

DOI: <https://doi.org/10.15407/rpra30.03.193>
УДК 535.343:620.3:546.57:541.49

С.В. Ніколаєв¹, В.В. Пожар¹, М.І. Дзюбенко^{1,2}, К.С. Ніколаєв¹

¹ Інститут радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України
вул. Акад. Проскури, 12, м. Харків, 61085, Україна

² Харківський національний університет радіоелектроніки
просп. Науки, 14, м. Харків, 61166, Україна

E-mail: svnikolaeyev@gmail.com, dzubenkom1@gmail.com, toreodors949@gmail.com

ВПЛИВ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЕНЕРГІЇ В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНИХ СУМІШАХ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ: УДОСКОНАЛЕННЯ АКТИВНИХ СЕРЕДОВИЩ ДЛЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Предмет і мета роботи. Предметом дослідження є вивчення впливу наночастинок срібла на ефективність перенесення енергії збудження в донорно-акцепторних сумішах органічних барвників, які можуть використовуватись при створенні активних середовищ для люмінесцентних сонячних концентраторів і люмінесцентних трансформаторів. Мета роботи полягала у вивченні можливості підвищення ефективності перенесення енергії в таких середовищах шляхом введення плазмонних наночастинок. З цієї метою було експериментально досліджено вплив наночастинок срібла на підвищення ефективності перенесення енергії збудження в донорно-акцепторних сумішах барвників Курмарину 314 з Родаміном 6G та 3-Метоксibenзантрону з Сульфородаміном 101 з різною концентрацією акцепторних барвників.

Методи та методологія. Дослідження проводилися шляхом вимірювання спектрально-люмінесцентних характеристик водно-етанольних розчинів окремих барвників і їх сумішей, як з додаванням наночастинок, так і без них. Наночастинки срібла були синтезовані методом цитратного відновлення. За результатами спектральних вимірювань розраховано параметри перенесення для кожної з донорно-акцепторних пар і здійснено оцінку ефективності перенесення енергії збудження в зразках за наявності та за відсутності наночастинок.

Результати. Виявлено підвищення ефективності перенесення енергії збудження між молекулами донорно-акцепторних пар при додаванні в суміші наночастинок, що еквівалентно зростанню критичного радіуса перенесення. Установлено, що коефіцієнт зростання критичного радіуса не залежить від концентрації молекул акцепторних барвників. Це вказує на те, що в досліджених нанокомпозитах ефективність перенесення енергії збудження головним чином визначається взаємодією молекул донорів з плазмонами наночастинок.

Висновки. Додавання плазмонних наночастинок до багатокомпонентних активних середовищ на барвниках сприяє підвищенню ефективності перенесення енергії збудження між молекулами донорно-акцепторних пар унаслідок виникнення додаткового каналу перенесення енергії за участю локалізованих поверхневих плазмонів. Головним чинником у зростанні ефективності перенесення є донорно-плазмонна взаємодія, тому для створення нанокомпозитних середовищ слід підбирати відповідні сполучення барвників і наночастинок.

Ключові слова: наночастинка срібла, плазмонний резонанс, молекули барвників, донорно-акцепторна суміш, перенесення енергії, плазмонно-зв'язане резонансне перенесення енергії.

Цитування: Ніколаєв С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.І., Ніколаєв К.С. Вплив наночастинок срібла на ефективність перенесення енергії в донорно-акцепторних сумішах органічних барвників: удосконалення активних середовищ для люмінесцентних технологій. *Радіофізика і радіоастрономія*. 2025. Т. 30. № 3. С. 193—201. <https://doi.org/10.15407/rpra30.03.193>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2025



Це стаття відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.uk>)

Вступ

Люмінесцентні сонячні концентратори (ЛСК) і люмінесцентні трансформатори (ЛТ) є однією з ключових технологій у розвитку доступної сонячної енергетики [1–4]. Центральним компонентом цих систем є активні середовища (АС), які відповідають за поглинання сонячного світла, його перетворення у випромінювання іншої довжини хвилі (зазвичай у довгохвильовій частині спектра) і переспрямування цього випромінювання до фотогальванічних елементів. Використання органічних барвників як активних компонентів відкриває широкі можливості для вдосконалення таких систем завдяки спектральному налаштуванню, високій люмінесцентній ефективності та низькій вартості. Однак органічні барвники мають певні недоліки, такі як деградація під впливом ультрафіолетового випромінювання, вузька спектральна смуга поглинання й енергетичні втрати через самопоглинання. Удосконалення АС на основі барвників є ключовим напрямком для підвищення ефективності таких систем.

Одним із перспективних технологічних рішень, яке сприяє підвищенню ефективності ЛСК і ЛТ, є використання багатокомпонентних АС на барвниках, між молекулами яких відбувається перенесення енергії електронного збудження [5–9]. Така передача енергії може здійснюватися безвипромінювальним шляхом завдяки диполь-дипольній взаємодії між донорними й акцепторними молекулами барвників. Традиційно для назви цього ефекту використовують термін *Förster resonance energy transfer* (FRET). Наразі експериментально доведено, що за належного вибору донорних і акцепторних барвників наявність FRET забезпечує можливість розширення смуги поглинання АС, збільшення стоксового зсуву та підвищення інтенсивності флуоресценції молекулярної системи у спектральному діапазоні максимальної чутливості фотоелементів. У результаті багатокомпонентні ЛСК виявляються більш ефективними, ніж однокомпонентні.

Згідно з теорією FRET, індуктивно-резонансне перенесення енергії збудження між двома взаємодіючими молекулами відбувається, якщо відстань між ними становить від 1 до 10 нм, за умови обов'язкового перекриття спектра випро-

мінювання донора і спектра поглинання акцептора. Взаємодія характеризується критичною відстанню перенесення (радіус Ферстера), на якій імовірності перенесення енергії та спонтанної дезактивації донора однакові [10, 11]. Критичний радіус перенесення можна обчислити за формулою

$$R_0 = 9.79 \cdot 10^3 \left(\kappa^2 n^{-4} q_d J \right)^{1/6} (\text{Å}), \quad (1)$$

де $J = \int_0^\infty f(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda$ — інтеграл перекриття спектрів флуоресценції молекул донора і спектра поглинання молекул акцептора; q_d — квантовий вихід флуоресценції донора; κ^2 — орієнтаційний фактор, що становить 2/3; n — показник заломлення середовища; $f(\lambda)$ — спектр флуоресценції донора, що нормується на 1: $\int_0^\infty f(\lambda) d\lambda = 1$; $\varepsilon(\lambda)$ — молярний коефіцієнт екстинкції акцептора.

Наявність FRET викликає зростання інтенсивності флуоресценції акцептора при одночасному згасанні флуоресценції донора. За ступенем зменшення інтенсивності флуоресценції донора можна визначити ефективність перенесення згідно з формулою

$$E = 1 - I_{da}/I_d, \quad (2)$$

де I_{da} і I_d — інтенсивність флуоресценції донора на довжині хвилі максимуму спектра випромінювання за наявності і за відсутності акцептора, відповідно. При цьому теоретично показано, що ефективність FRET залежить від значення критичного радіуса і відстані r між молекулами та описується таким рівнянням:

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}. \quad (3)$$

Ефективність FRET визначає переваги багатокомпонентних АС, тому з точки зору їх подальшого вдосконалення важливим завданням є дослідження можливості підвищення ефективності перенесення енергії збудження шляхом введення плазмонних НЧ у багатокомпонентні АС.

На сьогодні у вивченні механізмів впливу плазмонних НЧ на безвипромінювальне резонансне перенесення енергії збудження досягнуто знач-

ного прогресу [12–18]. Зокрема, встановлено, що в присутності металевої НЧ пряма диполь-дипольна взаємодія між донором і акцептором доповнюється взаємодією «донор—НЧ—акцептор» за участю локалізованих поверхневих плазмонів. З огляду на це, на відміну від звичайного *FRET*, цей вид перенесення іноді називають плазмонно-зв'язаним резонансним перенесенням енергії (*plasmon-coupled resonance energy transfer, PC-RET*).

Іншими словами, наявність плазмонної наноструктури породжує додатковий канал перенесення енергії збудження, ефективність якого за певної просторової конфігурації системи «НЧ — молекули флуорофорів» може значно переважати ефективність прямої диполь-дипольної взаємодії. Це зумовлює підвищення ефективності перенесення енергії збудження та збільшення граничної відстані між молекулами донора й акцептора, на якій безвипромінювальне перенесення можливе. Зауважимо, що збільшення діапазону перенесення енергії за незмінної відстані між молекулами може бути трактоване як зростання критичного радіуса Ферстера, який у такому випадку слід називати ефективним критичним радіусом (R_{eff}). Відповідна концепція розвинена в низці теоретичних робіт, в яких показано, що R_{eff} для системи «донор—НЧ—акцептор» може бути розрахований за формулою, подібною до формули (1), а саме:

$$R_{eff} = 9.79 \cdot 10^3 \left(\kappa^2 n^{-4} q_d^* J^* \right)^{1/6}. \quad (4)$$

Тут $J^* = \int_0^{\infty} f(\lambda) A(\lambda) \epsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda$ — інтеграл узагальненого спектрального перекривання всієї системи, де $A(\lambda)$ — коефіцієнт плазмонного зв'язку, обумовленого наявністю НЧ [12–14], а q_d^* — квантовий вихід молекул донора в присутності НЧ. Величини $A(\lambda)$ і q_d^* залежать від просторової конфігурації системи, плазмонних властивостей НЧ, довжини хвилі збудження та положення молекулярних спектрів відносно спектра плазмонного резонансу. Отже, *PC-RET* є складним частотно- і конформаційно-залежним процесом.

Особливістю багатокомпонентних наномодифікованих АС є те, що молекули барвників і НЧ розподілені в них випадковим чином, залежно від співвідношення їхніх концентрацій. Цілком очевидно, що в таких АС ефективність *PC-RET*

повинна визначатися узагальненим впливом складної взаємодії всіх компонентів АС. Результати такої взаємодії далеко не очевидні, тому дослідження залежності ефективності *PC-RET* від концентрації складових наномодифікованих АС на сумішах барвників потребують окремої уваги. Для отримання практично значущих результатів ці дослідження бажано проводити для кожного конкретного сполучення барвників і НЧ. Зважаючи на це, ми дослідили вплив наночастинок срібла (НЧС) на ефективність перенесення енергії збудження в донорно-акцепторних сумішах барвників Кумарину 314 з Родаміном 6G та 3-Метоксібензантронну з Сульфородаміном 101 при різних концентраціях акцепторів. Вибір цих барвників як об'єктів дослідження зумовлений їх спектральними характеристиками, здатністю добре розчинятися в полімерних компаундах, а також можливістю їх застосування для створення реальних ЛСК і ЛТ [19, 20]. Зазначимо, що раніше було досліджено вплив НЧС на інтенсивність люмінесценції кожного з цих барвників з метою з'ясування можливості підвищення ефективності однокомпонентних АС за рахунок додавання наночастинок. У результаті було встановлено, що в наномодифікованих АС люмінесценція цих барвників може підсилюватися, при чому ступінь підсилення залежить від співвідношення коефіцієнтів екстинкції барвника і НЧС на довжині хвилі збуджуючого випромінювання [21].

1. Матеріали і методи дослідження

Наночастинки срібла у вигляді гідрозолу були синтезовані методом цитратного відновлення при молярному співвідношенні реагентів $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, яке дорівнювало 1:1.03. Середній розмір НЧ, визначений методом кореляційної спектроскопії, дорівнював 32 ± 3 нм [22]. Максимум спектра плазмонного резонансу отриманого розчину НЧ знаходився поблизу 428 нм. Якщо вважати, що при надлишку відновлювача усе початкове срібло в розчині відновилося до металу, то концентрація срібла в гідрозолі складала $C_{\text{Ag}}^0 = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

В якості розчинника при виготовленні рідких композитів, складених з молекул барвників і НЧ срібла, використовували водно-етанольну суміш у співвідношенні 1:1. Для приготування

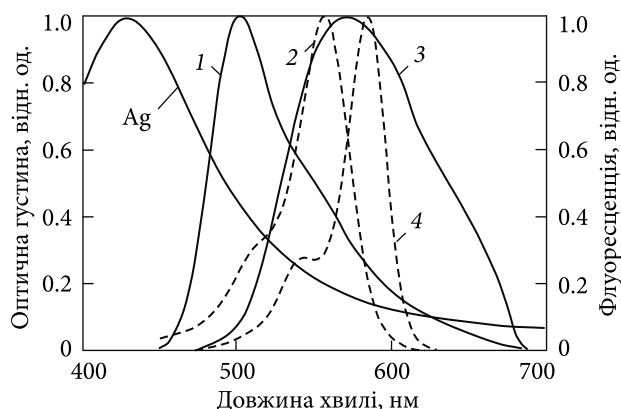


Рис. 1. Спектральні залежності інтенсивності флуоресценції барвників С314 (крива 1) і 3-МВ (крива 3), оптичної густини барвників Rh6G (крива 2) і SRh101 (крива 4) та екстинкції НЧС (крива Ag)

досліджуваних середовищ синтезований гідрозоль розводили удвічі етиловим спиртом і далі в отриманий розчин вводили барвники. Десятковий показник екстинкції водно-етанольного розчину НЧ дорівнював 1.67, а концентрація срібла складала $C_{Ag} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для проведення вимірювань були виготовлені два набори нановмісних водно-етанольних розчинів бінарних сумішей барвників. У кожний з наборів входили по п'ять зразків розчинів з однаковими концентраціями НЧ і молекул донорного барвника (Кумарину 314 або 3-Метоксібеназтрон) та різними концентраціями акцептора (Родаміну 6G або Сульфородаміну 101). Концентрація донорних барвників дорівнювала $C_d = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а концентрації акцепторних барвників у наборах становили: $C_a^1 = 1.25 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_a^2 = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_a^3 = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_a^4 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_a^5 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Також було виготовлено розчини кожного з барвників окремо і два набори розчинів бінарних сумішей барвників без НЧ з такими ж концентраціями, як і в нановмісних зразках.

Експеримент полягав у проведенні низки досліджень спектрально-люмінесцентних характеристик виготовлених зразків, а саме:

- вимірювання спектрів поглинання і флуоресценції, а також квантових виходів розчинів барвників без нанодобавки. При цьому квантові виходи оцінювалися відносним методом з використанням в якості референтного зразку етаноль-

ного розчину Родаміну 6G, квантовий вихід якого вважався таким, що дорівнює 0.95;

- реєстрація інтенсивності та спектра флуоресценції розчинів кожної з донорно-акцепторних пар барвників. Флуоресценція середовищ на суміші барвників Кумарин 314 і Родамін 6G збуджувалась випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda_p = 438$ нм, а для середовищ на суміші 3-Метоксібеназтрон і Сульфородаміну 101 застосовувалось збудження на $\lambda_p = 444$ нм. На цих довжинах хвиль поглинання молекул акцепторних барвників незначне, а отже, флуоресценція акцептора відбувається внаслідок перенесення енергії від збудженого донора.

Для проведення спектрально-люмінесцентних вимірювань використовувався модернізований спектральний комплекс КСВУ-23. Кювета для флуоресцентних вимірювань мала квадратний переріз 10×10 мм з матованими бічними стінками. Збудження флуоресценції здійснювалося через передню стінку кювети під кутом $\sim 30^\circ$. Джерелами світла слугували два потужні світлодіоди, які випромінювали в синій і зеленій областях спектра, а також ксенонова лампа. Для налаштування необхідної довжини хвилі збуджувального випромінювання і додаткового звуження його спектра застосовувався монохроматор УМ-2. Ширина спектра збудження в усіх випадках не перевищувала 10 нм.

За результатами спектральних вимірювань з використанням формули (1) були розраховані значення інтеграла перекривання J і критичного радіуса R_0 для кожної з донорно-акцепторних пар, а за формулою (2) оцінювалась ефективність перенесення енергії збудження в зразках з вмістом НЧС (E^*) і без них (E).

2. Результати досліджень і їх аналіз

На рис. 1 наведені нормовані спектри флуоресценції донорних барвників Кумарин 314 (С314) і 3-Метоксібеназтрон (3-МВ), спектри поглинання акцепторних барвників Родамін 6G (Rh6G) і Сульфородамін 101 (SRh101), а також спектр екстинкції НЧС. Вони демонструють наявність необхідного для FRET перекривання спектрів поглинання акцепторів зі спектрами флуоресценції донорів для обох бінарних сумішей. Можна бачити, що відповідні спектри в парі 3-МВ/SRh101 перекриваються майже зовсім, а в

суміші C314/Rh6G — лише частково, але досить суттєво.

Конкретні значення довжин хвиль максимумів смуг поглинання (λ_a) і флуоресценції (λ_f), а також величини максимуму коефіцієнта молярної екстинкції ($\varepsilon_{\max}$) і квантового виходу (q) для кожного з барвників наведені в табл. 1.

Принципово важливо, що досліджувані барвники мають не лише різні спектральні характеристики, але і різні величини екстинкції та квантового виходу. Найменші значення цих параметрів має 3-Метоксібензантрон, що для донорного барвника є суттєвим недоліком. Однак наявність майже повного перекривання його спектра флуоресценції зі спектром поглинання акцепторного барвника Сульфородаміну 101 виправдовує використання 3-MB в якості донора. Це підтверджують наведені в табл. 2 значення J і R_0 для донорно-акцепторних пар C314/Rh6G і 3-MB/SRh101, які були розраховані за результатами спектроскопічних вимірювань. Можна бачити, що радіус Ферстера для суміші 3-MB/SRh101 виявився більшим, ніж в парі C314/Rh6G.

Результати вимірювань залежності ефективності перенесення енергії від концентрації акцептора в бінарних сумішах барвників за відсутності і за наявності НЧС представлені на рис. 2. Вони демонструють, що у разі збільшення концентрації молекул акцептора ефективність перенесення в усіх випадках зростає, що можна пов'язати зі зменшенням відстаней між взаємодіючими компонентами АС. За відсутності НЧ

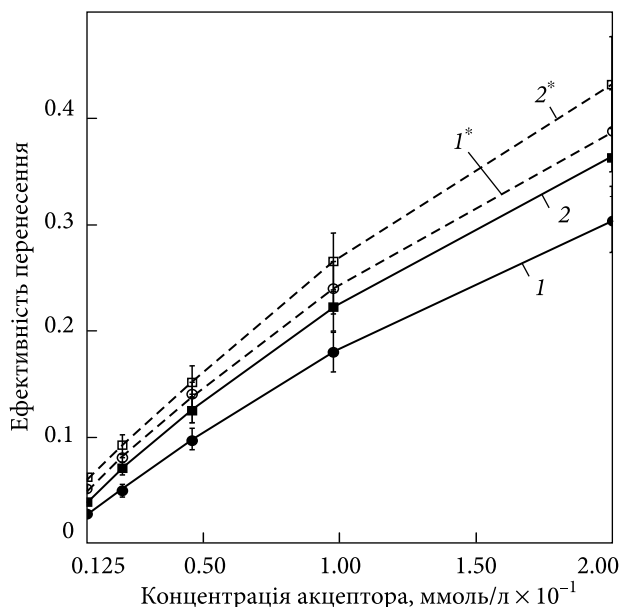


Рис. 2. Залежності ефективності перенесення енергії від концентрації акцептора в бінарних сумішах барвників C314/Rh6G (криві 1, 1*) і 3-MB/SRh101 (криві 2, 2*) за відсутності (криві 1, 2) і за наявності (криві 1*, 2*) НЧС

ефективність перенесення в суміші 3-MB/SRh101 більша, ніж в парі C314/Rh6G. Це узгоджується зі співвідношенням величин R_0 .

Додавання до розчинів ЧС викликає зростання ефективності перенесення в обох бінарних АС. При цьому, як і для сумішей без НЧС, ефективність перенесення в нанокompозиті 3-MB/SRh101/НЧС виявляється більшою, ніж у нанокompозиті на суміші C314/Rh6G/НЧС. Ступінь впливу НЧС на ефективність перенесення можна оцінити за зростанням критичного радіуса перенесення. Оскільки R_{eff} має такий самий фізичний сенс, що і R_0 , доцільно припустити, що формула (2) залишається справедливою для визначення зв'язку між ефективністю перенесення і критичним радіусом перенесення в нанокompозиті, а саме:

$$E^* = \frac{R_{eff}^6}{R_{eff}^6 + r^6}. \quad (5)$$

На підставі формул (3) і (5) можна отримати співвідношення для експериментальної оцінки коефіцієнту зростання критичного радіуса $\delta R = R_{eff}/R_0$:

$$\delta R = \left[\frac{E^*(1-E)}{E(1-E^*)} \right]^{1/6}.$$

Таблиця 1. Спектроскопічні параметри барвників

Барвник	Параметр			
	λ_a , нм	λ_f , нм	$\varepsilon_{\max}$, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹	q
Rh6G	531	554	$1.03 \cdot 10^5$	0.92
SRh101	585	602	$1.17 \cdot 10^5$	0.92
C314	449	488	$4.83 \cdot 10^4$	0.52
3-MB	444	565	$1.05 \cdot 10^4$	0.46

Таблиця 2. Параметри FRET у бінарних сумішах

Суміш барвників	Параметр	
	J , моль ⁻¹ · см ³	R_0 , Å
C314/Rh6G	$2.58 \cdot 10^{-13}$	53 ± 3
3-MB/SRh101	$5.02 \cdot 10^{-13}$	58 ± 3

Розрахунки показали, що незалежно від концентрацій акцепторів в обох нанокompозитах величина $\delta R \approx 1.05 \pm 0.01$. Тобто ступінь впливу НЧС на ефективність перенесення в обох середовищах виявився однаковим при однакових концентраціях донорних молекул і НЧС. Для з'ясування закономірності цього результату можна скористатись більш загальним визначенням δR , яке випливає з теоретичних формул (1) і (4):

$$\delta R = \left(\frac{q_d^*}{q_q} \cdot \frac{J^*}{J} \right)^{1/6}. \quad (6)$$

Формула (6) демонструє, що величина δR в загальному випадку залежить не тільки від зростання імовірності перенесення енергії за рахунок плазмонного зв'язку між молекулами барвників у нанокompозиті, тобто від співвідношення J^*/J , але й від характеру змінення квантового виходу донорного барвника внаслідок його взаємодії з НЧ. Відомо, що квантовий вихід молекули барвника, розташованої поблизу плазмонної НЧ, може як зростати, так і зменшуватися, залежно від відстані між молекулою і НЧ [23]. Для молекул з різними природними квантовими виходами ця зміна буде різною. Наприклад, для молекул з невисоким природним квантовим виходом його зростання в присутності НЧ може бути більшим, ніж для молекул з більш високою природною квантовою ефективністю. Це дозволяє припустити, що величина q^*/q для молекул 3-Метоксibenзантрону є більшою, ніж для молекул Кумарину 314. Разом з тим, беручи до уваги, що величина інтеграла перекриття J для суміші 3-MB/SRh101 більша, ніж для пари C314/Rh6G, можна вважати, що співвідношення J^*/J в нанокompозиті 3-MB/SRh101/НЧС є меншим, ніж у суміші C314/Rh6G/НЧС. Якщо співвідношення величин q^*/q для кожного з нанокompозитів обернено пропорційні співвідношенню відповідних величин J^*/J , то, згідно з формулою (6), величини δR для двох різних нанокompозитів будуть однаковими. Імовірно, що саме така можливість реалізувалася в умовах даного експерименту і вона має розглядатися як окремий випадок.

Більш закономірним результатом є те, що δR , а отже і R_{eff} в обох нанокompозитах виявилися незалежними від концентрації акцепторних барвників, принаймні в дослідженому діапазоні від 0.0125 до 0.2 ммоль/л. Це узгоджується з

висновками проведених раніше теоретичних і експериментальних досліджень залежності ефективності PC-RET від відстані між молекулами донорно-акцепторної пари і НЧ, з яких випливає, що незначна залежність R_{eff} від просторового розділення між НЧ і молекулою акцептора вказує на переважний вплив донорно-плазмонної взаємодії в процесі PC-RET [14]. Це пояснюється тим, що збудження поверхневих плазмонів у НЧ відбувається саме в результаті взаємодії НЧ з полем, яке випромінюють збуджені донорні молекули. Нагадаємо, що обов'язковою умовою цієї взаємодії є наявність перекривання спектра випромінювання донорних молекул зі спектром екстинкції НЧ, а ефективність взаємодії залежить від ступеня перекривання спектрів та середньої відстані між НЧ і молекулами. Чим ефективніша ця взаємодія, тим більша інтенсивність плазмонних коливань, поле яких, у свою чергу, збуджує молекули акцептора. Випромінювання акцепторних молекул, спектр якого зазвичай мало перекривається зі спектром плазмонного резонансу НЧ, практично не впливає на інтенсивність плазмонних коливань, а отже, і на величину R_{eff} . Таким чином, створюючи багатокомпонентні АС для ЛСК і ЛТ, слід враховувати, що в подібних випадково-неоднорідних середовищах донорно-плазмонний зв'язок забезпечує більше підвищення ефективності та діапазону PC-RET, ніж зв'язок акцептора і плазмону. Це означає, що при виборі складу і концентрації компонентів подібних АС слід надавати перевагу таким сполученням, в яких реалізується найбільш ефективна взаємодія між донорними молекулами і НЧ.

Висновки

Експериментально досліджено вплив НЧС з середнім розміром 32 ± 3 нм на підвищення ефективності перенесення енергії збудження в донорно-акцепторних сумішах барвників Кумарину 314 з Родаміном 6G та 3-Метоксibenзантрону з Сульфородаміном 101 з різною концентрацією акцепторних барвників. Визначено, що додавання в розчини НЧС викликає зростання ефективності перенесення енергії збудження в обох бінарних сумішах. Ступінь впливу НЧС на ефективність перенесення оцінювався за зростанням критичного радіуса перенесення. Уста-

новлено, що за однакових концентрацій донорних молекул і НЧС коефіцієнт зростання критичного радіуса перенесення в обох середовищах не залежить від концентрації молекул акцепторних барвників. Це свідчить про те, що в досліджених випадково-неоднорідних АС донорно-плазмонний зв'язок є головним чинником у зростанні ефективності перенесення енергії збудження між донорними й акцепторними молекулами. Отже, для створення нанокомпозитних АС для ЛСК і ЛТ слід обирати такі сполучення донорно-акцепторних пар барвників і НЧ, а також такі концентрації компонентів, які забезпечува-

тимуть максимально ефективний зв'язок між донорними молекулами та НЧ.

Результати роботи дозволяють зробити висновки, що додавання плазмонних НЧ до багатокомпонентних АС на барвниках може стати одним з перспективних технологічних рішень, яке сприятиме підвищенню ефективності ЛСК і ЛТ. Однак для досягнення практичних результатів потрібно провести ще велику кількість додаткових досліджень, серед яких виключно важливими мають стати дослідження *PC-RET* в умовах збудження випромінюванням, спектр якого наближений до спектра сонячного світла.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Van Sark W.G.J.H.M., Barnham K.W.J., Slooff L.H., Chatten A.J., Büchtemann A., Meyer A., McCormack S.J., Koole R., Farrell D.J., Bose R., Bende E., Burgers A.R., Budel T., Quilitz J., Kennedy M., Meyer T., De Mello Donegá C., Meijerink A., Vanmaekelbergh D. Luminescent Solar Concentrators — A review of recent results. *Opt. Express*. 2008. Vol. 16, Iss. 26. P. 21773—21792. DOI: 10.1364/oe.16.021773
2. Kulish M.R., Kostilyov V.P., Sachenko A.V., Sokolovskyi I.O., Khomenko D.V., Shkrebtii A.I. Luminescent converter of solar light into electrical energy. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics (SPQEO)*. 2016. Vol. 19, N 3. P. 229—247. DOI: 10.15407/spqeo19.03.229
3. Jo K., Kim H.J. Review of the Fundamental Principles and Performances on Luminescent Solar Concentrators. *Appl. Sci. Conver. Technol.* 2021. Vol. 30, Iss. 1. P. 14—20. DOI: 10.5757/asct.2021.30.1.14
4. Sibinski M. Review of Luminescence-Based Light Spectrum Modifications Methods and Materials for Photovoltaics Applications. *Materials*. 2023. Vol. 16. P. 3112—3132. DOI: 10.3390/ma16083112
5. Bailey S.T., Lokey G.E., Hanes M.S., Shearer J.D.M., McLafferty J.B., Beaumont G.T., Baseler T., Layhue J.M., Broussard D.R., Zhang Y.Z., Wittmershaus B.P. Optimized excitation energy transfer in a three-dye luminescent solar concentrator. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2006. Vol. 91, Iss. 1. P. 67—75. DOI: 10.1016/j.solmat.2006.07.011
6. Balaban B., Doshay S., Osborn M., Rodriguez Y., and Carter S.A. The role of FRET in solar concentrator efficiency and color tunability. *J. Lumin.* 2014. Vol. 146. P. 256—262. DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.09.049
7. Delgado-Sanchez J.-M., Lillo-Bravo I., Menéndez-Velázquez A. Enhanced luminescent solar concentrator efficiency by Förster resonance energy transfer in a tunable six-dye absorber. *Int. J. Energy Res.* 2021. Vol. 45. P. 11294—11304. DOI: 10.1002/er.653
8. Zhang B., Lyu G., Kelly E.A., Evans R.C. Förster Resonance Energy Transfer in Luminescent Solar Concentrators. *Adv. Sci.* 2022. Vol. 9, Iss. 23. DOI: 10.1002/advs.202201160
9. Castelletto S., Boretti A. Luminescence solar concentrators: a technology update. *Nano Energy*. 2023. Vol. 109. 108269. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.108269
10. Förster T. Intermolecular energy migration and fluorescence. *Ann. Phys.* 1948. Vol. 2. P. 55—75.
11. Lakowicz J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer eBooks. 2006. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4
12. Reil F., Hohenester U., Krenn J.R., Leitner A. Förster-Type Resonant Energy Transfer Influenced by Metal Nanoparticles. *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, Iss. 12. P. 4128—4133. DOI: 10.1021/nl801480m
13. Bobbara S.R. 2011. *Energy transfer between molecules in the vicinity of metal nanoparticle*. PhD thesis ed. Queen's University. Available at: <https://central.bac-lac.gc.ca/.item?id=TC-OKQ-6593&op=pdf&app=Library>
14. Zhang X., Marocico C.A., Lunz M., Gerard V.A., Gun'ko Y.K., Lesnyak V., Gaponik N., Susa A.S., Rogach A.L., and Bradley A.L. Experimental and theoretical investigation of the distance dependence of localized surface plasmon coupled Förster resonance energy transfer. *ACS Nano*. 2014. Vol. 8, Iss. 2. P. 1273—1283. DOI: 10.1021/nn406530m
15. Steele J.M., Ramnarace C.M., Farner W.R. 2017. Surface plasmon enhanced FRET. *Optical Sensing, Imaging, and Photon Counting: Nanostructured Devices and Applications 2017*: Proc. Vol. 10353. Event: SPIE Nanoscience + Engineering, 2017, San Diego, California, United States. DOI: 10.1117/12.2274218
16. Ding W., Hsu L.Y., Heaps C.W., and Schatz G.C. Plasmon-Coupled Resonance Energy Transfer II: Exploring the Peaks and Dips in the Electromagnetic Coupling Factor. *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122, Iss. 39. P. 22650—22659. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07210

17. Kaur A., Kaur P., Ahuja S. Förster resonance energy transfer (FRET) and applications thereof. *Anal. Methods*. 2020. Vol. 12. P. 5532–5550. DOI: 10.1039/d0ay01961e
18. He Z., Li F., Zuo P., Tian H. Principles and Applications of Resonance Energy Transfer Involving Noble Metallic Nanoparticles. *Materials*. 2023. Vol. 16, Iss. 8. 3083. DOI: 10.3390/ma16083083
19. Krasovitsky B.M., Bolotin B.M. *Organic luminophores*. L.: Chemistry Publ., 1976. 344 p.
20. Nickolaev S.V., Pozhar V.V., Dzyubenko M.I., Nickolaev K.S. Solid active media for tunable lasers based on dye-doped polyurethanes. *Telecommunications and Radio Engineering*. 2019. Vol. 78, Iss. 8. P. 725–741. DOI: 10.1615/TelecomRadEng.v78.i8.80
21. Nikolaev S.V., Pozhar V.V., Dzyubenko M.I., Nikolaev K.S. Dependence of fluorescent characteristics of nanocomposites on the basis of dye molecules and silver nanoparticles on the optical density of components. *Telecommunications and Radio Engineering*. 2018. Vol. 77, Iss. 19. P. 1675–1683. DOI: 10.1615/TelecomRadEng.v77.i19.10
22. Andreev A.N., Lazarenko A.G. Measurement of particle dimensions in colloidal solutions using the correlation spectroscopy technique. *Telecommunications and Radio Engineering*. 2013. Vol. 73, Iss. 18. P. 1671–1678. DOI: 10.1615/TelecomRadEng.v73.i18.60
23. Geddes C.D., Lakowicz J.R. Metal-Enhanced Fluorescence. *J. Fluoresc.* 2002. Vol. 12, Iss. 2. P. 121–129. DOI: 10.1023/A:101687570957

Стаття надійшла 13.02.2025

REFERENCES

1. Van Sark, W.G.J.H.M., Barnham, K.W.J., Slooff, L.H., Chatten, A.J., Büchtemann, A., Meyer, A., McCormack, S.J., Koole, R., Farrell, D.J., Bose, R., Bende, E., Burgers, A.R., Budel, T., Quilitz, Ja., Kennedy, M., Meyer, T., De Mello Donegá, C., Meijerink, A., Vanmaekelbergh, D., 2008. Luminescent Solar Concentrators — A review of recent results. *Opt. Express*, **16**(26), pp. 21773–21792. DOI: 10.1364/oe.16.021773
2. Kulish, M.R., Kostilyov, V.P., Sachenko, A.V., Sokolovskyi, I.O., Khomenko, D.V., Shkrebtii, A.I. 2016. Luminescent converter of solar light into electrical energy. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics (SPQEO)*, **19**(3), pp. 229–247. DOI: 10.15407/spqeo19.03.229
3. Jo, K., Kim, H.J. 2021. Review of the Fundamental Principles and Performances on Luminescent Solar Concentrators. *Appl. Sci. Conver. Technol.*, **30**(1), pp. 14–20. DOI: 10.5757/asct.2021.30.1.14
4. Sibinski, M. 2023. Review of Luminescence-Based Light Spectrum Modifications Methods and Materials for Photovoltaics Applications. *Materials*, **16**, pp. 3112–3132. DOI: 10.3390/ma16083112
5. Bailey, S.T., Lokey, G.E., Hanes, M.S., Shearer, J.D.M., McLafferty, J.B., Beaumont, G.T., Baseler, T., Layhue, J.M., Broussard, D.R., Zhang, Y.Z., Wittmershaus, B.P., 2006. Optimized excitation energy transfer in a three-dye luminescent solar concentrator. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**(1), pp. 67–75. DOI: 10.1016/j.solmat.2006.07.011
6. Balaban, B., Doshay, S., Osborn, M., Rodriguez, Y., and Carter, S.A., 2014. The role of FRET in solar concentrator efficiency and color tunability. *J. Luminesc.*, **146**, pp. 256–262. DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.09.049
7. Delgado-Sanchez, J.-M., Lillo-Bravo, I., Menéndez-Velázquez, A., 2021. Enhanced luminescent solar concentrator efficiency by Förster resonance energy transfer in a tunable six-dye absorber. *Int. J. Energy Res.*, **45**, pp. 11294–11304. DOI: 10.1002/er.653
8. Zhang, B., Lyu, G., Kelly, E.A., Evans, R.C., 2022. Förster Resonance Energy Transfer in Luminescent Solar Concentrators. *Adv. Sci.*, **9**(23). DOI: 10.1002/advs.202201160
9. Castelletto, S., Boretti, A., 2023. Luminescence solar concentrators: a technology update. *Nano Energy*, **109**. 108269. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.108269
10. Förster, T., 1948. Intermolecular energy migration and fluorescence. *Ann. Phys.*, **2**, pp. 55–75.
11. Lakowicz, J.R., 2006. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer eBooks. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4
12. Reil, F., Hohenester, U., Krenn J. R., Leitner, A., 2008. Förster-Type Resonant Energy Transfer Influenced by Metal Nanoparticles. *Nano Lett.*, **8**(12), pp. 4128–4133. DOI: 10.1021/nl801480m
13. Bobbara, S.R., 2011. *Energy transfer between molecules in the vicinity of metal nanoparticle*. dissertation. PhD thesis ed. Queen's University. Available at: <https://central.bac-lac.gc.ca/.item?id=TC-OKQ-6593&op=pdf&app=Library>
14. Zhang, X., Marocico, C.A., Lunz, M., Gerard, V.A., Gun'ko, Y.K., Lesnyak, V., Gaponik, N., Susha, A.S., Rogach, A.L., and Bradley, A.L., 2014. Experimental and theoretical investigation of the distance dependence of localized surface plasmon coupled Förster resonance energy transfer. *ACS Nano*, **8**(2), pp. 1273–1283. DOI: 10.1021/nn406530m
15. Steele, J.M., Ramnarace, C.M., Farner, W.R., 2017. Surface plasmon enhanced FRET. In: *Optical Sensing, Imaging, and Photon Counting: Nanostructured Devices and Applications 2017*: Proc. Vol. 10353. Event: SPIE Nanoscience + Engineering, 2017, San Diego, California, United States. DOI: 10.1117/12.2274218
16. Ding, W., Hsu, L.Y., Heaps, C.W., and Schatz, G.C., 2018. Plasmon-Coupled Resonance Energy Transfer II: Exploring the Peaks and Dips in the Electromagnetic Coupling Factor. *J. Phys. Chem. C.*, **122**(39), pp. 22650–22659. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07210

17. Kaur, A., Kaur, P., Ahuja, S., 2020. Förster resonance energy transfer (FRET) and applications thereof. *Anal. Methods.*, **12**, pp. 5532–5550. DOI: 10.1039/d0ay01961e
18. He, Z., Li, F., Zuo, P., Tian, H., 2023. Principles and Applications of Resonance Energy Transfer Involving Noble Metallic Nanoparticles. *Materials*, **16**(8), 3083. DOI: 10.3390/ma16083083
19. Krasovitsky, B.M., Bolotin, B.M., 1976. *Organic luminophores*. L.: Chemistry Publ.
20. Nickolaev, S.V., Pozhar, V.V., Dzyubenko, M.I., Nickolaev, K.S., 2019. Solid active media for tunable lasers based on dye-doped polyurethanes. *Telecommunications and Radio Engineering*, **78**(8), pp. 725–741. DOI: 10.1615/TelecomRadEng.v78.i8.80
21. Nikolaev, S.V., Pozhar, V.V., Dzyubenko, M.I., Nikolaev, K.S., 2018. Dependence of fluorescent characteristics of nanocomposites on the basis of dye molecules and silver nanoparticles on the optical density of components. *Telecommunications and Radio Engineering*, **77**(19), pp. 1675–1683. DOI: 10.1615/TelecomRadEng.v77.i19.10
22. Andreev, A.N., Lazarenko, A.G., 2013. Measurement of particle dimensions in colloidal solutions using the correlation spectroscopy technique. *Telecommunications and Radio Engineering*, **73**(18), pp. 1671–1678. DOI: 10.1615/TelecomRadEng.v73.i18.60
23. Geddes, C.D., Lakowicz, J.R., 2002. Metal-Enhanced Fluorescence. *J. Fluoresc.*, **12**(2), pp. 121–129. DOI: 10.1023/A:101687570957

Received 13.02.2025

S.V. Nikolaiev¹, V.V. Pozhar¹, M.I. Dzyubenko^{1,2}, K.S. Nikolaiev¹¹ O.Ya. Usikov Institute for Radiophysics and Electronics of the NAS of Ukraine
12, Acad. Proskury St., Kharkiv, 61085, Ukraine² Kharkiv National University of Radio Electronics
14, Nauky Ave, Kharkiv, 61166, UkraineEFFECT OF SILVER NANOPARTICLES ON ENERGY TRANSFER EFFICIENCY
IN DONOR-ACCEPTOR MIXTURES OF ORGANIC DYES: IMPROVEMENT
OF ACTIVE MEDIA FOR LUMINESCENT TECHNOLOGIES

Subject and Purpose. The paper presents research into the effect of silver nanoparticles on the efficiency of excitation energy transfer in donor-acceptor mixtures of organic dyes. These mixtures make active media in luminescent solar concentrators and luminescent transformers. Our concern is to explore the possibility of boosting the excitation energy transfer in these media by adding plasmonic nanoparticles. The discussion centers on our experimental studies involving two donor-acceptor dye combinations: Coumarin 314 with Rhodamine 6G, and 3-Methoxybenzanthrone with Sulforhodamine 101, while varying acceptor dye concentrations.

Methods and Methodology. The spectral-luminescent characteristics of aqueous-ethanolic solutions of both individual dyes and their mixtures are measured with and without silver nanoparticles synthesized by the citrate reduction method. Based on the spectral measurements, the energy transfer parameters for each donor-acceptor pair are calculated, and excitation energy transfer efficiencies in the samples with and without nanoparticles are assessed.

Results. It has been revealed that adding nanoparticles to the mixture improves the excitation energy transfer efficiency between donor-acceptor molecules, which is equivalent to increasing the critical transfer radius. It has been found that the factor causing the growth of the critical radius is independent of the concentration of acceptor dye molecules. So, the efficiency of excitation energy transfer in the examined nanocomposites is governed, first of all, by the interaction between donor molecules and plasmons of nanoparticles.

Conclusions. Adding plasmonic nanoparticles to multicomponent dye-based active media enhances the efficiency of excitation energy transfer between molecules of donor-acceptor pairs. This enhancement occurs because localized surface plasmons provide an additional channel of energy transfer. The main factor to improve this energy transfer efficiency is the donor-plasmon interaction. Consequently, the development of nanocomposite media can be optimized through appropriate combinations of dyes and nanoparticles.

Keywords: silver nanoparticles, plasmon resonance, dye molecules, donor-acceptor mixtures, energy transfer, plasmon-coupled resonance energy transfer.