

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ КЛАСТЕРАМИ ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ

Алиджанов Э.К., канд. физ-мат. наук, доцент,
Лантух Ю.Д., канд. физ-мат. наук, доцент,
Летуца С.Н., д-р физ-мат. наук, профессор,
Никиян А.Н., канд. физ-мат. наук, доцент,
Пашкевич С.Н., канд. физ-мат. наук, доцент,
Раздобреев Д.А., канд. хим. наук
Оренбургский государственный университет

Введение

Актуальность изучения релаксации фотовозбуждений в органических донорно-акцепторных (ДА) системах связана с поиском путей повышения эффективности органических солнечных элементов. В качестве акцепторной компоненты органического объемного гетероперехода солнечного элемента обычно используют фуллерены и их производные [1]. В последние годы интерес проявляется к эндоэдральным металлофуллеренам как эффективным компонентам ДА систем. Проводятся многочисленные спектральные и кинетические исследования окислительно-восстановительных реакций с переносом заряда при фотовозбуждении таких ДА-систем [2]. Представляется важным исследовать фотофизические характеристики модельной донорно-акцепторной системы, состоящей из нанокластеров эндометаллофуллеренов лантаноидов (ЭМФ) и молекул органических люминофоров. Ожидается, что высокая динамическая поляризуемость кластеров ЭМФ окажет существенное влияние на фотоиндуцированные процессы переноса энергии (заряда) между донорной и акцепторной компонентами системы органический люминофор - $M@C_{82}$. Эффективность протекания таких фотоиндуцированных процессов можно оценивать по эффективности тушения фотолюминесценции молекул акцептора в присутствии тушителя [3,4]. Молекулы ЭМФ, в отличие от простых фуллеренов, обладают значительными собственными дипольными моментами (3-4 D). ЭМФ хорошо растворяются в полярных растворителях, таких как диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА). В растворителе молекулы ЭМФ формируют устойчивую систему кластеров при незначительных концентрациях (10^{-7} – 10^{-6} M), вероятно, за счет вандерваальсовых взаимодействий. Процесс формирования кластеров ЭМФ достаточно подробно исследовался в водных растворах $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ и $Gd@C_{60}(OH)_x$ [5]. В работе [6] показано, что распределение кластеров ЭМФ в ДМФА по размерам имеет монодисперсный характер и характеризуется средними значениями гидродинамического радиуса $R \approx 100$ нм с фрактальной размерностью $D = 1.95$.

С целью выявления возможной спектральной селективности процесса тушения в качестве донорной компоненты были выбраны соединения, люминесцирующие в различных спектральных диапазонах. Процесс формирования

кластеров ЭМФ в исследуемом растворе контролировался с помощью динамической корреляционной спектроскопии.

Материалы и методы

Исследуемое соединение $Gd@C_{82}$ было синтезировано методом электродугового испарения композитных графитовых стержней в атмосфере гелия с последующей двухстадийной экстракцией растворителями различной химической природы. При этом содержание ЭМФ в ДМФА-экстракте, по данным масс-спектрометрии, составляло 99%, а пустые фуллерены практически не регистрировались [7].

В качестве донорной компоненты использовали красители эозин Y (ЭО), акридиновый оранжевый (АО) и полиароматическое соединение – перилен (ПЕ), спектральный диапазон люминесценции которых приходится на область от 400 до 600 нм. Структурные формулы исследуемых компонент ДА системы представлены на рисунке 1.

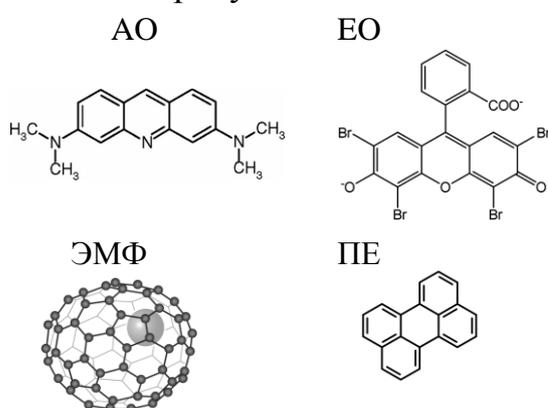


Рис 1 Структурные формулы исследуемых систем.

В таблице 1 приведены значения энергии локализации НОМО – LOMO молекулярных орбиталей ДА-компонент относительно уровня вакуума.

Таблица 1

	IP (eV) (НОМО)	EA (eV) (ЛОМО)	Источник
ПЕ	-6.9	-4.1	[8]
АО	-5.6	-3.1	[9]
ЕО	-5.73	-3.4	[10]
$Gd@C_{82}$	-6.19	-3.2	[11]

IP- энергия ионизации, EA – сродство к электрону.

Из приведенных данных следует, что процесс формирования комплексов с переносом электрона с люминофора на ЭМФ маловероятен.

Растворы $M@C_{82}$ и органических люминофоров в ДМФА готовились с концентрацией $C \approx 10^{-4}$ М. В дальнейшем концентрация этих растворов уменьшалась путем добавления растворителя. Измерения спектров электронного поглощения и люминесценции проводили на спекрофлюориметре SM2300 при спектральной ширине щелей 2 нм. Оптическая плотность растворов в максимуме спектра поглощения люминофора поддерживалась на уровне 0.5-0.7 при

толщине кюветы 10 мм. Люминесценция возбуждалась светом длиной волны $\lambda_{Ex} = 350$ нм для ПЕ, $\lambda_{Ex} = 400$ нм для АО и $\lambda_{Ex} = 500$ нм для ЭО. Для исследования тушения флуоресценции люминофоров кластерами ЭМФ готовили смеси растворов ЭМФ и люминофоров в ДМФА. Концентрация люминофоров в смеси поддерживалась постоянной $C_D \approx 10^{-5}$ М, а концентрация ЭМФ варьировалась в пределах $C_A = 0 \div 10^{-5}$ М.

Результаты и их обсуждение

Эффективность фотоиндуцированного переноса энергии (заряда) в донорно-акцепторных системах изучалась по тушению люминесценции молекул органических люминофоров эндометаллофуллеренами.

На рисунке 2 представлена эволюция спектров оптической плотности растворов исследуемых органических люминофоров в процессе их допирования ЭМФ.

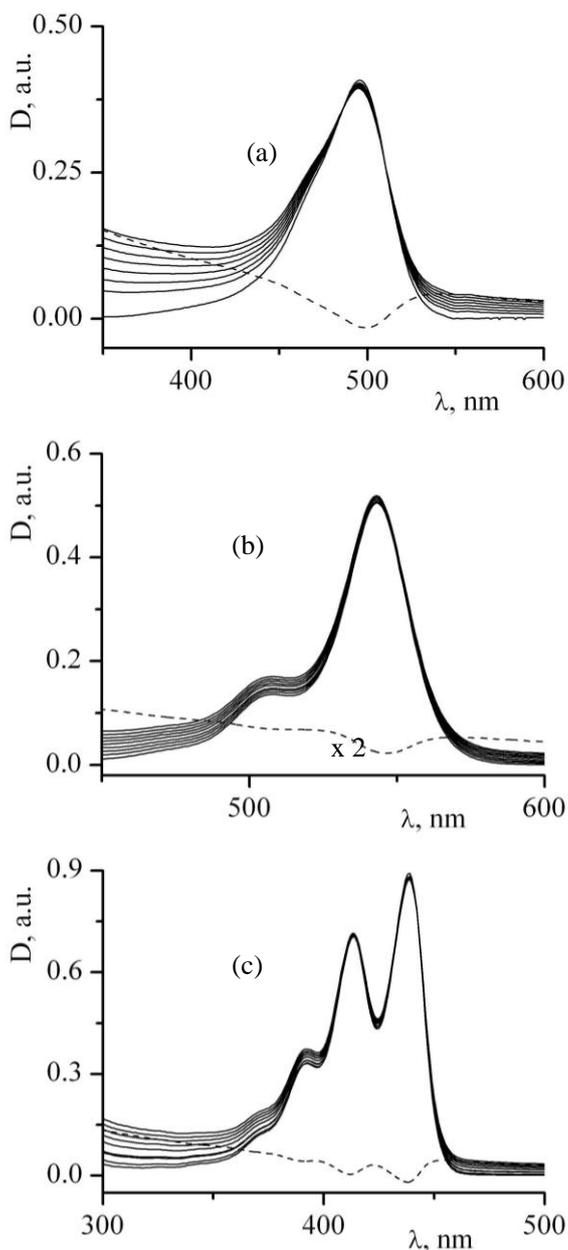


Рис. 2 Эволюция спектров оптической плотности растворов (а) - АО, (б) – ЕО, (с) - РЕ, в процессе их допирования эндометаллофуллереном до концентрации $C \approx 10^{-5}$ М. Пунктирной линией показана разность между первой и последней кривой в каждой серии.

Отсутствие смещения максимумов по длинам волн в представленной серии спектров свидетельствует об отсутствии химического связывания органических люминофоров с ЭМФ [12]. В области максимумов поглощения люминофоров при добавлении ЭМФ наблюдается эффект «просветления» смесей. Это отчетливо видно на разностных кривых (рисунок 2, пунктирные кривые), которые получают путем вычитания из спектров смесей с максимальной концентрацией ЭМФ спектров чистых растворов люминофоров.

Одновременно измерялись спектры люминесценции ЭО, АО, РЕ в ДМФА в процессе их допирования ЭМФ. Допирование растворов люминофоров эндометаллофуллеренами $Gd@C_{82}$ сопровождалось эффективным тушением их

люминесценции. При нагреве исследуемых смесей интенсивность тушения люминесценции возрастала, что подтверждало преимущественно динамический характер процесса тушения.

На рисунке 3 представлены Штерн-Фольмеровские зависимости тушения люминесценции растворов (1)-ЭО, (2)-АО, (3)-ПЕ от уровня допирования ЭМФ.

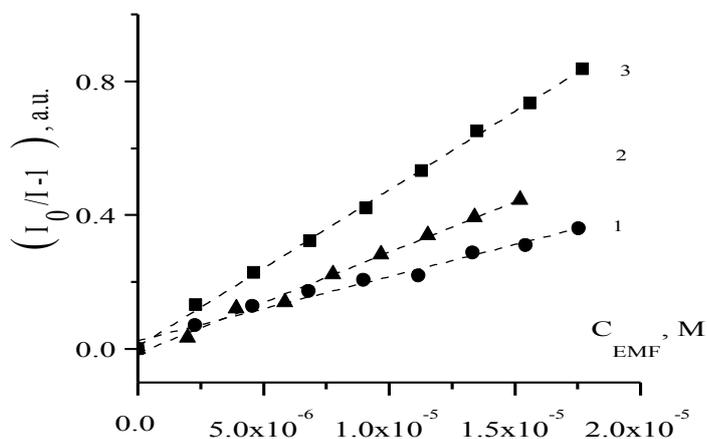


Рис.3. Штерн – Фольмеровские зависимости тушения люминесценции (1) эозина, (2) перилена, (3) акридинового оранжевого кластерами ЭМФ.

Экспериментальные зависимости удовлетворительно аппроксимируются линейными функциями с угловыми коэффициентами, значения которых сведены в таблицу 2. Используя литературные данные о времени жизни синглетного возбужденного состояния люминофоров, были рассчитаны константы скорости тушения для соответствующих ДА смесей. Результаты численных оценок также сведены в таблицу 2. Обращает на себя внимание необычно высокие значения полученных констант скорости тушения люминесценции.

Предельно допустимые значения константы скорости диффузионно-контролируемого процесса тушения можно оценить, используя уравнение Смолуховского:

$$k_d = 4\pi D_i R_i, \quad (1)$$

где D_i и R_i - эффективные значения коэффициента диффузии и молекулярного радиуса реагентов соответственно.

Вязкость диметилформамида почти совпадает с вязкостью воды. Коэффициент диффузии большинства органических красителей в водных растворах имеет порядок $D \approx 10^{-5}$ см²/сек. Эффективный молекулярный радиус реагентов можно принять равным $R \approx 1$ нм. Тогда получим $k_d \approx 7.5 \cdot 10^9$ М⁻¹сек⁻¹, что на три порядка меньше полученных экспериментально значений k_b .

В растворах с высокой вязкостью значительный вклад в процесс тушения люминесценции ДА систем может давать дистанционный резонансный перенос энергии возбуждения. Проведем оценку эффективности резонансного переноса энергии в исследуемых ДА системах согласно теории Ферстера. Скорость резонансного переноса энергии с донора (органический люминофор) на акцептор (эндометаллофуллерен) непосредственно зависит от величины интеграла пере-

крытия нормированного спектра люминесценции люминофора и спектра десятичной молярной экстинкции тушителя [13]:

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

Экспериментальные спектры молярной экстинкции ДМФА раствора (1)-ЭМФ и нормированные спектры люминесценции ДМФА растворов (2)- ПЕ, (3)-АО и (4)-ЭО приведены на рисунке 4. Соответствующие интегралы перекрытия полученных спектров, рассчитывались путем численного интегрирования экспериментальных кривых и сведены в таблицу 2.

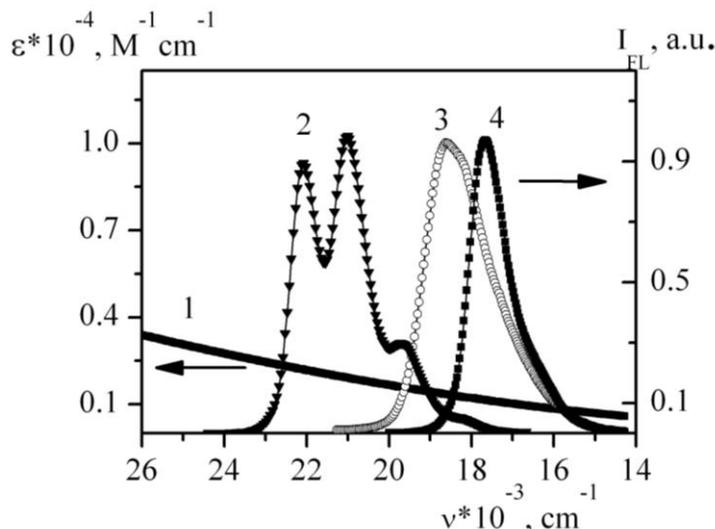


Рис.4. Спектр десятичной молярной экстинкции раствора (1)-Gd@C₈₂ и спектры ФЛ растворов (2) перилена, (3) акридинового оранжевого, (4) эозина в ДМФА.

Исходя из полученных значений интегралов перекрытия, были рассчитаны значения Ферстеровских радиусов резонансного переноса энергии для трех типов ДА смесей,

$$R_F^6 = 5,86 \cdot 10^{-25} \frac{q_0}{n^4} J \quad (3).$$

При расчетах использовались литературные данные по значению коэффициента преломления ДМФА $n_d = 1.4305$, а также по квантовому выходу (q_0) и времени затухания люминесценции молекул донора (τ_0) в отсутствии тушителя (таблица 2).

Таблица 2

Люминофор	$J \cdot 10^{14}, \text{M}^{-1} \text{cm}^6$	$\tau_{0,9} \cdot 10^{-9} \text{s}$	q_0	$R_F, \text{Å}$	$K_{SF} \cdot 10^{-4}, \text{M}^{-1}$	$k_b \cdot 10^{-12}, \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_F \cdot 10^{-10}, \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_b/k_F \cdot 10^2$
ЭО	1.19	2.7 ^[14]	0.67 ^[18]	32.2	1.9	7.0	2.37	2.95
АО	1.15	3.2 ^[15]	0.2 ^[19]	26.2	4.6	14	1.67	8.38
ПЕ	0.97	6.3 ^[16]	0.94 ^[20]	32.9	3.0	4.7	1.98	2.37

Согласно теории резонансного переноса энергии для ДА растворов [17], в случае медленной диффузии реагентов

$$\frac{R_F^3}{R_i^2 \sqrt{D\tau_0}} \gg 1,$$

дистанционный перенос энергии в системе превалирует над столкновительным. В этом случае скорость резонансного переноса энергии определяется следующим выражением:

$$k_F \approx 4\pi \cdot 0.676 (D\tau_0)^{\frac{3}{4}} R_F^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\tau_0} \quad (4).$$

Используя расчетные значения Ферстеровских радиусов (таблица 2), была проведена оценка константы скорости резонансного переноса энергии k_F для растворов исследуемых люминофоров. Полученные значения k_F также сведены в таблицу 2. Расчетные значения k_F на порядок больше оценки константы скорости диффузионно-контролируемого (столкновительного) тушения k_d , однако, по-прежнему на два порядка меньше экспериментальных значений k_b .

Высокое значение константы скорости переноса энергии можно объяснить в рамках процесса статического тушения. Но в этом случае должно наблюдаться заметное ослабление тушения при нагреве раствора. Возможно, имеет место комбинированный процесс статического и динамического тушения. Однако литературные данные по константам статического тушения в аналогичных ДА системах [18] имеют значения на порядок меньше полученных нами.

По нашему мнению, аномально большую эффективность тушения люминесценции органических молекул можно объяснить чрезвычайно высокой динамической поляризуемостью кластеров ЭМФ, которые выступают в качестве тушителей. Электронная поляризуемость фуллереновых молекул достаточно подробно исследовалась теоретически с применением современных полуэмпирических методов [19]. Показано, что величина поляризуемости линейно растет с увеличением числа атомов углерода для высших фуллеренов. Также была проведена оценка частотной зависимости поляризуемости фуллеренов в области 1064 нм без учета резонансных эффектов. В квазистатическом приближении сферическая проводящая наночастица размером $R \ll \lambda$ характеризуется следующим значением динамической поляризуемости [20]:

$$\alpha_l = R^{2l+1} \frac{\varepsilon_{(\omega)} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{(\omega)} + \varepsilon_2 (l+1)/l},$$

где l – порядок мультиполя, $\varepsilon_{l(\omega)}$ и ε_2 диэлектрические проницаемости материала частицы и среды соответственно, R – радиус частицы. Для $l = 1$ имеет место дипольное приближение. При выполнении условия Фрелиха $\text{Re}[\varepsilon_{1(\omega)}] = -\varepsilon_2 [(l+1)/l]$ ее поляризуемость может испытывать гигантское резонансное усиление. В результате величина наведенного дипольного (мультипольного) момента значительно увеличивается, что должно приводить к увели-

чению скорости **Ферстеровского** резонансного переноса энергии. В работах [21, 22] для эндодральной фуллереновой молекулы методами квантовой механики также была показана возможность гигантского локального усиления поля падающей внешней электромагнитной волны за счет динамической поляризации делокализованных электронов фуллереновой оболочки, что подтверждает нашу гипотезу.

Заключение

Показано, что допирование ДМФА растворов органических люминофоров эндометаллофуллеренами лантаноидов сопровождается эффективным тушением их люминесценции с константами скорости тушения, на несколько порядков превосходящих теоретические оценки.

Наблюдаемый эффект высокоэффективного тушения люминесценции молекул органических люминофоров кластерами ЭМФ связывается с их высокой динамической поляризуемостью. Высокая эффективность тушения люминесценции доноров энергии кластерами ЭМФ указывает на перспективы использования таких наноструктур в качестве акцепторной компоненты полимерного объемного гетероперехода.

Список литературы

1. L.J. Koster, V.D. Mihailetschi, P.W. Blom. (2006) *Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. Appl. Phys. Lett.*, 88 (9): 093511—3.
2. 13. Popov Alexey A., Yang Shangfeng, and Dunsch Lothar. (2013) *Endohedral Fullerenes, Chem. Rev.*, 113(8): 5989–6113.
3. Antoniadis H., Hsieh B. R. (1995) *Photoluminescence studies on poly(1,4-phenylene 1'-phenyl vinylene) doped with fluorenylidene malononitrile. Chem. Phys. Lett.*, 238 (4-6): 301-7.
4. Arkhipov V. I., Emelianova E. V., Bassler H. (2004) *Quenching of excitons in doped disordered organic semiconductors. Phys. Rev. B.*, 70 (20): 205205.
5. Sitharaman Balaji, Bolskar Robert D., Rusakova Irene, and Wilson Lon J., (2004) *Gd@C60[C(COOH)2]10 and Gd@C60(OH)x: Nanoscale Aggregation Studies of Two Metallofullerene MRI Contrast Agents in Aqueous Solution. Nano Lett.*, 4(12): 2373-2378.
6. И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.К. Алиджанов, С.Н. Пашкевич, Ю.Д. Лантух, С.Н. Летута, Д.А. Раздобреев. (2016) *Кластерообразование эндодральных металлофуллеренов с Y, Gd, Ho в растворе и на поверхности твердого тела. ФТТ*, , 58 (9): 1859-1863
7. Bubnov V.P., Laukhina E.E., Kareev I.E., Koltover V.K., Prokhorova T.G., Yagubskii E.B., Kozmin Y.P. (2002) *Endohedral Metallofullerenes: A Convenient Gram-Scale Preparation. Chem. Mater.*, 14: 1004-1008.
8. Huzak M., Hajgaty B., Deleuze Benchmark M.S. (2012) *Theoretical study of the ionization energies, electron affinities and singlet–triplet energy gaps of azulene, phenanthrene, pyrene, chrysene and perylene. Chemical Physics* 406: 55–64.

9. Zhengyi Sun, Yiqiang Zhan, Shengwei Shi and Mats Fahlman. (2014) *Energy level alignment and interactive spin polarization at organic/ferromagnetic metal interfaces for organic spintronics*. *Organic electronics*, 9 (15): 1951-1957.
10. Sandrine Hazebroucq, Fre'de'ric Labat, Daniel Lincot, and Carlo Adamo (2008) *Theoretical Insights on the Electronic Properties of Eosin Y, an Organic Dye for Photovoltaic Applications*. *J. Phys. Chem. A*, 112: 7264–7270.
11. Shigeru Nagase and Kaoru Kobayashi. (1994) *The Ionization Energies and Electron Affinities of Endohedral Metallofullerenes M@C₈₂ (M = Sc, Y, La): Density Functional Calculations*. *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.*: 1837 – 1838.
12. Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. *Оптические методы исследования молекулярных систем*. М: Издательство МГУ, 1994, 320с.
13. Lakowicz J. R., (2006) *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, 3rd ed.,: 954.
14. Penzkofer A., Beidoun A., Speiser S. (1993) *Singlet excited-state absorption of eosin Y*. *Chem. Phys.* 170: 139-148.
15. Miyoshi Norio, Hara Kiyooki, Yokoyama Issei, Tomita Giiti and Fukuda Masaru. (1988) *Fluorescence lifetime of acridine orange in sodium dodecyl sulfate premicellar solutions*. *Photochem. Photobiology*, 47(5): 685-688.
16. Holmes A. S., Birch D. J. S., and Salthammer T. (1993) *Quenching of Perylene Fluorescence by Co²⁺ Ions in Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) Vesicles*. *Journal of Fluorescence*, 3(2): 77-84.
17. Gösele U., Hauser M., Klein U.K.A., Frey R. (1975) *Diffusion and long-range energy transfer*. *Chem. Phys. Lett.*, 34: 519-522.
18. Julio R. Pinzon, Diana C. Gasca, Shankara G. Sankaranarayanan, Giovanni Bottari, Tomas Torres, Dirk M. Guldi, and Luis Echegoyen. *Photoinduced Charge Transfer and Electrochemical Properties of Triphenylamine Ih-Sc₃N@C₈₀ Donor-Acceptor Conjugates*. (2009) *J. AM. CHEM. SOC.*, 131, 7727–7734.
19. Alparone Andrea, Librando Vito, Minniti Zelica. (2008) *Validation of semiempirical PM6 method for the prediction of molecular properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes*. *Chemical Physics Letters*, 460: 151–154.
20. V. V. Klimov, (2008) *Nanoplasmonics*. *Usp. Fiz. Nauk*, 51: 839-844.
21. M. Ya Amusia, A. S. Baltenkov, Chernysheva L. V. (2008) *Giant resonances of endohedral atoms*. *Pis'ma v ZhETF*, 87(4): 230-233.
22. M. Ya. Amusia, and A. S. Baltenkov (2006) *Effect of plasma oscillations of C₆₀ collectivized electrons on photoionization of endohedral noble-gas atoms*. *Phys. Rev. A*, 73: 062723(1-4)