) внутри ФК изменяется локальная плотность ФМ, то спектр излучения молекул, внедренных в ФК, является неоднородно уширенным. Вследствие этого люминесценция К7 в присутствии акцептора в ФК в отличие от ПК тушится неравномерно на разных длинах волн. Наибольшее тушение наблюдается в интервале длин волн 529–540 nm, совпадающем с длинноволновым пиком люминесценции

К7 и пиком спектра поглощения РБ (при нормальном падении света на образец), обусловленными высокой локальной плотностью ФМ на правом краю ФЗЗ.

Наблюдается увеличение интенсивности свечения акцептора в ФК по сравнению с ПК во всем диапазоне исследованных концентраций РБ (рис. 2 и 3), т.е. в ФК наблюдается увеличение эффективности ПЭЭВ по сравнению с аналогичными системами в ПК. Эти результаты в основном объясняются уменьшением количества доступных ФМ для радиационного распада молекул донора в ФК по сравнению с однородной средой.

Для характеристики эффективности ПЭЭВ в исследованных системах были построены зависимости относительного квантового выхода флуоресценции $\frac{\eta}{\eta_0}$ К7 от концентрации РБ. Относительный квантовый выход флуоресценции донора определялся по формуле

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{A(\lambda) I_D(\lambda)}{A_D(\lambda) I_D^0(\lambda)}, \quad (3)$$

где η, η_0 — квантовый выход флуоресценции К7 в присутствии и отсутствие молекул акцептора в системе соответственно; $I_D(\lambda), I_D^0(\lambda)$ — интегральные интенсивности люминесценции донора в присутствии и в отсутствие акцептора соответственно, $\frac{A(\lambda)}{A_D(\lambda)}$ — отношение поглощения донора в отсутствие акцептора к поглощению донора в присутствии акцептора.

Зависимость квантового выхода $\frac{\eta}{\eta_0}(C_{РБ})$ К7 в ФК (кривая 1) и ПК (кривая 2) от концентрации РБ приведена на рис. 4. Из рис. 4 видно, что эффективность тушения флуоресценции К7 с ростом концентрации РБ как для ПК, так и для ФК увеличивается. Такое поведение $\frac{\eta}{\eta_0}(C_{РБ})$ указывает на наличие ПЭЭВ между молекулами К7 и РБ. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 4 указывает, что эффективность тушения флуоресценции, а следовательно, и ПЭЭВ в ФК выше, чем в ПК в широком диапазоне концентраций РБ.

При ПЭЭВ увеличивается интенсивность флуоресценции акцептора. Для учета этого эффекта определим для различных концентраций РБ относительный показатель эффективности E_{ef} , равный

$$E_{ef} = \frac{I_A}{I_A + I_D}, \quad (4)$$

где I_A и I_D — интегральные интенсивности люминесценции донора (К7) и акцептора (РБ), определенные в результате разделения спектров. Полученные зависимости показателя E_{ef} для ФК и ПК от концентрации акцептора (РБ) приведены рис. 4 (кривые 3, 4).

Как следует из рис. 4, показатель E_{ef} растет с увеличением концентрации $C_{РБ}$ в донор-акцепторной паре. В целом значения эффективности для ФК находятся незначительно выше значений, полученных для ПК. Связано это с тем, что люминесценция акцептора в ФК в отличие от люминесценции донора изотропна и является усредненной по всем направлениям.

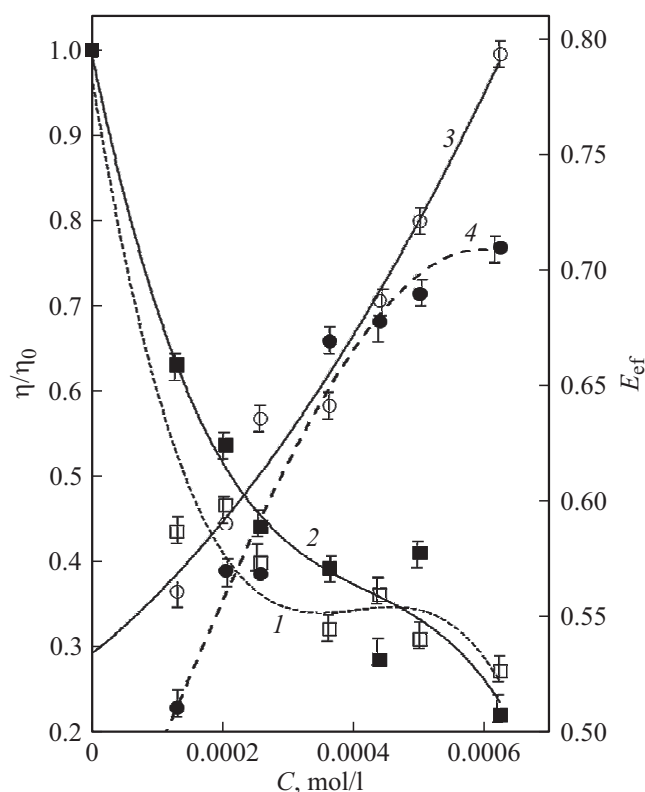


Рис. 4. Зависимости относительного квантового выхода $\frac{\eta}{\eta_0}$ донора (К7) (1, 2) и эффективности E (3, 4) от концентрации акцептора (РБ) для ФК (1, 3) и ПК (2, 4).

С дальнейшим увеличением концентрации показатель E_{ef} для красителей в ФК и ПК растет медленнее, чем для красителей в растворе, что говорит о более плотной упаковке красителей в пористой структуре, чем в растворе.

Заключение

В работе представлены результаты исследования процессов переноса энергии электронного возбуждения между молекулами красителей в ПК и в одномерной фотонно-кристаллической пленке. Экспериментально определены эффективности переноса возбуждения между молекулами донора (Кумарин 7) и акцептора (Родамин Б) по тушению флуоресценции донора и по сенсibilизированной люминесценции акцептора. Установлены два механизма влияния ФЗЗ на межмолекулярный перенос энергии. Во-первых, неоднородное уширение спектра флуоресценции донора внутри ФК приводит к неравномерному тушению его флуоресценции на различных длинах волн в присутствии акцептора. Наибольшее тушение спектра происходит в интервале длин волн, совпадающих с максимумом спектра поглощения акцептора. Во-вторых, перераспределение энергии спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора приводит к увеличению эффективности

переноса энергии возбуждения в ФК по сравнению с ПК, что подтверждается зависимостью относительного квантового выхода донора от концентрации акцептора. На более высокую эффективность переноса возбуждения между молекулами в фотонно-кристаллической пленке по сравнению с ПК указывает и определенный экспериментально относительный показатель эффективности E_{ef} .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-02-01100.

Список литературы

- [1] Demir H.V., Hernández Martínez P.L., Govorov A. // Understanding and Modeling Förster-type Resonance Energy Transfer (FRET). Springer Briefs in Applied Sciences and Technology. Singapore: Springer, 2017. 40 p.
- [2] Shi J., Tian F., Lyu J., Yang M. // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. N 35. P. 6989. doi 10.1039/C5TB00885A
- [3] Pietraszewska-Bogiel A., Gadella T.W.J. // J. Microscopy. 2011. V. 241. N 2. P. 111. doi 10.1111/j.1365-2818.2010.03437.x
- [4] Bodunov E.N., Antonov Yu.A., Simões Gamboa A.L. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. P. 114102. doi 10.1063/1.4978396
- [5] Бодунов Е.Н., Берберан-Сантуш М.Н. // Опт. и спектр. 2015. Т. 119. № 1. С. 25. doi 10.7868/S0030403415070053; Bodunov E.N., Berberan-Santos M.N. // Opt. Spectrosc. 2015. V. 119. N 1. P. 22. doi 10.1134/S0030400X1507005X
- [6] Булаков Д.В., Салецкий А.М. // Опт. и спектр. 2008. Т. 104. № 3. С. 423; Bulakov D.V., Saletskiy A.M. // Opt. Spectrosc. 2008. V. 104. N 3. P. 374. doi 10.1007/s11449-008-3010-9
- [7] Пащенко В.З., Коновалова Н.В., Багдашкин А.Л., Горюхов В.В., Тусов В.Б., Южаков В.И. // Опт. спектр. 2012. Т. 112. № 4. С. 568; Paschenko V.Z., Gorokhov V.V., Tusov V.B., Bagdashkin A.L., Yuzhakov V.I., Konovalova N.V. // Opt. Spectrosc. 2012. V. 112. N 4. P. 519. doi 10.1134/S0030400X12040169
- [8] Старокуров Ю.В., Летута С.Н., Пашкевич С.Н., Антропова Т.В., Гордеева Ю.А., Салецкий А.М. // Опт. и спектр. 2012. Т. 114. № 1. С. 95. doi 10.7868/S003040341301025X; Starokurov Y.V., Gordeeva Y.A., Saletsky A.M., Letuta S.N., Pashkevich S.N., Antropova T.V. // Opt. Spectrosc. 2013. V. 114. N 1. P. 87. doi 10.1134/S0030400X13010256
- [9] Afanasyev D.A., Ibrayev N.K., Saletsky A.M., Starokurov Y.V., Gun'ko V.M., Mikhailovsky S.V. // J. Luminesc. 2013. V. 136. P. 358. doi 10.1016/j.jlumin.2012.11.013
- [10] Kedia S., Sinha S. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. N 16. P. 8924. doi 10.1021/jp512954p
- [11] Kolaric B., Baert K., Auweraer M.V.D., Vallee R.A.L., Clays K. // Chem. Mater. 2007. V. 19. N 23. P. 5547. doi 10.1021/cm0713935
- [12] Zou L., Sui N., Wang Y.H., Qian C., Ma Y.G., Zhang H.Z. // J. Luminesc. 2015. V. 158. P. 281. doi 10.1016/j.jlumin.2014.10.016
- [13] Горелик В.С., Яшин М.М., Dongxue Di, Guang Tao Fei // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 2. С. 171. doi 10.21883/OS.2018.02.45519.177-17
- [14] Syakhovskiy S.E., Maydykovskiy A.I., Murzina T.V. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. N 1. P. 013106. doi 10.1063/1.4732087