

## УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЕЙ В ФОТОННОМ КРИСТАЛЛЕ

Ю. А. Строкова, С. А. Свяховский, А. М. Салецкий\*

УДК 535.374;544.223.22

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 2, Россия; e-mail: sam@physics.msu.ru

(Поступила 29 мая 2018)

Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики смеси красителей кумарин 7+родамин Б, инфильтрованных в одномерный фотонный кристалл на основе мезопористого кремния. Зафиксирован перенос энергии электронного возбуждения между молекулами, сопровождающийся тушением флуоресценции донора (кумарина 7) и усилением излучения акцептора (родамина Б). Установлена угловая зависимость эффективности переноса энергии возбуждения в донорно-акцепторной паре, обусловленная истощением доступных фотонных мод для радиационного распада донора в фотонном кристалле по сравнению с однородной средой и зависящая от спектрального положения фотонной стоп-зоны фотонного кристалла.

**Ключевые слова:** одномерный фотонный кристалл, фотонная запрещенная зона, перенос энергии, молекула красителя, донор, акцептор, кумарин 7, родамин Б.

*Spectral-luminescent characteristics of a mixture of coumarin 7+rhodamine B dyes infiltrated into a one-dimensional photonic crystal based on mesoporous silicon are investigated. The electron excitation energy transfer between molecules, accompanied by the quenching of the donor fluorescence (coumarin 7) and the enhancement of the acceptor emission (rhodamine B) is detected. The angular dependence of the excitation energy transfer efficiency in the donor-acceptor pair is established; it is due to the depletion of available photon modes for the radiative decay of the donor in a photonic crystal in comparison with the homogeneous medium and depends on the spectral position of the photonic stop zone of a photonic crystal.*

**Keywords:** one-dimensional photonic crystal, photonic band gap, energy transfer, dye molecule, donor, acceptor, coumarin 7, rhodamine B.

**Введение.** В настоящее время структуры с пространственной периодической модуляцией диэлектрической проницаемости с периодом порядка длины волны света и фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) в спектре собственных электромагнитных состояний привлекают внимание с точки зрения как фундаментальных исследований взаимодействия света с веществом, так и практического применения в новом поколении перспективных оптоэлектронных приборов [1—3]. Такие структуры называются фотонными кристаллами (ФК). В них ФЗЗ представляет собой интервал частот, в пределах которого свет, распространяющийся в определенных направлениях, экспоненциально затухает.

На сегодняшний день существует большое количество ФК, различных по размерности, способу получения, используемым материалам. Наиболее исследованы трехмерные ФК на основе опалов, поскольку они обеспечивают удобный путь для управления и изменения распространения электромагнитных волн [4—6]. В последнее время широко используются одномерные ФК, в первую очередь не трудоемкие в изготовлении ФК на основе мезопористого кремния, объединяющие собой пористую структуру и систему, обладающую фотонной запрещенной зоной. Эти материалы могут применяться в оптике благодаря свойству селективного отражения, а также в качестве химических, биологических и газовых сенсоров из-за высокой удельной поверхности [7—9].

---

## ANGULAR DEPENDENCE OF THE EFFICIENCY OF ELECTRONIC EXCITATION ENERGY TRANSFER BETWEEN DYE MOLECULES IN A PHOTONIC CRYSTAL

Yu. A. Strokovaya, S. A. Svyakhovskiy, A. M. Saletskiy\* (M. V. Lomonosov Moscow State University,  
1/2 Leniskie Gori, Moscow, 119991, Russia; e-mail: sam@physics.msu.ru)

Процессы переноса энергии электронного возбуждения (ПЭЭВ) используются в многочисленных приложениях, таких как светоизлучающие и светособирающие устройства на основе полупроводниковых наноструктур, в биосенсорах, во флуоресцентной микроскопии для исследования клеток. Поэтому ПЭЭВ широко исследуется в различных системах [10—12]. При этом процессы ПЭЭВ в молекулах в однородных средах довольно хорошо изучены, а в системах с ограниченной геометрией (пористых матрицах, коллоидах, мицеллах и др.) — менее детально, несмотря на то что в пористых системах эффективность энергообмена между адсорбированными молекулами изменяется и наблюдается размерный эффект такой эффективности [13, 14].

Отличительной особенностью ФК на основе мезопористого кремния является то, что они могут служить матрицей практически для любых люминофоров: органических красителей, полупроводниковых квантовых точек, полимеров; их внедрение в структуру пористого кремния незатруднительно. ФК на основе окисленного пористого кремния имеют ФЗЗ в видимом диапазоне, спектральное положение которой определяется параметрами электрохимического травления и является параметром, зависящим от угла наблюдения. Такие ФК предоставляют широкие возможности для модифицирования спектров люминофоров и представляют интерес с точки зрения увеличения эффективности безызлучательного переноса энергии [15].

В данной работе исследовано влияние перестройки ФЗЗ на ПЭЭВ между донором кумарином 7 (К7) и акцептором родамином Б (РБ).

**Материалы и методы.** Изготовлены образцы (пленки) одномерного ФК на основе окисленного мезопористого кремния с переменным диаметром пор по методике [16]. Толщина образцов  $111.42 \pm 0.14$  мкм измерена с помощью оптического микроскопа по срезу. Средний диаметр пор ФК и пористого кремния 30 нм.

Для исследования ПЭЭВ выбрана пара красителей К7 (донор) и РБ (акцептор). Адсорбция молекул красителей на образцы осуществлялась из этанольных растворов смеси красителей (К7+РБ). Для исключения миграции энергии по донорам и обратного переноса энергии от акцептора к донору выбрана концентрация К7 в растворах  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л, концентрация РБ  $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Спектры пропускания образцов измерены на спектрофотометре “Солар” РВ2201 (“Солар”, Беларусь). Спектры люминесценции красителей в ФК измерены в геометрии на отражение. Измерения проведены с помощью приставки к спектрофлуориметру “Солар” СМ2203 (“Солар”, Беларусь). Длина волны возбуждения 436 нм выбрана с учетом того, что поглощение акцептора на ней мало.

Спектры люминесценции при различных углах регистрации измерены с помощью установки, состоящей из простого гониометра, в центре которого устанавливается образец, и приставки Хобби, представляющей собой два оптических световода для вывода сигнала возбуждения и сбора люминесценции. Световод возбуждения закреплялся независимо от гониометра, выходящий из него свет фокусировался на образец с помощью окуляра в пятно диаметром 1 мм. Оптическое волокно регистрации закреплялось непосредственно на гониометре и вращалось вокруг образца на  $360^\circ$ .

**Результаты и их обсуждение.** Передача энергии возбуждения между донором и акцептором происходит как излучательным, так и безызлучательным путем. Основной механизм безызлучательного ПЭЭВ — резонансная передача энергии возбуждения, в результате которой возбужденный донор передает энергию акцептору в основном состоянии через диполь-дипольные взаимодействия на большие расстояния. Скорость передачи энергии в этом процессе зависит от различных факторов, таких как степень перекрытия спектров излучения донора и поглощения акцептора, относительная ориентация диполей перехода и расстояние между донором и акцептором. ПЭЭВ является доминирующим механизмом передачи энергии между молекулами, когда они расположены на расстоянии 1—10 нм.

Эффективность ПЭЭВ характеризуется критическим радиусом переноса (теоретическое значение):

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

где  $\kappa^2$  — 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 среды на частоте ПЭЭВ;  $J$  — интеграл перекрытия, рассчитываемый по формуле

$$J = \int_0^\infty F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (2)$$

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

На рис. 1 (кривая 1) представлены зависимость подынтегральной функции (2)  $y = F_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4$  от длины волны (нормированной на максимум), а также спектры пропускания ФК для различных углов возбуждающего света. В спектрах пропускания 2—5 в диапазоне длин волн  $\sim 30$  нм  $T = 0\%$  (т. е. ФК обладают ФЗЗ), причем спектральное положение ФЗЗ изменяется в зависимости от угла возбуждающего света. Как видно, увеличение угла возбуждения вызывает смещение ФЗЗ и рост перекрытия  $J$  с ФЗЗ. В результате наблюдается подавление спонтанной флуоресценции молекул донора. Одновременно с этим усиливается спонтанная люминесценция акцептора, что свидетельствует об увеличении эффективности ПЭЭВ в системе.

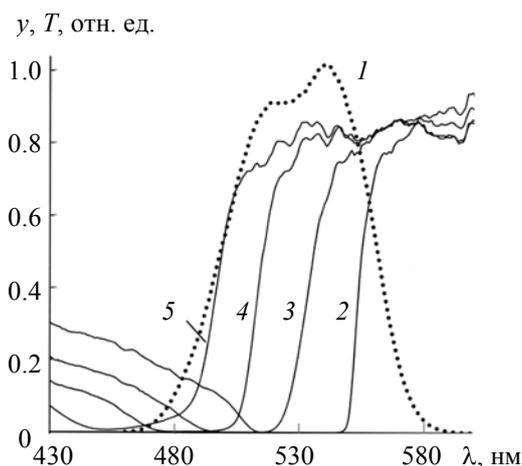


Рис. 1. Зависимость подынтегральной функции  $y$  от длины волны (1) и спектры пропускания ФК (2—5) для углов  $40^\circ$  (2),  $30^\circ$  (3),  $20^\circ$  (4) и  $10^\circ$  (5)

Измерены спектры люминесценции К7+РБ в ФК при различных углах регистрации люминесценции. На рис. 2 представлены спектры флуоресценции К7+РБ в ФК для концентраций РБ  $2 \cdot 10^{-4}$  и  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Видно, что с ростом концентрации РБ увеличивается интенсивность его флуоресценции. Кроме того, присутствие акцептора также вызывает изменение спектра К7. Во-первых, наличие акцептора приводит к общему тушению флуоресценции К7. Во-вторых, длинноволновая область спектра К7, которая перекрывается со спектром поглощения РБ, тушится сильнее, чем коротковолновая. При этом при малых концентрациях акцептора (РБ) значительно изменяется интенсивность свечения донора (К7) при разных углах регистрации (рис. 2, а).

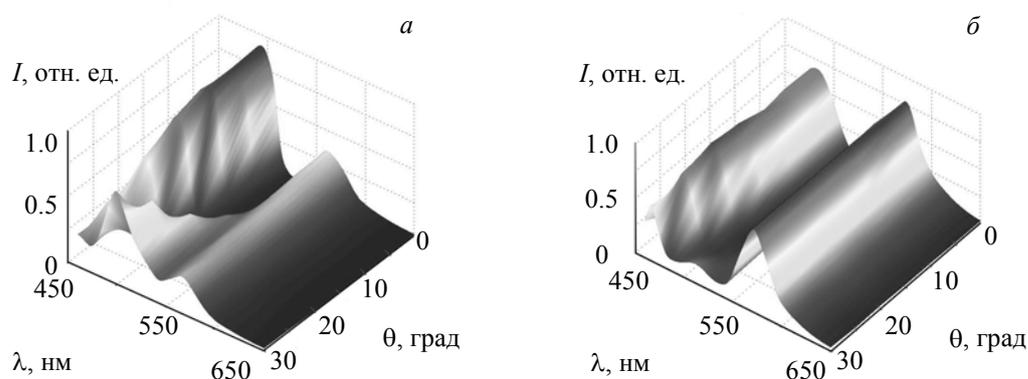


Рис. 2. Зависимости нормированных спектров флуоресценции смеси красителей К7+РБ в ФК от угла регистрации свечения для концентраций РБ  $2 \cdot 10^{-4}$  (а) и  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (б); концентрация К7  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л

Максимум спектра люминесценции РБ при малых углах регистрации (0 и 10°) несколько выше благодаря тому, что совпадает с краем ФЗЗ, однако интегральная интенсивность остается неизменной. Это понятно, поскольку спектр излучения акцептора в целом не пересекается с ФЗЗ, а значит, энергия, полученная акцептором от донора, излучается одинаково во всех направлениях пространства. Таким образом, излучение акцептора в отличие от донора практически изотропно.

Для характеристики эффективности ПЭЭВ в исследуемых системах построены зависимости относительного квантового выхода флуоресценции ( $\eta/\eta_0$ ) К7 от концентрации РБ. Относительный квантовый выход флуоресценции донора определен по формуле:

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

где  $\eta$ ,  $\eta_0$  — квантовый выход флуоресценции К7 в присутствии и в отсутствие молекул акцептора в системе;  $I_D(\lambda)$ ,  $I_D^0(\lambda)$  — интегральные интенсивности люминесценции донора в присутствии и в отсутствие акцептора;  $A(\lambda)/A_D(\lambda)$  — отношение поглощения донора в присутствии акцептора к поглощению донора в отсутствие акцептора.

Зависимости квантового выхода  $\eta/\eta_0$  К7 в ФК от концентрации РБ ( $C_{РБ}$ ) приведены на рис. 3 для различных углов регистрации свечения. Видно, что эффективность тушения флуоресценции К7 с ростом концентрации РБ увеличивается. Такое поведение указывает на наличие ПЭЭВ между молекулами К7 и РБ. Сравнение кривых 1—4 показывает, что эффективность тушения флуоресценции, а следовательно, и ПЭЭВ при больших углах регистрации выше, чем при малых.

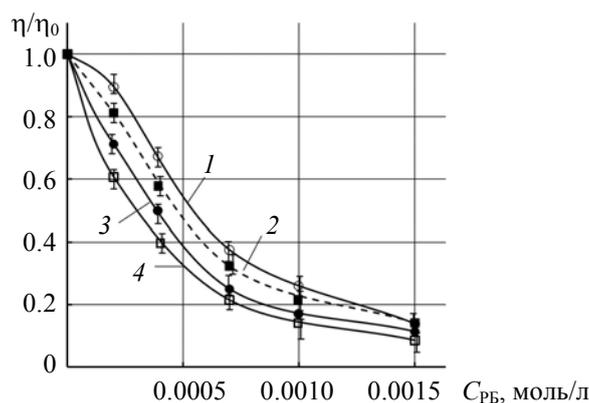


Рис. 3. Зависимости относительного квантового выхода  $\eta/\eta_0$  донора (К7) от концентрации акцептора (РБ) в ФК для углов регистрации свечения 10 (1), 15 (2), 25 (3) и 30° (4)

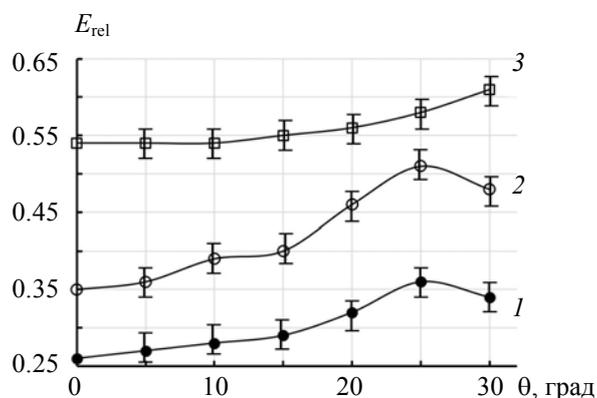


Рис. 4. Зависимости показателя эффективности ПЭЭВ  $E_{rel}$  для донорно-акцепторной пары К7+РБ в ФК от угла регистрации свечения для концентраций РБ  $2 \cdot 10^{-4}$  (1),  $7 \cdot 10^{-4}$  (2),  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (3); концентрация К7  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л

Для оценки эффективности переноса энергии использован показатель  $E_{\text{rel}}$ :

$$E_{\text{rel}} = I_A / (I_A + I_D),$$

где  $I_A$  и  $I_D$  — интегральные интенсивности люминесценции донора (К7) и акцептора (РБ).

На рис. 4 приведены зависимости показателя эффективности ПЭЭВ от угла регистрации для различных концентраций молекул акцептора. Как видно, эффективность ПЭЭВ увеличивается, во-первых, с ростом концентрации акцептора, во-вторых, с увеличением угла регистрации. Однако при большой концентрации РБ (кривая 3) увеличение показателя эффективности ПЭЭВ  $E_{\text{rel}}$  от угла регистрации незначительно. Это связано с тем, что для данной структуры изменение интеграла перекрытия  $J$  из-за уменьшения интегральной интенсивности флуоресценции К7 с ростом угла мало.

**Заключение.** Исследованы процессы переноса энергии электронного возбуждения между молекулами красителей в одномерной фотонно-кристаллической пленке, изготовленной методом электрохимического травления. Экспериментально установлены эффективности переноса возбуждения между молекулами донора (кумарина 7) и акцептора (родамина Б) по тушению флуоресценции донора и по сенсibilизированной люминесценции акцептора. Экспериментально определен относительный показатель эффективности переноса энергии электронного возбуждения  $E_{\text{rel}}$  в системе ФК+К7+РБ для различных концентраций акцептора и углов регистрации. Значительный перенос энергии электронного возбуждения между флуорофорами наблюдался для углов регистрации, при которых перекрываются спектры излучения донора и фотонной стоп-зоны. Показано, что одномерный фотонный кристалл является перспективным материалом для управления эффективностью передачи энергии между встроенными молекулами красителей.

- [1] K. Ji, H. Chen, W. Zhou, Y. Zhuang, J. Wang. Журн. прикл. спектр., **84**, № 5 (2017) 767—771 [K. Ji, H. Chen, W. Zhou, Y. Zhuang, J. Wang. J. Appl. Spectr., **84** (2017) 824—828]
- [2] H. Chen, R. Lou, Ya. Chen, L. Chen, J. Lu, Q. Dong. Drug Deliv., **24**, N 1 (2017) 775—780
- [3] Boni Amin Riyadh SM, Md. Mahbub Hossain, Himadri Sekhar Mondal, Md. Ekhlasur Rahaman, Pankoj Kumar Mondal, Md. Mehadi Hasan Mahasin. J. Biosens. Bioelectron., **9** (2018) 251—258
- [4] Tian-Xue Ma, Yue-Sheng Wang, Chuanzeng Zhang. Phys. Rev. B, **97** (2018) 134302 (1—12)
- [5] I. V. Nemtsev, I. A. Tambasov, A. A. Ivanenko, V. Ya. Zyryanov. Photon. Nanostruct. Fundament. Appl., **28** (2018) 37—44
- [6] Mei-Li Hsieh, Ping Kuang, James A. Bur, Sajeev John, Shawn-Yu Lin. AIP Conf. Proc., **1590** (2014) 204—209
- [7] В. С. Горелик, М. М. Яшин, Di. Dongxue, Tao Fei Guang. Опт. и спектр., **124** (2018) 171—177
- [8] A. M. Vyunishev, P. S. Pankin, S. E. Svyakhovskiy, I. V. Timofeev, S. Ya. Opt. Lett., **42**, N 18 (2017) 3602—3605
- [9] C. Pacholski. Sensors, **13** (2013) 4694—4713
- [10] E. N. Bodunov, Yu. A. Antonov, A. L. Simões Gamboa. J. Chem. Phys., **146** (2017) 114102(1—8)
- [11] Д. В. Булаков, А. М. Салецкий. Опт. и спектр., **104** (2008) 423—426
- [12] В. З. Пашенко, Н. В. Коновалова, А. Л. Багдашкин, В. В. Горохов, В. Б. Тусов, В. И. Южаков. Опт. и спектр., **112** (2012) 568—577
- [13] Ю. В. Старокуров, С. Н. Летуга, С. Н. Пашкевич, Т. В. Антропова, Ю. А. Гордеева, А. М. Салецкий. Опт. и спектр., **114** (2013) 95—99
- [14] D. A. Afanasyev, N. K. Ibrayev, A. M. Saletsky, Y. V. Starokurov, V. M. Gun'ko, S. V. Mikhalovsky. J. Lumin., **136** (2013) 358—364
- [15] Ю. А. Строкова, С. Е. Свяховский, А. М. Салецкий. Опт. и спектр., **125** (2018) 200—203
- [16] S. E. Svyakhovskiy, A. I. Maurykovskiy, T. V. Murzina. J. Appl. Phys., **112** (2012) 013106