

В. В. АПАНАСОВИЧ, Е. А. БАРСУКОВ, А. В. ДИГРИС,  
В. В. СКАКУН, Н. Н. ЯЦКОВ, М. МАЙЕР, Ш. ХУБЕР, Д. КАЛСАФЕРИ

## АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ СПЕКТРОВ ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФОТОННОЙ АНТЕННЫ НА ЦЕОЛИТ-КРАСИТЕЛЯХ

**Введение.** Миграция энергии электронного возбуждения между молекулярными красителями в среде цилиндрических кристаллов цеолитов является объектом интенсивного исследования с целью создания новых фотопреобразующих приборов, фотонных антенн на цеолит-красителях [1]. Эффективность миграции энергии электронного возбуждения через кристалл цеолита определяется структурой кристалла, типом и силой взаимодействия внедренных красителей. Затухание люминесценции красителей несет информацию о процессах переноса энергии и измеряется фазово-модуляционным методом [2]. Анализ фазового спектра затухания флуоресценции традиционно проводится с использованием суммы экспонент [2]. Однако при наличии множества различных программных продуктов для анализа и интерпретации данных до сих пор не создано профессионального программного обеспечения (ПО) для операционной системы MS Windows, которое бы отвечало всем требованиям фазово-модуляционного эксперимента.

В данной работе создан новый пакет программ для анализа фазового спектра затухания флуоресценции. Пакет представляет собой высоко оптимизированный эффективный и универсальный программный продукт, включает базу данных для сохранения экспериментальной информации и результатов анализа. ПО использовалось для исследования процессов миграции энергии электронного возбуждения в фотонной антенне на цеолит-красителях.

**Фотонная антенна на цеолит-красителях.** Трансформация и последующая биологическая утилизация солнечной энергии растениями - уникальный пример эффективного использования естественных природных ресурсов. Подобный механизм может быть технологически реализован в форме фотонной антенны на основе линейных кристаллов цеолита, заполненных невзаимодействующими молекулами красителей [1]. Пример фотонной антенны на основе кристаллов цеолита и красителей пиронина и оксонина представлен на рис. 1. Молекулы пиронина, энергетические доноры, флуоресцируют на длине волны  $\lambda_{\text{дон}} = 540$  нм и располагаются в центральной части кристалла. Молекулы оксонина,

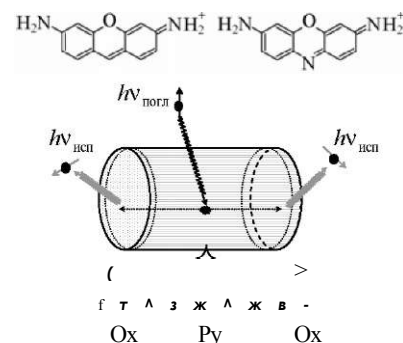


Рис. 1. Фотонная антенна на базе кристалла цеолита и красителей пиронина (Py) и оксонина (Ox). Краситель-донор, пиронин Py, - на левом верхнем рисунке. Краситель-акцептор, оксонин Ox, - на правом верхнем рисунке. Направления миграции энергии электронного возбуждения обозначены стрелками

пиронина возбуждение достигает молекул оксонина, то миграция энергии прерывается. Возбуждение локализуется на оксонине с последующим излучением в красноволновой области спектра. Таким образом, в приведенной молекулярной фотонной антенне энергия электронного возбуждения транспортируется из центральных областей на периферии оснований кристалла (см. рис. 1).

**Методика фазово-модуляционного эксперимента.** В фазово-модуляционном методе измеряется сдвиг фаз амплитудно-модулированного лазерного света между рассеивателем и исследуемым образцом для набора частот модуляции [2]. Слой цеолита без красителей используется в качестве рассеивателя, а слой цеолита с внедренными красителями как образец. Результатом эксперимента является зависимость фазового сдвига  $\phi$  от частоты модуляции  $\omega$ .

**Анализ экспериментальных данных в терминах суммы экспонент.** Кривая зависимости затухания флуоресценции во временной области  $I(t)$  может быть выражена в терминах суммы экспонент:

$$I(t) = \sum_{j=1}^n P_j e^{-t/\tau_j} \quad (1)$$

где:  $n$  - число экспонент,  $p_1...p_n$  - амплитуды экспонент,  $\tau_1...T_n$  - времена затухания экспонент. Соотношение амплитуд экспонент и времена затухания содержат информацию о механизме и скорости передачи энергии электронного возбуждения в кристаллах.

Связь между кривой затухания флуоресценции во временной области  $I(t)$  и ее фазовым спектром  $\phi(\omega)$  определяется следующим выражением:

$$\tan(\phi(\omega)) = \frac{N(\omega)}{D(\omega)} \quad (2)$$

где  $N(\omega)$  и  $D(\omega)$  представляют собой синус и косинус преобразования Фурье исходной кривой затухания флуоресценции  $I(t)$ :

$$N(\omega) = \int_0^{\infty} I(t) \sin(\omega t) dt, \quad D(\omega) = \int_0^{\infty} I(t) \cos(\omega t) dt \quad (3)$$

Для суммы экспонент данные преобразования сводятся к следующим выражениям:

$$N(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{p_j \tau_j^2}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \sin(\omega \tau_j), \quad D(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{p_j \tau_j^2}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \cos(\omega \tau_j) \quad (4)$$

Для набора экспериментальных точек  $(\omega, \phi)$  в процессе проведения анализа в соответствии с выражениями (2) - (4) могут быть получены значения параметров  $p_j$  и  $\tau_j$ .

**Пакет программ Time Resolved Frequency Domain Fitting Software (TRFDFS) для анализа фазового спектра затухания флуоресценции.** Пакет программ TRFDFS позволяет быстро и эффективно выполнять анализ экспериментальных данных в терминах суммы экспонент или других моделей таких, как, например, индуктивно-резонансного или диффузионно-резонансного переноса энергии [3]. Кроме известных моделей TRFDFS содержит специальную оболочку, позволяющую пользователю самостоятельно определять модель, вид теоретической кривой, для анализа измеренных фазовых спектров. Пользовательские модели представлены в виде программ, реализованных на специальном встроен-

ном языке программирования. Для последующего использования созданные модели сохраняются в базу данных.

Модель для анализа фазового спектра имеет набор входных параметров, как например,  $p_1...p_n$  и  $\tau_1...T_n$  для суммы экспонент. Любой параметр физической модели может быть зафиксирован или изменяться в заданных пределах, объединен (связан) в определяемые пользователем группы, в пределах которых значения объединенных параметров одинаковы. Применение процедуры связывания обеспечивает проведение совместного (глобального) анализа нескольких фазовых спектров, уменьшает число независимых параметров, повышает скорость и точность вычислений при исследовании сложных фотофизических явлений.

Варьирование параметров теоретической кривой производится с использованием нелинейного метода наименьших квадратов, где в качестве алгоритма минимизации выбран метод Левенберга - Марквардта [4].

Для оценки качества проведенного анализа в ПО реализованы следующие статистические критерии [3, 4]: % тест; частотная зависимость взвешенных остатков; частотная зависимость автокорреляционной функции взвешенных остатков; доверительные интервалы; графические зависимости коридора ошибок во временной области; тест; тест на

число положительных и отрицательных последовательностей; гистограмма распределения взвешенных остатков; зависимость взвешенных остатков от значений восстановленной кривой в частотной области.

ПО TRFDFS включает основное приложение, предназначенное для анализа фазовых спектров, и систему управления баз данных. Интерфейс основного приложения позволяет загружать исходные данные из базы данных измерений, визуально создавать и конфигурировать вычислительный эксперимент, запускать процедуру оценки параметров, отображать полученные результаты в текстовом и графическом видах, а также сохранять результаты анализа в базе данных вычислительных экспериментов.

Система управления базами данных состоит из двух независимых приложений: базы данных измерений - для хранения экспериментальных данных и базы данных результатов - для содержания результатов анализа. Система баз данных обеспечивает целостное и удобное хранение результатов анализа, быстрый поиск, сортировку, фильтрацию и отображение данных в текстовом или в графическом виде. Протоколы результатов

анализа представляются пользователю в виде листинга-отчета или электронного текстового файла.

База данных измерений позволяет легко импортировать экспериментальные данные из текстовых файлов и обеспечивает их готовность для последующего анализа. Кроме основных кривых зависимостей сдвига фаз от частоты модуляции, база хранит внешние параметры измерений, такие, как длины волн возбуждения и регистрации, мощность излучения лазера, информацию об эксперименте и соответствующих настройках, образце.

База данных результатов анализа предназначена для содержания информации, необходимой для восстановления результатов ранее проведенного анализа в головном приложении. Например, конфигурация эксперимента, связи параметров при глобальном анализе, значения оцененных параметров, критерии оценки качества анализа и т. д. База данных результатов позволяет легко и быстро сравнивать множества внутренних и внешних параметров анализа без необходимости повторной загрузки в главное приложение.

**Результаты и выводы.** Результаты анализа кривых затухания флуоресценции фотонной антенны на базе кристаллов цеолита и красителей пиронина и оксонина с помощью разработанных программных средств приведены на рис. 2. Затухание флуоресценции пиронина сильно тушится с увеличением концентрации, рис. 2 а, что обусловлено необратимым безизлучательным переносом энергии на оксонин. Скорость переноса энергии увеличивается с увеличением концентрации пиронина (см. рис. 2 б): кривая затухания флуоресценции оксонина в начале имеет возрастающий участок, вследствие миграции возбуждения с молекул пиронина, затем после прохождения максимального положения кривая спадает до нуля. Более подробно результаты анализа процессов миграции энергии в фотонной антенне на цеолит-красителях, в том числе их обсуждение, приведены в работе [5, 6].

В представленной работе описаны программные средства анализа фазового спектра затухания флуоресценции, которые позволяют:

- эффективно исследовать механизмы и скорости переноса энергии электронного возбуждения в фотонной антенне на цеолит-красителях;
- минимизировать временные затраты на вычислительный эксперимент;
- определять оптимальные условия для проведения фазово-модуляционного эксперимента;

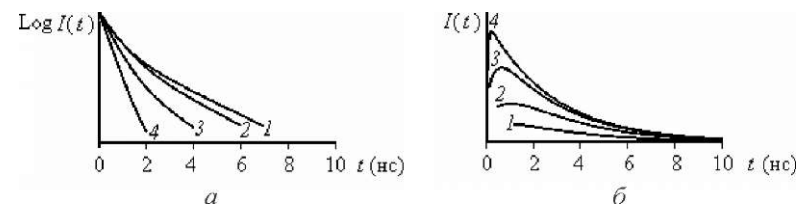


Рис. 2. Результаты анализа данных фазово-модуляционных экспериментов, по исследованию фотонной антенны на основе кристаллов цеолита и красителей пиронина и оксонина, с помощью разработанных программных средств: затухание флуоресценции пиронина (Py, (а)) и оксонина (Ox, (б)) в результате возбуждения молекул пиронина. Нумерация кривых от 1 до 4 характеризует степень заполнения кристаллов красителями: 1)  $p_{Py} = 0.01$ ,  $p_{Ox} = 0.005$ ; 2)  $p_{Py} = 0.02$ ,  $p_{Ox} = 0.005$ ; 3)  $p_{Py} = 0.08$ ,  $p_{Ox} = 0.005$ ; 4)  $p_{Py} = 0.13$ ,  $p_{Ox} = 0.005$ . Единица,  $p_{Ox} + p_{Py} = 1$ , соответствует полностью заполненному кристаллу цеолита

- изменять параметры фазово-модуляционного эксперимента в сторону увеличения производительности измерений, а также своевременно обеспечить прерывание эксперимента с целью сокращения времени измерений или экономии используемых материальных ресурсов;
- сохранять экспериментальные данные и результаты анализа в базы данных в упорядоченном и связанном виде, обеспечивая тем самым быстроту поиска и доступа к необходимой информации, сравнение или повторное вычисление результатов различных ранее проведенных экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Photonic antenna system for light harvesting, transport and trapping / G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas et al. // *J. Mater. Chem.* 2002. Vol. 12. P. 1-13.
2. J. R. Lakowicz. Principles of fluorescence spectroscopy. Kluwer Academic Publishers, 1999. 725 p.
3. M. M. Yatskou. Computer simulation of energy relaxation and -transport in organized porphyrin systems. Wageningen: Ponsen & Looijen Printing Establishment, 2001. 176 p.
4. D. K. Robinson, P. Bevington. Data reduction and error analysis for the physical sciences. McGraw-Hill, 1991. 328 p.
5. Electronic excitation energy migration in a photonic dye-zeolite antenna / M. M. Yatskou, M. Meyer, S. Huber et. al. // *Chem. Phys. Chem.* 2003. Vol. 4. P. 567-587.
6. Electronic excitation energy migration in a photonic dye-zeolite antenna: computational techniques / M. Meyer, M. M. Yatskou, S. Huber et. al. // *J. Comp. Methods in Sci. and Eng.* 2003. Vol. 3. P. 201-208.