

КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37

Е.В.Селиверстова, Н.Х.Ибраев, Г.С.Сейсенбаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, Институт молекулярной нанофотоники
(E-mail: genia_sv@mail.ru)

Индуктивно-резонансный перенос энергии между молекулами кумарина 7 и миристината родамина 6 Ж

Исследован перенос энергии электронного возбуждения от молекул кумарина 7 к молекулам миристината родамина 6 Ж. Показано, что безызлучательный процесс переноса энергии осуществляется по индуктивно-резонансному механизму. Рассчитаны интегралы перекрытия и критические радиусы переноса энергии. Выяснено, что экспериментальные условия являются оптимальными для переноса энергии от молекул донора к молекулам акцептора. Полученные данные могут быть использованы для увеличения сбора световой энергии и улучшения преобразования солнечной энергии в электрическую фотовольтаическими ячейками, сенсibilизированными органическими красителями.

Ключевые слова: индуктивно-резонансный перенос энергии, органические красители, растворы, спектрально-люминесцентные свойства

Введение

Изучение протекания механизмов фотопроцессов в системах на основе органических молекул и понимание механизмов трансформации энергии электронного возбуждения в них открывают большие перспективы для современного материаловедения, физики наноразмерных и молекулярных структур, гетерогенного катализа, фотоактивированных реакций. Результаты таких исследований важны и для моделирования фотобиологических процессов. Процессы релаксации и трансформации энергии электронного возбуждения в молекулярных системах на основе молекул красителей играют главенствующую роль в функционировании природных и искусственных светособирающих антенн.

Весьма универсальная проблема — перенос энергии электронного возбуждения, лежащий в основе этих процессов, поскольку он является промежуточным между актом возбуждения электронов и теми конечными процессами, в которых энергия возбужденных электронов используется [1, 2].

В последнее время проблема протекания межмолекулярного безызлучательного переноса энергии приобрела особенную актуальность в связи с перспективностью применения данного процесса в фотовольтаических ячейках, сенсibilизированных органическими красителями. В нескольких работах было показано, что использование индуктивно-резонансного переноса энергии позволяет увеличить характеристики ячейки до 45 % [3, 4].

В настоящей статье приведены результаты исследования переноса энергии электронного возбуждения между молекулами органических красителей кумариновой и ксантеновой групп. Выбор указанных красителей обусловлен тем, что класс кумариновых и ксантеновых красителей широко применяется для получения активных сред в лазерах и солнечных ячейках в качестве сенсibilизаторов.

Экспериментальная часть

В качестве донора энергии электронного возбуждения был выбран кумарин 7, а в качестве акцептора — новый краситель ксантеновой группы — миристинат родамина 6 Ж (родамин).

Химические структуры исследуемых соединений приведены на рисунке 1.

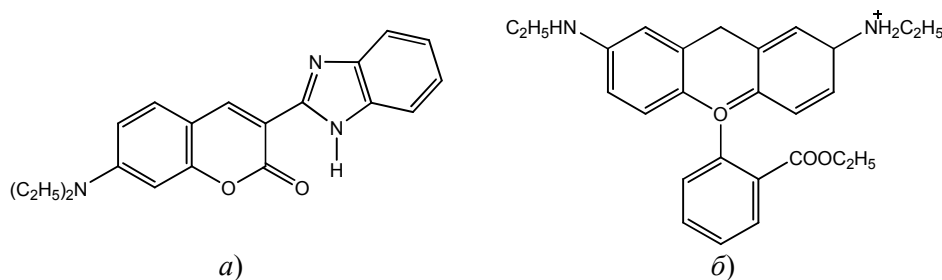


Рисунок 1. Структурные формулы кумарина 7 (а) и метиленового роданина 6 Ж (б)

Красители были синтезированы в Научном центре «НИОПИК» (Москва, Россия) и использованы без дополнительной очистки. В качестве растворителя выбран этанол, очищенный перегонкой.

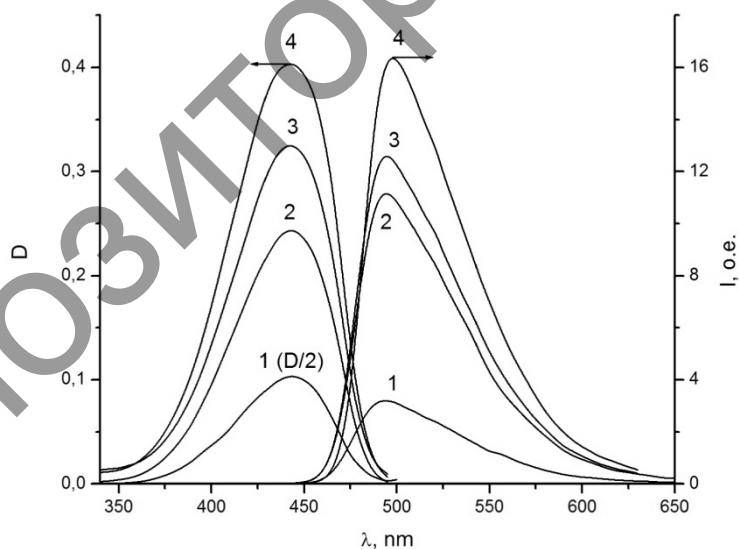
Были приготовлены растворы молекул в этаноле с концентрацией от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Спектры поглощения и флуоресценции растворов красителей измерялись на спектрометре CM2203.

Результаты и их обсуждение

Известно, что форма и положение полос поглощения и флуоресценции красителей существенным образом зависят не только от особенностей строения его молекул, но и от условий микроокружения, в которых находятся эти молекулы [5, 6].

С целью определения оптимальных условий для осуществления переноса энергии электронного возбуждения были исследованы спектрально-люминесцентные свойства красителей в растворах различной концентрации.

На рисунке 2 приведены спектры поглощения и флуоресценции кумарина 7 в этаноле. Возбуждение флуоресценции производилось на длине волны 420 нм. Регистрация спектров возбуждения осуществлялась на двух длинах волн — 495 и 550 нм.



(Этанол, $\lambda_{\text{воб}} = 420$ нм); 1, 1' — 10^{-6} ; 2, 2' — $5 \cdot 10^{-6}$; 3, 3' — 10^{-5} ; 4, 4' — $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Рисунок 2. Спектры поглощения (1–4) и флуоресценции (1'–4') кумарина 7 в растворе

Как видно из рисунка, максимум полосы поглощения при $C = 10^{-6}$ моль/л приходится на 445 нм. С увеличением концентрации молекул красителя заметных сдвигов максимума спектров поглощения не происходит. Однако наблюдается уширение полос поглощения. Максимум спектра флуоресценции раствора с минимальной концентрацией красителя приходится на 491 нм. С ростом концентрации молекул люминофора происходит сдвиг полос флуоресценции в длинноволновую область, при-

мерно на 10 нм. Наилучшей излучательной способностью обладает раствор с концентрацией молекул кумарина 7 $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Однако, как показали данные спектров возбуждения флуоресценции, при данной концентрации в спектре наблюдается появление второй полосы с максимумом около 472 нм (рис. 3), тогда как для остальных растворов спектры возбуждения полностью совпадают со спектрами поглощения. Данная полоса возбуждения может быть приписана молекулярным агрегатам [7]. Спектральные характеристики растворов кумарина 7 приведены в таблице 1.

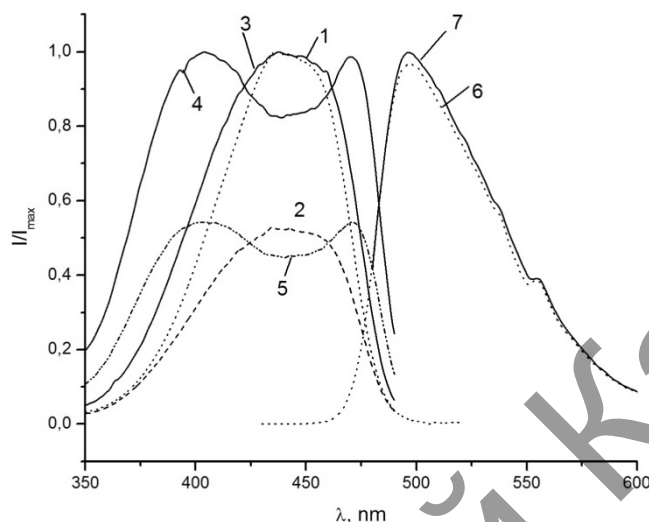


Рисунок 3. Нормированные спектры поглощения (1) и возбуждения флуоресценции (3, 4 — $\lambda_{\text{рег}} = 495$ нм; 2, 5 — $\lambda_{\text{рег}} = 550$ нм) и флуоресценции (6 — $\lambda_{\text{в}} = 420$ нм; 7 — $\lambda_{\text{в}} = 475$ нм) раствора кумарина 7 при концентрациях 10^{-5} моль/л (кривые 2, 3) и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (кривые 1, 4–7)

Т а б л и ц а 1

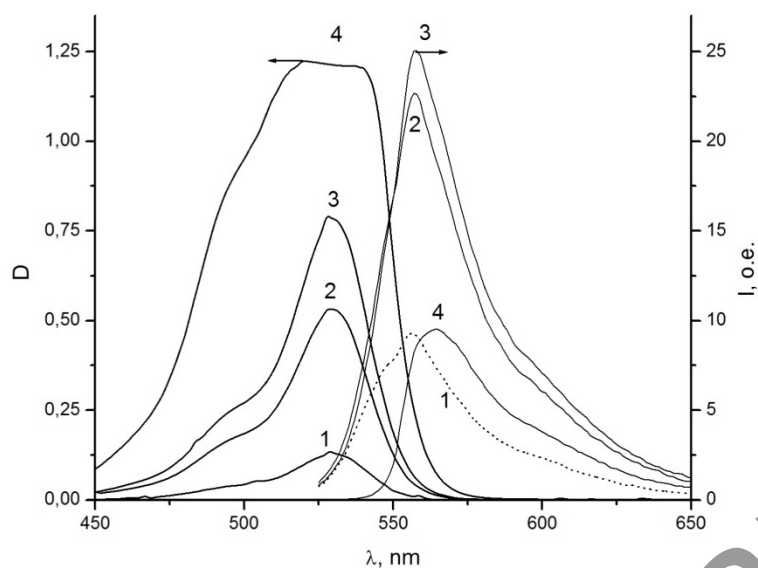
Спектральные характеристики растворов кумарина 7

Концентрация красителя, моль/л	λ_{abs} , нм	$\lambda_{1/2\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм $\lambda_{\text{в}} = 420$	$\lambda_{\text{фл}}$, нм $\lambda_{\text{в}} = 460$	$\lambda_{1/2\text{ф}}$, нм
10^{-6}	444	62	493		65
$5 \cdot 10^{-6}$	444	65	495	495	65
10^{-5}	445	65	497	495	65
$5 \cdot 10^{-5}$	440–453	67	500	497	61

На рисунке 4 представлены спектры поглощения и флуоресценции растворов миристината родамина 6 Ж.

Максимум полосы поглощения раствора с концентрацией молекул красителя, равной 10^{-6} моль/л, расположен при 530 нм. Рост числа молекул люминофора в растворе не приводит к заметному уширению или сдвигу спектров поглощения, вплоть до концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При указанной концентрации наблюдается широкая полоса с максимумом около 520–540 нм, полуширина которой почти вдвое выше, чем у остальных спектров поглощения. Спектральные характеристики растворов красителя представлены в таблице 2.

Фотовозбуждение образцов осуществлялось двумя длинами волн — 515 и 490 нм. В полученных спектрах флуоресценции (рис. 4) проявляются отчетливые полосы с максимумом при 556 нм. При увеличении числа молекул красителя происходит батохромный сдвиг максимума интенсивности спектра флуоресценции до $\lambda_{\text{макс}} = 564$ нм для $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При возбуждении растворов в коротковолновой полосе поглощения значительных изменений формы и положения полос флуоресценции зарегистрировано не было.



1, 1' — 10^{-6} ; 2, 2' — $5 \cdot 10^{-6}$; 3, 3' — 10^{-5} ; 4, 4' — $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Рисунок 4. Спектры поглощения (1–4) и флуоресценции (1'–4', $\lambda_{\text{в}} = 515$ нм) растворов миристината родамина 6 Ж

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики растворов миристината родамина 6 Ж

Концентрация красителя, моль/л	λ_{abs} , нм	λ_{abs} , плечо, нм	$\lambda_{1/2\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм $\lambda_{\text{в}} = 515$	$\lambda_{\text{фл}}$, нм $\lambda_{\text{в}} = 490$	$\lambda_{1/2\text{ф}}$, нм
10^{-6}	530	500–505	32	556	600	36
$5 \cdot 10^{-6}$	530	500–505	32	558	600	35
10^{-5}	530	500–505	33	558	600	34
$5 \cdot 10^{-5}$	520–540	495–500	66	564	600	38

Максимальной интенсивностью флуоресценции обладает раствор с концентрацией молекул красителя, равной 10^{-5} моль/л при $\lambda_{\text{в}} = 515$ нм. Тушение интенсивности флуоресценции с увеличением числа молекул в растворе объясняется тем, что энергия возбуждения захватывается нелюминесцирующими агрегатами молекул красителя [7], наличие которых подтверждается тем, что спектр поглощения раствора с концентрацией родамина $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л сильно уширен и гипсохромно сдвинут относительно полос поглощения раствора с $C = 10^{-6}$ моль/л.

Используя полученные данные о влиянии концентрации молекул красителей в растворах на их спектрально-люминесцентные свойства, было проведено исследование безызлучательного процесса переноса энергии электронного возбуждения в растворе.

Концентрация молекул донора оставалась постоянной и составляла 10^{-5} моль/л. Концентрация молекул акцептора варьировалась от 10^{-7} до 10^{-5} моль/л. Содержание молекул кумарина 7 во всех растворах контролировалось по оптической плотности в максимуме полосы поглощения и было одинаковым. Фотовозбуждение образцов проводилось в полосе поглощения донора на длине волны, равной 420 нм.

Известно, что условием эффективной передачи энергии электронного возбуждения служит [8]:

а) наличие перекрытия спектров поглощения акцептора и спектра флуоресценции донора энергии; б) высокие значения квантового выхода флуоресценции донора и коэффициента экстинкции акцептора; в) небольшое значение интеграла перекрытия между собственными спектрами поглощения и флуоресценции донора и акцептора для обеспечения дезактивации энергии по излучательному каналу.

На рисунке 5 представлены нормированные спектры поглощения и флуоресценции донора и акцептора электронной энергии. Из рисунка видно, что максимумы спектров флуоресценции кумарина 7 и миристината родамина 6 Ж расположены на расстоянии 60 нм, что позволяет идентифицировать их отдельно. Условие наличия перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора

также соблюдается. Относительный квантовый выход флуоресценции донора равен 0,7, а коэффициент экстинкции акцептора — $8 \cdot 10^4$ моль⁻¹ л см⁻¹.

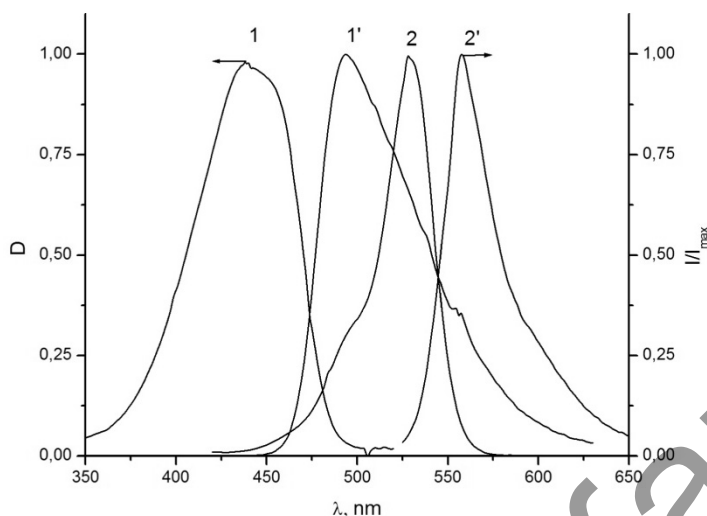


Рисунок 5. Нормированные спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (1', 2') растворов донора (1, 1') и акцептора (2, 2'), $C = 10^{-5}$ моль/л

Зависимость интенсивности свечения в максимуме спектра флуоресценции донора и акцептора в зависимости от концентрации молекул миристината родамина 6 Ж представлены на рисунке 6.

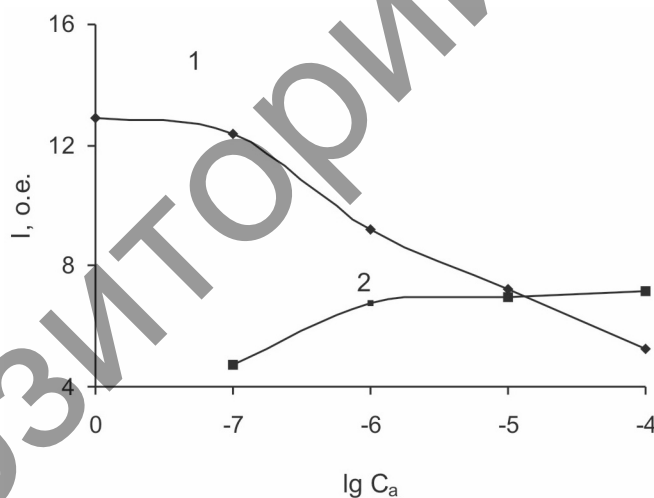
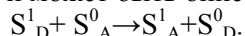


Рисунок 6. Зависимость интенсивности флуоресценции донора (1) и акцептора (2) в зависимости от концентрации последнего

Из рисунка видно, что с увеличением концентрации молекул акцептора в растворе интенсивность флуоресценции молекул донора тушится. В длинноволновой части спектра наблюдается возникновение флуоресценции, спектрально совпадающей с полосой флуоресценции акцептора. Поскольку при возбуждении молекул акцептора длиной волны 390 нм заметной флуоресценции зарегистрировано не было, появление указанной выше длинноволновой полосы свечения следует отнести к сенсibilизованной флуоресценции молекул акцептора. Сенсibilизованная флуоресценция является результатом переноса энергии электронного возбуждения от молекул кумарина к молекулами родаминового красителя. Так как спектры флуоресценции донора и акцептора имеют значительное перекрытие, а расстояние между молекулами в растворе не способствует перекрыванию электронных оболочек молекул (обменно-резонансные взаимодействия), то перенос энергии осуществляется по индуктивно-резонансному механизму и может быть описан схемой [1]



Эффективность переноса энергии электронного возбуждения может быть охарактеризована критическим расстоянием R_0 — расстоянием между молекулами донора и акцептора, на котором вероятность переноса равна вероятности спонтанной дезактивации. Это расстояние можно вычислить по формуле Ферстера [1]:

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln 10 \Phi^2 q_{0Д}}{128 \pi^5 n^4 N} \int I_D^H(\nu) \varepsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu,$$

где Φ — ориентационный фактор; $q_{0Д}$ — квантовый выход возбужденного состояния донора в отсутствие тушителя; n — показатель преломления среды на частоте переноса энергии; $I_D^H(\nu)$ и $\varepsilon_A(\nu)$ — нормированные спектр излучения донора и поглощения акцептора соответственно, N — число Авогадро. Вторая часть выражения представляет собой интеграл перекрытия.

На основании данного выражения были определены интегралы перекрытия спектров поглощения и флуоресценции донора и акцептора, а также флуоресценции донора и флуоресценции акцептора (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные значения интегралов перекрытия и R_0

Раствор	Интеграл перекрытия, $M^{-1} \text{ см}^3$	R_0 , Å	C_0 , моль/л
Донор	$5,8 \cdot 10^{-12}$	94,2	4
Акцептор	$7,4 \cdot 10^{-14}$	48	8
Донор+акцептор	$2,4 \cdot 10^{-13}$	55,3	7

На основании рассчитанных значений критического радиуса переноса энергии можно оценить значение критической концентрации, при которой вероятность переноса энергии равна 50%, по следующей формуле [9]:

$$C_0 = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{1}{NR_0^3} \right).$$

Рассчитанные значения критических концентраций представлены в таблице 3.

Из рассчитанных данных видно, что в исследуемых растворах концентрация донорных и акцепторных молекул меньше рассчитанных критических значений. А это значит, что большая часть энергии возбуждения, поглощаемая молекулой донора, будет трансформироваться в излучение или безызлучательно передаваться молекуле акцептора.

Заключение

Таким образом, в данной работе проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств молекул органических красителей и подобраны условия для осуществления переноса энергии электронного возбуждения между молекулами кумаринового и ксантенового красителей. Показано, что безызлучательный процесс переноса энергии осуществляется по индуктивно-резонансному механизму. Рассчитаны интегралы перекрытия и критические радиусы переноса энергии. Выяснено, что экспериментальные условия являются оптимальными для переноса энергии от молекул донора к молекулам акцептора. Полученные данные могут быть использованы для увеличения сбора световой энергии и улучшения преобразования солнечной энергии в электрическую фотовольтаическими ячейками, сенсibilизированными органическими красителями.

Работа выполнена при поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № 1197/ГФ).

Список литературы

- 1 Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.В., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. — Л.: Наука, 1977. — 311 с.
- 2 Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. — М.: Наука, 1978. — 384 с.

- 3 Bailey Sh.T., Lokey G.E., Hanes M.S. et al. Optimized excitation energy transfer in a three-dye luminescent solar concentrator // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2007. — Vol. 91. — P. 67–75.
- 4 Guo M., Diao P., Ren Y.-J., Meng F. et al. Photoelectrochemical studies of nanocrystalline TiO₂ co-sensitized by novel cyanine dyes // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2005. — Vol. 88. — P. 23–35.
- 5 Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. — Л.: Наука, 1967. — 616 с.
- 6 Бахшиев Л.Н. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука, 1979. — 343 с.
- 7 Южаков В.И. Агрегация молекул красителей и ее влияние на спектрально-люминесцентные свойства красителей // *Успехи химии*. — 1992. — Т. 61. — С. 1114–1141.
- 8 Паркер С. Фотолуминесценция растворов. — М.: Мир, 1972. — 510 с.
- 9 Jankowski D., Bojarski P., Kwieket P. et al. Donor-acceptor nonradiative energy transfer mediated by surface plasmons on ultrathin metallic films // *Chemical Physics*. — 2010. — Vol. 373. — P. 238–242.

Е.В.Селиверстова, Н.Х.Ыбыраев, Г.С.Сейсенбаева

Миристинат родамин 6 Ж және кумарин 7 молекуласы арасындағы индуктивті-резонанстық энергия алмасулары

Кумарин 7 молекуласынан миристинат родамин 6 Ж молекуласына дейін электронды қозудың энергия алмасулары зерттелді. Сәуле шығармайтын үдерістің энергия алмасуы индуктивті-резонанстық механизм бойынша орындалатыны көрсетілген. Энергия алмасуының критикалық радиусы және бөгеу интегралы есептелді. Донор молекуласынан акцептор молекуласына энергия алмастыру үшін эксперименталды шарттар оңтайлы болып табылатыны анықталды. Алынған нәтижелер сенсibiliзденген органикалық бояғыш пен күн энергиясын электрлікке түрлендірілген фотовольтаикалық ұяшықтармен жинау және жарық энергиясының жиынтығын ұлғайту үшін қолданылуы мүмкін.

Ye.V.Seliverstova, N.Kh.Ibrayev, G.S.Seysenbayeva

Inductive-resonant energy transfer between molecules of Coumarine 7 and Myristate Rhodamine 6 G

Electron excitation energy transfer between molecules Coumarine 7 and Myristate Rhodamine 6 G is studied. It is shown, that nonradiative energy transfer occur via inductive-resonance mechanism. The overlap integrals and the critical radius of energy transfer are calculated. It was found that the experimental conditions are optimal for the transfer of energy from donor molecules to acceptor molecules. The obtained data can be used to increase the collection of light energy and improve the conversion of solar energy into electrical energy by photovoltaic cells sensitized with organic dyes.

References

- 1 Ermolayev V.L., Bodunov E.N., Svshnikova E.B., Shakhveredov T.A. *Nonradiative electron excitation energy transfer*, Leningrad: Nauka, 1977, 311 p.
- 2 Agranovich V.M., Galanin M.D. *Electron excitation energy transfer in condensed matters*, Moscow: Nauka, 1978, 384 p.
- 3 Bailey Sh. T., Lokey G.E., Hanes M.S. et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, vol. 91, p. 67–75.
- 4 Guo M., Diao P., Ren Y.-J., Meng F. et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, vol. 88, p. 23–35.
- 5 Terenin A.N. *Photonics of dye molecules*, Leningrad: Nauka, 1967, 616 p.
- 6 Bakhshiyev L.N. *Spectroscopy of intermolecular interactions*, Moscow: Nauka, 1979, 343 p.
- 7 Yuzhakov V.I. *Uspekhi Khimii* [Russian Chemical Rev.], 1992, vol. 61, p. 1114–1141.
- 8 Parker S. *Photoluminescence of solutions*, Moscow: Mir, 1972, 510 p.
- 9 Jankowski D., Bojarski P., Kwieket P. et al. *Chemical Physics*, 2010, vol. 373, p. 238–242.