

Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (БГУ)

УДК 621.383.4
№ госрегистрации 2005984

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор, д-р хим. наук,
профессор

_____ С.К. Рахманов

«__» _____ 2005 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВО
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ СПЕКТРА
УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО И ВИДИМОГО ДИАПАЗОНОВ ИЗЛУЧЕНИЯ
(заключительный)

№ темы 528/11

Декан факультета радиофизики и электроники,
д-р техн. наук, профессор

С.Г. Мулярчик

Зав. кафедрой системного анализа,
д-р физ.-мат. наук, профессор

В.В. Апанасович

Куратор,
ст. преп.

В.М. Лутковский

Научный руководитель,
аспирант

П.В. Назаров

Минск 2005

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель работы,

аспирант

Ответственный исполнитель,

аспирант

Исполнитель,

аспирантка

Нормоконтролер

П.В. Назаров

(введение, заключение, разд. 3)

О.А. Коваленко

(разд. 1, разд. 3)

М.В. Репич

(реферат, разд. 2, разд. 3)

Т.Н. Долгая

РЕФЕРАТ

Отчёт о научно исследовательской работе: 51 страница, 24 рисунка, 32 источника.

ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ СПЕКТРА, ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ, ИНДУКТИВНО-РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ, ОБМЕННО-РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ, ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, ОПТИМИЗАЦИЯ

Объектом теоретического исследования являются процессы переноса энергии в преобразователях спектра для нахождения возможностей расширения их спектрального диапазона и повышения коэффициента полезного действия.

Целью проекта является построение модели флуоресцентного преобразователя спектра, а также исследование процессов поглощения, переноса и излучения энергии в нем с целью оптимизации структуры и параметров.

В результате исследования построена структурная модель флуоресцентного преобразователя спектра. Разработаны имитационные модели переноса энергии по индуктивно-резонансному и обменно-резонансному механизмам в донорно-акцепторных системах.

Проведен вычислительный эксперимент для исследования влияния толщины слоя, концентрации и физических характеристик флуорофоров на коэффициент полезного действия преобразователя.

Разработанные алгоритмы и программные средства могут быть использованы при построении оптимальных преобразователей спектра, что позволит расширить спектральный диапазон и коэффициент полезного действия таких электронных приборов, как вакуумные электронно-оптические преобразователи, микроканальные пластины, люминесцентные экраны. Кроме того, полученные результаты имеют важное теоретическое значение для развития метода имитационного моделирования фотофизических процессов в случае наличия различных механизмов переноса.

СОДЕРЖАНИЕ

1	Обзор флуоресцентных преобразователей спектра	8
1.1	Флуоресцентная спектроскопия.....	8
1.2	Методы измерения затухания флуоресценции.....	8
1.3	Детектирование УФ излучения с помощью люминесцентных преобразователей	9
1.3.1	Приготовление люминесцентных пленок.....	10
1.3.2	Описание методики для измерения люминесцентных характеристик тонкопленочных образцов, используя УФ газоразрядный источник.....	11
1.3.3	Описание методики для измерения тонкопленочных образцов, используя аргоновый сцинтиллятор.....	12
1.4	Преобразование энергии солнечного излучения.....	13
1.4.1	Повышение и понижения частоты излучения	15
1.4.2	Люминесцентные преобразователи солнечного излучения	16
1.4.3	Материалы, используемые для создания люминесцентных преобразователей.....	18
1.5	Методика измерения спектров возбуждения люминесцентных структур.....	20
2	Модели преобразования энергии электронного возбуждения в молекулярных системах	24
2.1	Моделирование поглощения энергии по закону Ламберта-Бэра.....	24
2.2	Модель релаксации ансамбля невзаимодействующих молекул.....	25
2.3	Модель переноса энергии по механизму Ферстера	26
2.4	Решение дифференциальных уравнений	30
2.5	Моделирование миграции энергии.....	31
2.6	Модель переноса энергии по механизму Декстера.....	33
2.7	Результирующая модель преобразования энергии	35
3	Разработка модели флуоресцентного преобразователя спектра.....	37
3.1	Флуорофоры, применимые для флуоресцентных преобразователей спектра.....	37
3.2	Пространственная модель флуоресцентного преобразователя спектра	40
3.3	Моделирование процессов переноса энергии в предложенной структуры.....	41
3.4	Методы оптимизация структуры	44
3.5	Выводы	46
	Список использованных источников.....	48

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

УФ	ультрафиолет
ТФБ	тетрафинил бутадиен
ТФ	p-терфенил
ДФС	дифинил стильбен
ПММК	полиметилметакрилат
КПД	коэффициент полезного действия
ФЭУ	фотоэлектронный умножитель

ВВЕДЕНИЕ

Электронные приборы с преобразователями спектра излучения широко используются в науке и технике. Они применяются как для регистрации излучения, так и для его параметрической генерации.

Для детектирования ультрафиолетового (УФ) излучения часто используются флуоресцентные материалы, которые после поглощения кванта ультрафиолетового излучения испускают кванты видимого излучения. Непосредственное детектирование УФ также возможно, но может быть проблематично из-за трудностей, связанных с передачей излучения к приемнику и его регистрацией. Использование преобразователей, понижающих частоту излучения, решает многие из таких проблем. Более того, появляется возможность увеличить число регистрируемых фотонов, а это повышает эффективность детектирования [1].

Для переноса спектра излучения обычно используются вакуумные электронно-оптические преобразователи, микроканальные пластины и люминесцентные экраны [2]. Учитывая известные ограничения и относительно высокую стоимость вакуумной техники, более перспективными считаются флуоресцентные преобразователи спектра.

Флуоресцентные методы находят применение в различных прикладных областях. Новый толчок к развитию этих методов обусловлен их применением в биохимических, медицинских и химических исследованиях, благодаря присущим этим методам высокой чувствительности, а также широкому временному диапазону. Эти два свойства способствует тому, что флуоресцентные методы обычно используют для изучения белков, мембран и их взаимодействия с другими макромолекулами [3].

Целью проекта является построение модели флуоресцентного преобразователя спектра, а также исследование процессов поглощения, переноса и излучения энергии в нем с целью оптимизации структуры и параметров. Для реализации данной цели в работе были решены следующие задачи:

- Построена структурная модель флуоресцентного преобразователя спектра.
- Разработаны имитационные модели переноса энергии в донорно-акцепторных системах по диполь-дипольному и обменно-резонансному механизмам.
- Разработаны программные средства для моделирования процессов переноса энергии в сложных молекулярных структурах.

В первом разделе работы проведен обзор литературы, рассмотрены структура, технологические особенности и методы измерения характеристик флуоресцентных преобразователей спектра.

Во втором разделе работы рассмотрены разработанные модели переноса энергии электронного возбуждения в молекулярных системах. Представлены результаты моделирования для донорно-акцепторной пары и цепочки доноров.

В третьем разделе работы предложена структура преобразователя спектра на флуорофорах, проведен анализ применимости различных флуорофоров и предложены конкретные донорно-акцепторные пары, на которых может быть реализован преобразователь. Кроме того, приведены результаты вычислительных экспериментов, направленных на поиск оптимальных параметров преобразователя.

1 ОБЗОР ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СПЕКТРА

1.1 Флуоресцентная спектроскопия

В общем случае различают стационарную флуоресцентную спектроскопию и флуоресцентную спектроскопию с разрешением по времени. В стационарной спектроскопии используются непрерывные возбуждение и испускание.

В спектроскопии с временным разрешением образец возбуждается световым импульсом, длина которого обычно меньше, чем время затухания флуоресценции образца. Испускание регистрируется быстродействующей системой детектирования, которая позволяет измерять интенсивность и анизотропию флуоресценции в наносекундном и даже более коротком временном масштабе.

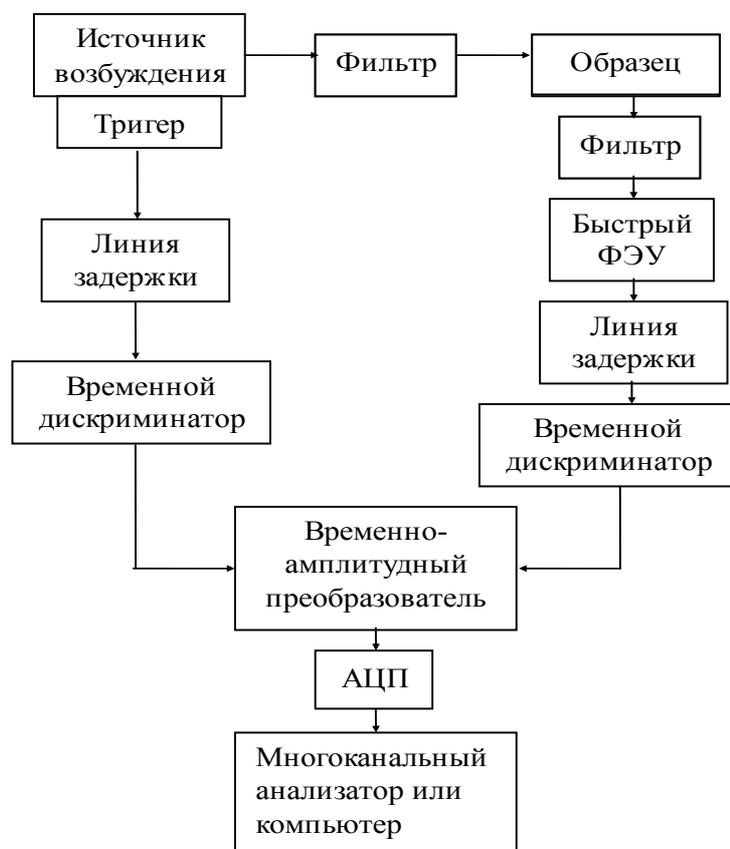
В зависимости от происходящих процессов, различают следующие типы флуоресцентной спектроскопии: спектроскопия тушения флуоресценции, анизотропии флуоресценции и резонансного переноса энергии.

Идея спектроскопии резонансного переноса энергии базируется на диполь-дипольном безизлучательном переносе энергии между флуоресцентными молекулярными зондами. Теория переноса энергии была разработана Ферстером [4] и улучшена Страйером [5]. Суть метода заключается в следующем: изучаемые макромолекулы метятся флуоресцентными зондами двух типов – донорами и акцепторами [3], при этом спектр абсорбции акцептора должен перекрываться со спектром эмиссии донора. Доноры возбуждаются внешним излучением, после этого часть энергии переходит на акцепторы путем резонансного безизлучательного переноса. Эффективность переноса энергии зависит, главным образом, от расстояния между молекулами. Таким образом, измеряя значение вероятности переноса энергии, можно получать информацию о расстоянии между флуоресцентными метками, а также структуре самих молекул.

1.2 Методы измерения затухания флуоресценции

Существуют две группы методов измерения времени затухания флуоресценции: фазово-модуляционный и импульсный [3]. В фазово-модуляционном методе образец возбуждается синусоидально модулированным светом. Для расчета времени затухания используются фазовый сдвиг и степень демодуляции испускания флуоресценции по отношению к падающему свету. В импульсном методе образец возбуждается короткими световыми импульсами и измеряется зависимость интенсивности флуоресценции от времени.

Более широкое распространение получил метод счета фотонов. Схема метода представлена на рисунке 1 [6]. В этом методе измеряется промежуток времени между импульсом возбуждения и приходом первого фотона. Измерения проводятся для большого числа фотонов. Интенсивность света подбирается таким образом, чтобы на 20 импульсов наблюдалось не более одного фотона. Это необходимо для того, чтобы избежать попадания на детектор 2-х и более фотонов после каждого импульса. Если же пришедших фотонов много, то полученная кривая не будет отражать действительный закон затухания, т.к. в данном случае нужно фиксировать среднее время прихода фотонов, а не время прихода первого фотона [3].



ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; АЦП – аналого-цифровой преобразователь.

Рисунок 1 – Схема метода счета фотонов для измерения затухания флуоресценции

1.3 Детектирование УФ излучения с помощью люминесцентных преобразователей

Типичная система детектирования ультрафиолетового излучения состоит из фоточувствительного прибора, покрытого полупрозрачным слоем флуоресцентного материала.

Рассмотрим следующие УФ сцинтилляторы: тетрафинил бутадиен (ТФБ), р-терфенил (ТФ) и дифинил стильбен (ДФС), которые имеют спектр испускания с пиками 440 нм, 335 нм и 409 нм соответственно при ширине пика порядка 50 нм. Эти материалы хорошо подходят для реализации преобразователя излучения с понижением частоты, поскольку для них характерен высокий флуоресцентный квантовый выход. С помощью метода напыления получают тонкие пленки, которые являются прочными и долговечными покрытиями для фотоэлементов.

В противовес этим пленкам применяются флуоресцентные примесные пластиковые пленки, которые обладают меньшим рассеянием, более высоким сопротивлением изнашиванию, легкостью в приготовлении. Эти свойства способствуют использованию примесных пластиковых пленок в ряде приложений, таких как регистрация излучения Черенкова, ультрафиолетовая интраскопия, детектирование темных веществ. Однако стоит отметить, что для коротких длин волн флуоресцентный квантовый выход примесных пластиковых пленок ниже квантового выхода тонких пленок, получаемых методом напыления [1].

Ниже представлено описание различных пластиковых пленок. Приводится описание установки для генерации УФ излучения, источником которого является радиочастотный газовый разряд, для исследования флуоресцентных пленок. Указывается оптимальная толщина пленок и оптимальная концентрация примесей, соответствующие максимальной интенсивности испускаемой флуоресценции. Квантовый выход флуоресценции этих пленок приводится относительно квантового выхода опорного образца, силицилата натрия, для которого известно абсолютное значение квантового выхода [7], спектральный пик испускания, 420 нм [8], ширина пика, около 80 нм. Приводится описание установки для измерения относительного квантового выхода флуоресценции, в которой используются сцинтилляции альфа-частиц в газообразном аргоне при давлении 1 бар.

1.3.1 Приготовление люминесцентных пленок

Флуоресцентные соединения осаждаются на 25мм × 10мм × 0.81мм нейлоновой подложке [9], используя три различных метода: выпаривание, напыление и легирование тонких пластиковых пластин.

С помощью выпаривания получают пленки ТФБ, ТФ и ДФС [10]. Выпаривание происходит в вакуумной камере. Толщина пленок может регулироваться, измерения осуществляются по весу. Значения толщины пленок находятся в пределах от $(49 \pm 6) \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ до $(2650 \pm 100) \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$.

Напыление фосфорного покрытия салицилата и ТФБ осуществляется методом ретуширование сцинтилляторного раствора на нейлоновую подложку с помощью аэрографа [11]. Сцинтилляторный раствор состоит либо из натриевого салицилата, растворенного в метиловом спирте, либо из ТФБ, растворенного в этиле. Пленки, изготовленные по этому методу менее однородны, толщина пленок, измеренная по весу, находится в пределах от (80 ± 40) мг·см⁻² до (3040 ± 40) мг·см⁻².

Легированные пластиковые пленки могут быть приготовлены тремя разными способами: маканием подложки в раствор с пластиком и примесью, капанием раствора непосредственно на подложку, а также методом вращения. Толщина пленок в первом случае (12 ± 2) мк, во втором – (31 ± 2) мк, в третьем – от (1.6 ± 0.1) мк до (40.1 ± 0.1) мк. В качестве пластика используется чистый полистирол со средней молекулярной массой 280000 Дальтонов. Вместо чистого полистирола могут использоваться поливинилтолуол (ПВТ), поли(2,4-диметилстирол) (ПДМС) [12], полиметилметакрилат (ПММК), нитроцеллюлоза [13] и другие различные виды полистирола [14].

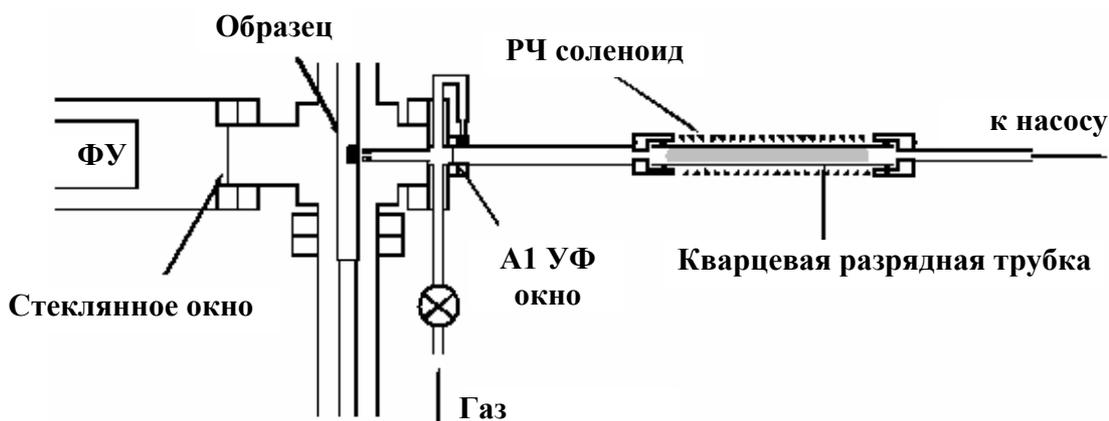
Тонкие пленки для аргонового сцинтиллятора приготавливаются методом капания раствора на подложку.

1.3.2 Описание методики для измерения люминесцентных характеристик тонкопленочных образцов, используя УФ газоразрядный источник

Измерения квантового выхода флуоресценции могут быть выполнены с помощью установки изображенной на рисунке 2 [1]. Тонкопленочный образец облучается УФ светом, источником которого является 66 МГц разряд в 99.999 % чистом гелии (58.4 нм) либо в 99.995 % неоне (74.0 нм). Установлено, что для получения высокой интенсивности УФ излучения необходим постоянный поток газа в системе. Видимый и близкий к ультрафиолету свет фильтруется 200 нм алюминиевым окном.

Одновременно двадцать один образец может быть установлен в установку и для последующих измерений, которые проходят в автоматическом режиме. УФ свет, излучаемый газоразрядным источником, освещает центральную область отдельного образца размерами 5 мм².

Более детальное описание установки можно найти в [1].



ФУ – фотоэлектронный умножитель; РЧ соленоид – радиочастотный соленоид.

Рисунок 2 - Схема установки, которая используется для измерения флуоресцентного квантового выхода тонкопленочных образцов, используя УФ газоразрядный источник

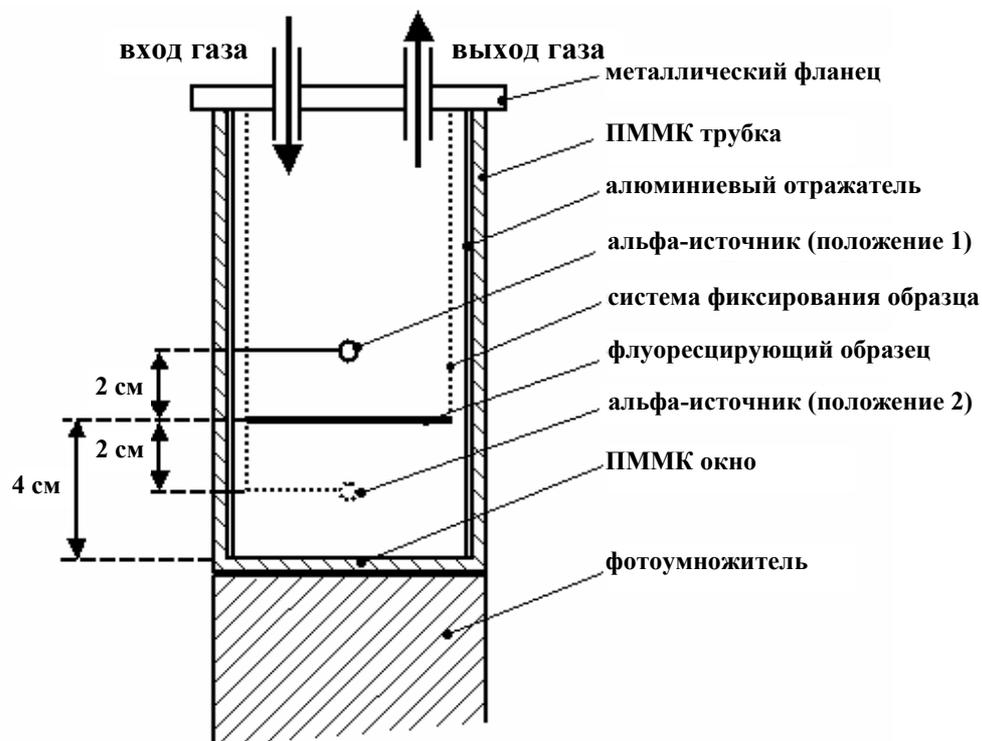
Флуоресценция каждого отдельного пленочного образца сравнивается с опорным образцом, напыленным натриевым салицилатом (соль салициловой кислоты), который имеет относительно постоянный отклик на УФ излучение в широком диапазоне длин волн. Абсолютный квантовый выход натриевого салицилата, выраженный в единицах фотонов видимой области на один УФ фотон, измеренный Брунером [7], составляет 0.42 для возбуждения на длине волны 58.4 нм и 0.37 для возбуждения на длине волны 74.0 нм. Флуоресценция каждого тестируемого пленочного образца усредняется по пяти различным образцам напыленного натриевого салицилата.

1.3.3 Описание методики для измерения тонкопленочных образцов, используя аргоновый сцинтиллятор

Измерения проводятся в камере, где один конец ПММК трубки соединяется с ПММК окном (см. рисунок 3), а другой конец приклеен к металлическому фланцу, который соединен с управляющей газом системой. В камере поддерживается давление аргона в 1 бар. Поскольку даже незначительные примеси в аргоновом газе могут привести к значительным изменениям интенсивности сцинтилляторного света, в опытной камере постоянно поддерживается поток аргона (99.998 % чистоты). Далее газ проходит очистку, попадая в специальное устройство, находящееся при низкой температуре. Таким образом, достигается стабильный уровень испускания флуоресценции.

На оси камеры в 2 см над пленкой исследуемого преобразователя расположен альфа-источник. Образец устанавливается на высоте 4 см от конца ПММК окна. Алюминиевая фольга на стенках камеры отражает свет через ПММК окно, который попадает на фотоумножитель

(8850 Burle). Сигнал фотоумножителя поступает в импульсный анализатор. Импульсный спектр сцинтиллятора имеет асимметричный пик, который хорошо отличается от отдельного электронного пика. Позиция максимума этого асимметричного пика указывает на оценку относительного квантового выхода флуоресценции в пределах 10 %. Сигнал для образца размерами 30 мм × 20 мм представляется 25 электронами на одно событие.



ПММК – полиметилметакрилат

Расположение альфа-источника в позиции 1 используется для измерения излучения, проходящего через образец. Изменение позиции альфа-источника в позицию 2 позволяет измерять прямое испускание флуоресцирующего слоя. В обоих случаях активная поверхность образца обращена к альфа-источнику

Рисунок 3 - Схема камеры для измерений флуоресцентного квантового выхода тонкопленочных образцов, используя сцинтилляции в газообразном аргоне.

1.4 Преобразование энергии солнечного излучения

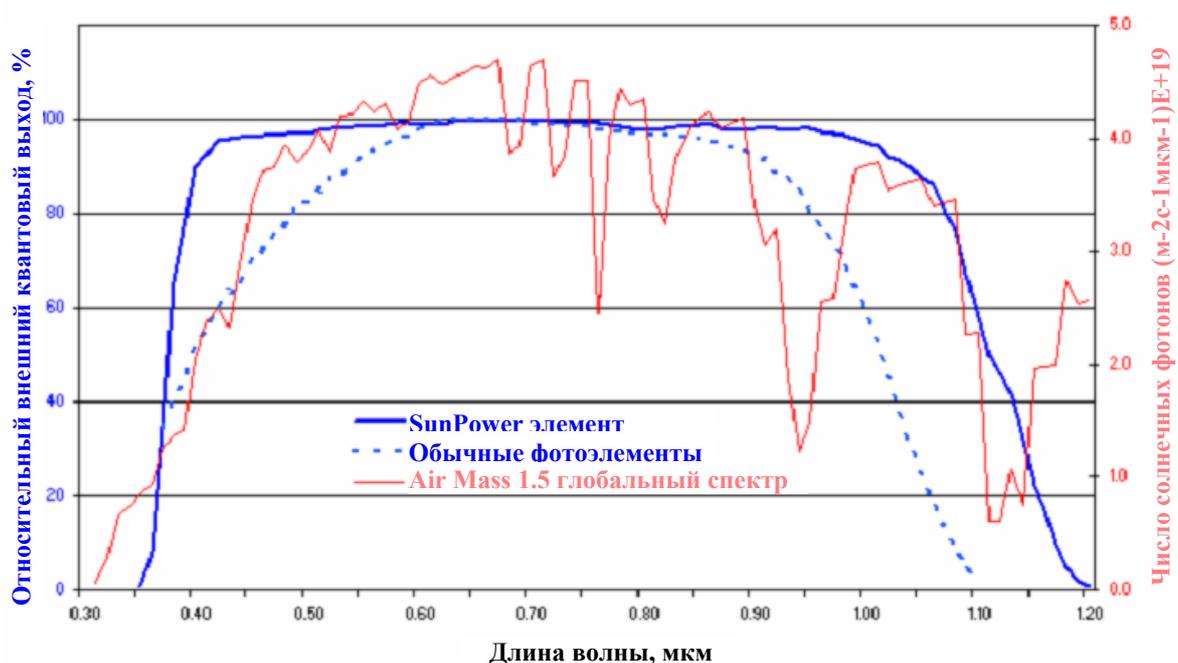
В данном подразделе речь пойдет о возможности использования люминесцентного преобразования низких частот солнечного излучения для повышения коэффициента полезного действия (КПД) кремниевых фотоэлементов. Исследования в этой области начались еще в 1970 годах, экспериментально была доказана возможность повышения эффективности преобразования солнечного излучения, однако все физические реализации того или иного способа люминесцентной конверсии оказались коммерчески неоправданными, ввиду дороговизны материалов либо недолговечности предложенных структур. В данном подразделе

описана возможность использования нанокристаллических материалов для реализации люминесцентных слоистых преобразователей.

Повышение КПД фотоэлектрических приборов очень важно для их широкого применения в качестве альтернативных источников энергии, однако их использование на промышленном уровне возможно лишь при экономической оправданности. Возможные пути – это усовершенствования производственного процесса либо использование новых материалов для повышения эффективности преобразования энергии.

Один из главных факторов, ограничивающих эффективность полупроводниковых солнечных батарей, – это неполное соответствие частотных диапазонов, в которых возможно преобразование энергии фотонов в электрический ток, для солнечного спектра и используемых фотоэлементов. Спектр солнца достаточно широк, его энергетическая плотность в некоторых участках частотного диапазона выше, а в некоторых – ниже уровня, соответствующего кремнию Si, дешевому и наиболее эффективно используемому полупроводнику. На рисунке 4 представлен спектр солнца AM1.5 (красная кривая), вместе с соответствующим квантовым выходом типичного фотоэлемента (штриховая синяя кривая) и солнечной батареи Sun Power (сплошная синяя кривая) для всех длин волн рассматриваемого диапазона.

Типичный полупроводниковый солнечный элемент не может работать в режиме максимального КПД на всем доступном диапазоне. Так фотоны с большей длиной волны не поглощаются, а фотоны с меньшей длиной волны, т.е. большей энергией, преобразуются в тепло. Последнее является большим недостатком: прежде всего, это потеря энергии, которая могла бы быть преобразована в электричество, во-вторых, накапливаемое тепло ведет к уменьшению эффективности работы фотоэлектрического прибора, постепенно выводя фотоэлемент из строя [15].



Air Mass 1.5 спектр солнца (сплошная красная кривая), квантовых выход обычных фотоэлементов (штриховая синяя кривая) и Sun Power солнечных элементов (сплошная синяя кривая). Из графика видно, что обычные фотоэлементы эффективно преобразуют энергию солнечного излучения видимого и инфракрасного диапазонов (500-900 нм). Имеется возможным повысить КПД фотоэлемента в области ниже 500 нм

Рисунок 4 – Спектральные свойства солнечных фотоэлементов

1.4.1 Повышение и понижения частоты излучения

Идея конверсии длин волн излучения в фотоэлектричестве заключается в возможности, используя необходимые материалы, изменить солнечный спектр с тем, чтобы задействовать фотоны, энергии которых не соответствуют диапазону поглощения фотоэлектрических приборов.

Поглощение фотона, а затем испускание одного или нескольких фотонов с более низкой энергией называется преобразованием с повышением частоты или «даунконверсия» (down-conversion), в то время как поглощение двух и более фотонов, а затем испускание одного фотона с более высокой энергией называется преобразованием с понижением частоты или «апконверсия» (up-conversion).

Существует много материалов, для которых характерна down-conversion, известная как фотолюминесценция. Этот процесс характеризуется внутренним квантовым выходом люминесценции, который определяется как отношение числа испущенных фотонов к числу поглощенных фотонов. Этот параметр может превышать 90 % в органических красителях, а так же может быть близок к 100 % в рубине и лазерных стеклах.

Что касается up-conversion, существует весьма ограниченное число материалов, способных осуществлять преобразование излучения с повышением его частоты. КПД таких материалов имеет очень низкие значения [15]. В [15] рассмотрен метод усовершенствования кремниевых солнечных элементов с помощью дополнительной люминесцентной среды над фотоэлементом.

1.4.2 Люминесцентные преобразователи солнечного излучения

Люминесцентные преобразователи солнечного излучения используют люминесцентную среду для изменения длины волны фотонов, энергия которых превышает допустимый диапазон энергий полупроводникового прибора. Дополнительной функцией преобразователя может быть геометрическое усиление падающего на фотоэлемент излучения. Использование люминесцентных преобразователей обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами повышения эффективности солнечных батарей. Прежде всего, преобразователи являются внешними дополнительными приспособлениями, поэтому не требуется модификация самих фотоэлементов. Преобразователь способен поглощать как прямое, так и рассеянное излучение, тем самым значительно повышая используемую спектральную плотность. Еще одно дополнительное преимущество связано с тем, что, поглощая значительную долю высокоэнергичных фотонов, преобразователь будет поглощать и высвобождаемую тепловую энергию. Это дает возможность уменьшить тепловую нагрузку на фотоэлемент, тем самым, улучшая его работоспособность [15].

Идея люминесцентных солнечных коллекторов была предложена в 1976 году Вебером и Ламбе, а затем усовершенствована Ховелом [16,17]. Эти коллекторы представляют собой тонкие пластиковые либо стеклянные пленки, оптически соединенные с солнечным фотоэлементом (см. рисунок 5). Энергия части УФ фотонов преобразуется так, что преобразованная частота попадает в область поглощения солнечного элемента.

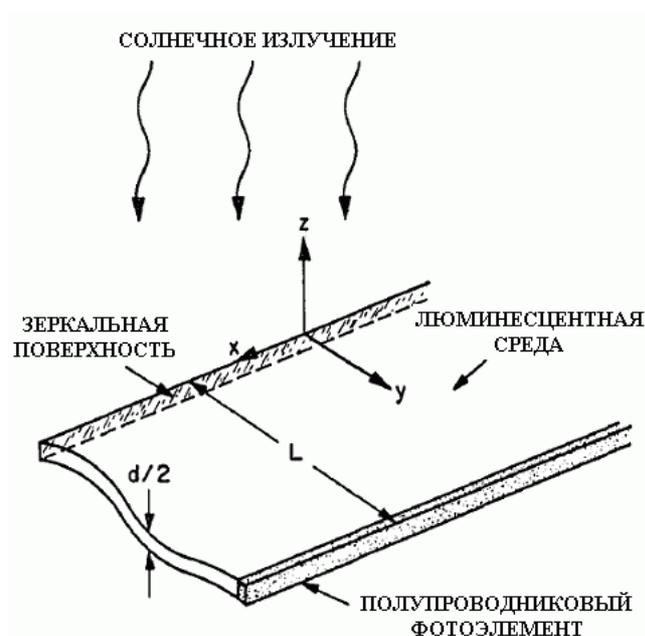


Рисунок 5 – Схематическое устройство солнечного коллектора Вебером и Ламбе [16]

В схеме, которая изображена на рисунке 5, Вебер и Ламбе объединили два физических принципа – полное внутреннее отражение и люминесценцию. Коллектор представляет собой тонкую пластину из материала, который поглощает строго высокоэнергетическую часть спектра солнечного излучения, а затем люминесцирует в узком диапазоне, соответствующему спектру поглощения солнечного фотоэлемента. Фотоэлемент соединен оптически с одной из сторон концентратора, используя антиотражающее покрытие, в то время как три других стороны представляют собой зеркала. Солнечное излучение поглощается люминесцентной средой, и излучается во всех направлениях. Большая часть света, претерпевая внутреннее отражение, будет поглощаться фотоэлементом, и лишь незначительная доля излучения, идущего под углом, превышающим критический угол полного отражения, будет покидать концентратор (см. рисунок 6).

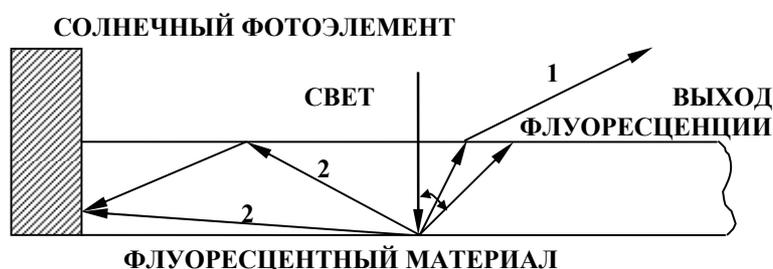
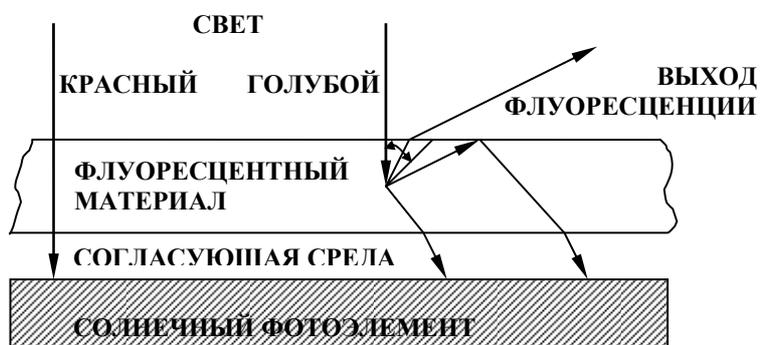


Рисунок 6 – Схематическое устройство солнечного коллектора

В 1979 году возникла идея соединения коллектора с активной верхней поверхностью фотоэлемента, как это показано на рисунке 7.



Длинноволновые фотоны проходят сквозь люминесцентную пленку над солнечным фотоэлементом, в то время как фотоны более коротких длин волн поглощаются и излучаются с преобразованной частотой.

Рисунок 7 – Схематическое представление солнечного конвертора.

1.4.3 Материалы, используемые для создания люминесцентных преобразователей

Первыми интенсивно исследуемыми материалами были органические красители, такие как, например, Rhodamine 6G, Coumarin 540 и другие материалы с высоким квантовым выходом. Красители внедрялись в полиметилметакрилатовые пластины, прирост эффективности таких солнечных элементов (фотоэлементы на базе кремния Si и арсенида галлия GaAs) достигал 30 % [17,18]. Однако использование красителей в коллекторах было затруднено ввиду недолговечности этих устройств. Трудность состояла и в поиске прозрачных для люминесценции материалов, необходимых для внедрения в них люминесцирующих органических молекул. Так ранние исследования рассматривали в качестве таких материалов лазерное стекло с примесями неодима, рубин (сапфир с примесями хрома Cr), $KMgF_3$ с примесями самария Sm [17,19,20].

Весьма перспективным направлением при разработке флуоресцентных преобразователей для солнечных фотоэлементов связано с прогрессом в синтезе и производстве нанокристаллов [21,22]. Именно нанокристаллы, благодаря высокому квантовому выходу и стабильности, вероятнее всего заменят в будущем органические красители. Варьируя размеры кристаллов, можно управлять длиной волны испускаемого излучения. Отдельные квантовые элементы имеют энергетические уровни, схожие с энергетическими уровнями отдельного атома (дельта-функция) и, соответственно, острые линии поглощения и испускания. Тем не менее, в процессе синтеза нанокристаллов всегда имеется некоторое распределение размеров кристаллов, отсюда распределение в общем спектре поглощения и испускания. Ключевым моментом здесь является задача точного установления распределения размеров нанокристаллов

для получения максимального Стоксового сдвига и максимального перекрытия спектров поглощения и испускания.

Идея замены флуоресцентных красителей нанокристаллами впервые была предложена Барнхамом и др. в 2000 году [21]. Ими было обнаружено, что система, состоящая из полупроводниковых нанокристаллов внедренных в стеклянную матрицу, может решить проблему перепоглощения. Эта проблема возникла при использовании слоистых структур, образованных люминесцентными красителями, внедренными в полимерную среду [23]. Такие системы отличаются устойчивостью к окружающей среде и не разрушаются под действием возбуждающего излучения. В работах [22,24] представлены усовершенствования этих систем.

Три различных материала: выпаренный кварц, CdSe-CdS нанотрубки, а также ZnO нанопровода (см. рисунок 8) экспериментально изучены в [15] с целью исследовать эффективность их использования для улучшения производительности кремниевых солнечных фотоэлементов.

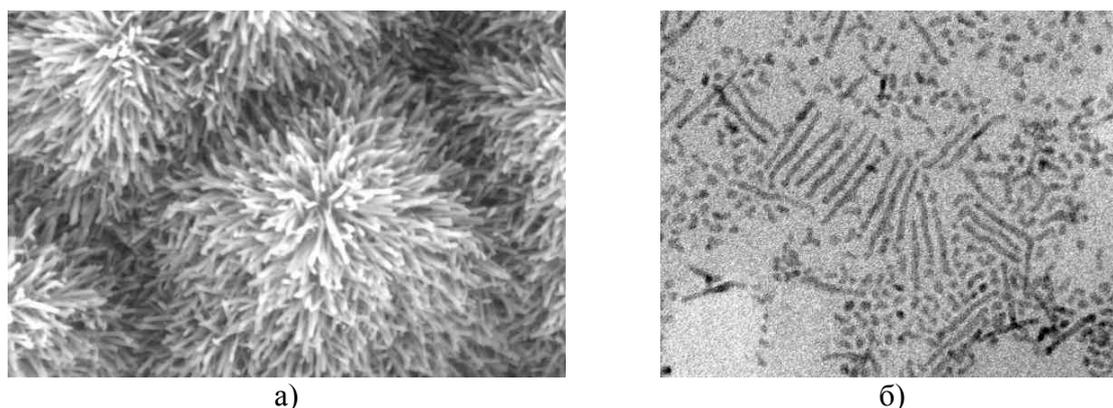


Рисунок 8 – Фотографии ZnO нанопровода, покрывающего фотоэлементы SunPower (а) и CdSe/CdS нанотрубки (б)

Таблица 1 – Эффективность использования люминесцентного покрытия на базе нанокристаллов

Описание фотоэлемента	Эффективность, η
ZnO нанопровода	
фотоэлемент без покрытия	11.8% \pm 0.7%
фотоэлемент с покрытием	10.8% \pm 0.7%
Нанотрубки	
фотоэлемент без покрытия	12.0% \pm 0.6%
фотоэлемент с покрытием	11.6% \pm 0.5%

Экспериментальные измерения в [15] показали падение производительности солнечных фотоэлементов при использовании люминесцентных покрытий (см. таблицу 1). Это объясняется тем, что SunPower элементы, используемые в измерениях, не совсем подходят для подобного

рода исследований. КПД этих устройств в коротковолновом диапазоне значительно превосходит КПД типичных солнечных фотоэлементов.

Важная характеристика люминесцентной среды преобразователя – мощность фотолюминесценции. Так испускание люминесценции CdSe-CdS нанотрубок на порядок выше, чем в ZnO нанопроводах. Также спектр поглощения очень близок к спектру солнечного излучения, поэтому CdSe-CdS нанотрубки являются весьма перспективным материалом для создания люминесцентных преобразователей.

Альтернативными материалами полупроводниковым кристаллам могут быть примеси металлов, эрбия (Er), неодима (Nd), самария (Sm), которые характеризуются сильной люминесценцией в видимом диапазоне. Рубин обладает 100% люминесцентным квантовым выходом. Для него характерен большой Стоксовый сдвиг и узкий пик люминесценции на длине волны около 700 нм. Однако применение альтернативных материалов в люминесцентных преобразователях в настоящее время затруднено высокой стоимостью этих материалов.

1.5 Методика измерения спектров возбуждения люминесцентных структур

Эффективностью свечения люминесцентной структуры при фотовозбуждении называют отношение интенсивности люминесценции Φ^l к интенсивности падающего Φ^e излучения.

$$S = \frac{\Phi^l}{\Phi^e} \quad (1)$$

Для монохроматического возбуждающего излучения $\Phi^e = \Phi^e(\lambda e)$ получаем спектральную зависимость эффективности люминесценции:

$$S(\lambda e) = \frac{\Phi^l}{\Phi^e(\lambda e)} \quad (2)$$

где $\Phi^l(\lambda e) = \int_{\lambda 1}^{\lambda 2} \Phi^l(\lambda) d\lambda$ – поток люминесценции образца в полосе ее существования $[\lambda 1, \lambda 2]$,

$\Phi^l(\lambda)$ – спектральное распределение люминесценции, $\Phi^e(\lambda e)$ – поток монохроматического излучения от источника возбуждения.

Из выражения (2) видно, что эффективность люминесценции является по существу коэффициентом преобразования люминесцентной структуры потока падающего монохроматического излучения в поток люминесценции.

Что касается потока люминесценции, которая имеет место, как правило, в видимой области, то с его измерением не возникает затруднений, он обычно измеряется с помощью фотоэлектронных умножителей.

$$\Phi^{\lambda} = \frac{I^{\lambda}}{A_2 S_2}, \quad (3)$$

где I^{λ} – ток фотоумножителя, S_2 – интегральная чувствительность фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) и поэтому люминесценции, A_2 – площадь диафрагмы ФЭУ.

Проблемы возникают при измерении в УФ-области мощности возбуждающего излучения, т.к. обычные источники сплошного спектра в этом диапазоне малоэффективны, поэтому чувствительности неселективных приемников недостаточны для измерения столь малых потоков, к тому же их коэффициент преобразования для этой области обнаруживает спектральную зависимость. Прямое измерение малых потоков чувствительно-селективными приемниками излучения, такими как ФЭУ, нецелесообразно, т.к. уменьшается интегральная и изменяется спектральная чувствительности этих приборов.

Положение в значительной мере упрощается, если в качестве преобразователя излучения использовать твердые порошкообразные соединения – люмогены [25]. Постоянство квантового выхода люминесценции люмогенов в интересующей области возбуждения, спектры люминесценции, расположенные в диапазоне электромагнитного излучения, к которому наиболее чувствительно большинство фотоэлектрических приемников (и, что немаловажно для ФЭУ, наблюдается стабильность их спектральной чувствительности) – все это позволяет уверенно измерять спектры возбуждения при довольно слабых энергетических потоках. Использование различных люмогенов позволяет перекрыть диапазон измерений спектров возбуждения от 200 нм до 650 нм.

Энергетический выход флуоресценции для люмогена связан с его квантовым выходом $\eta_{\text{кв}}^f$ соотношением:

$$\eta_{\text{эн}}^f = \frac{\eta_{\text{кв}}^f \lambda \nu}{\lambda_{\text{эфф}}}, \quad (4)$$

где

$$\lambda_{\text{эфф}} = \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \Phi^f(\lambda) \lambda d\lambda}{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \Phi^f(\lambda) d\lambda}. \quad (5)$$

На рисунке 9 представлена схема измерения спектров возбуждения люминесценции с использованием порошкообразных люмогенов [25].

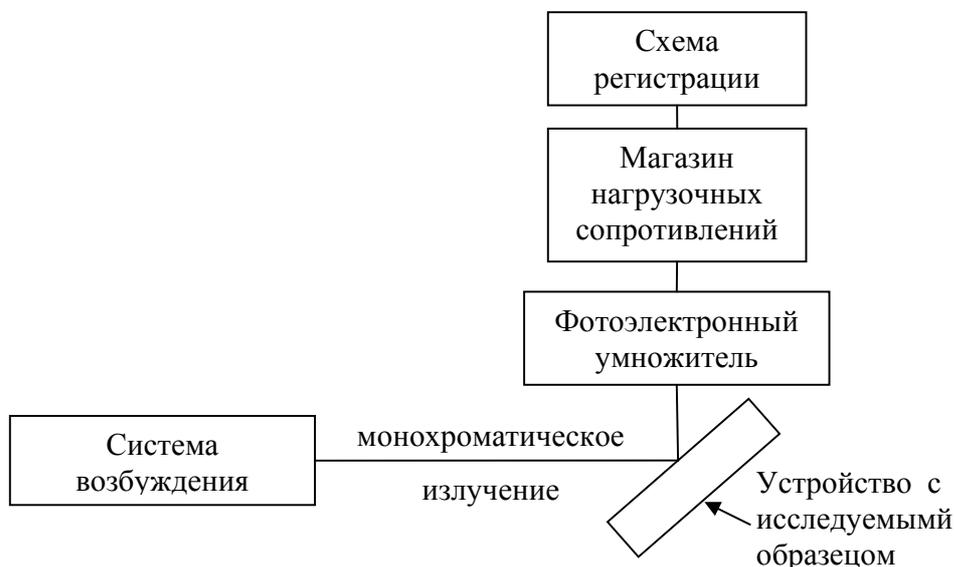
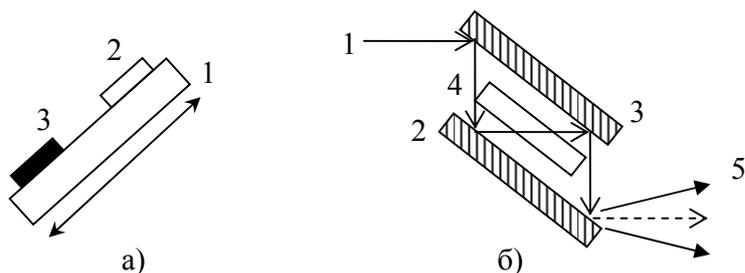


Рисунок 9 – Схема установки для снятия спектров возбуждения



- | | |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| 1 - основание для смены кювет | 1 - возбуждающее УФ излучение |
| 2 - кювета с люмогеном | 2,3 - отражатели |
| 3 - кювета с исследуемым образцом | 3 - образец |
| | 4 - поток люминесценции |

Рисунок 10 – Устройство с исследуемым образцом для измерения спектров возбуждения

а) порошков; б) пленок.

Если излучение источника возбуждения попадает на кювету с люмогеном, в флуоресценции преобразуется часть потока возбуждения, при этом энергетический выход флуоресценции $\eta_{эн}^f$ будет:

$$\eta_{эн}^f = \frac{\Phi^f}{[1 - r^f(\lambda\theta)]\Phi^e(\lambda\theta)} \quad (6)$$

где $\Phi^f(\lambda\vartheta) = \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} F^f(\lambda) d\lambda$, $F^f(\lambda)$ спектральное распределение флуоресценции в интервале его спектра свечения $[\lambda_3, \lambda_4]$, $r^f(\lambda\vartheta)$ - коэффициент диффузного отражения возбуждающего потока от поверхности люмогена.

Фотоэлектронный множитель преобразует проходящий через диафрагму поток флуоресценции в фототок:

$$I^f = A_1 S_1 \Phi^f \quad (7)$$

откуда следует что:

$$\Phi^f = \frac{I^f}{A_1 S_1} \quad (8)$$

В свою очередь поток люминесценции от образца связан с фототоком от ФЭУ по формуле (3). Из уравнения (2), (4) и (6) и с учетом (3) и (7), получаем для эффективности люминесценции исследуемой структуры:

$$S(\lambda\vartheta) = \frac{I^a [1 - r^f(\lambda\vartheta)] \lambda\vartheta}{I^f} \left(\frac{A_1 S_1 \eta_{\kappa\vartheta}^f}{A_2 S_2 \lambda_{\varphi\phi}} \right) \quad (9)$$

Спектр возбуждения чаще всего измеряется в относительных единицах. Относительной спектральной характеристикой (спектром возбуждения) называют соотношение:

$$\eta(\lambda\vartheta) = \frac{S(\lambda\vartheta)}{S(\lambda_6^m)}, \quad (10)$$

где λ_6^m - длина волны, на которой нормируется это отношение. Тогда выражение (8) принимает вид:

$$\eta(\lambda\vartheta) = \frac{I^a I_M^f}{I^f I_M^a} \left(\frac{[1 - r^f(\lambda\vartheta)]}{[1 - r^f(\lambda_6^m)]} \right) \frac{\lambda\vartheta}{\lambda_6^m}. \quad (11)$$

Обычно измерения токов проводят с помощью чувствительного вольтметра, измеряющего падение напряжения на нагрузочных сопротивлениях R_n (см. рисунок 9), поэтому формула для расчета спектров возбуждения представляется через падения напряжения на нагрузках:

$$\eta(\lambda\vartheta) = \frac{U^a U_M^f}{U^f U_M^a} \left(\frac{[1 - r^f(\lambda\vartheta)]}{[1 - r^f(\lambda_6^m)]} \right) \frac{\lambda\vartheta}{\lambda_6^m} \quad (12)$$

В виду применения однолучевой методики измерения спектров возбуждения, следует использовать лампу ДДС-30 с высокостабилизированным источником питания. Сигнал от ФЭУ

измеряется и обрабатывается с помощью системы регистрации спектрального измерительного комплекса [26].

Экспериментальная установка с некоторыми доработками, позволяет измерять спектры возбуждения тонкопленочных структур. Основная сложность здесь заключается в крайне малой интенсивности люминесценции образцов. В связи с этим, в состав устройства с исследуемым образцом включаются два плоских отражателя (стеклянные пластины, покрытые алюминием), расположенные параллельно друг другу (рисунок 10, б). Благодаря отражению от поверхности пластин, поток возбуждающего излучения многократно проходит через образец, закрепленный между пластинами. Примером образца для исследований может являться кварцевое стекло с нанесенной на него исследуемой структурой ZnO.

Описанная схема позволяет значительно увеличить интенсивность люминесценции образца и, тем самым, точность и достоверность ее измерений. В настоящее время, в виду важности исследования центров возбуждения и люминесценции, проводится работа по регистрации спектров возбуждения двух лучевым методом от одного и того же источника.

2 МОДЕЛИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

2.1 Моделирование поглощения энергии по закону Ламберта-Бэра

Эффективность поглощения света веществом на длине волны λ характеризуется оптической плотностью $A(\lambda)$ или коэффициентом пропускания $T(\lambda)$, которые задаются следующими формулами:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = -\log T \quad (13)$$

$$T(\lambda) = \frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda}^0} \quad (14)$$

где I_{λ}^0 и I_{λ} - интенсивность излучения на входе и выходе поглощающей среды, соответственно.

В большинстве случаев поглощение образца определяется законом Ламберта-Бэра

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \varepsilon(\lambda)lc, \quad (15)$$

где $\varepsilon(\lambda)$ – молярный коэффициент поглощения (как правило, выражается в л*мол⁻¹см⁻¹), c – концентрация (в мол*л⁻¹) поглощающих флуорофоров, l – толщина поглощающей среды (в см).

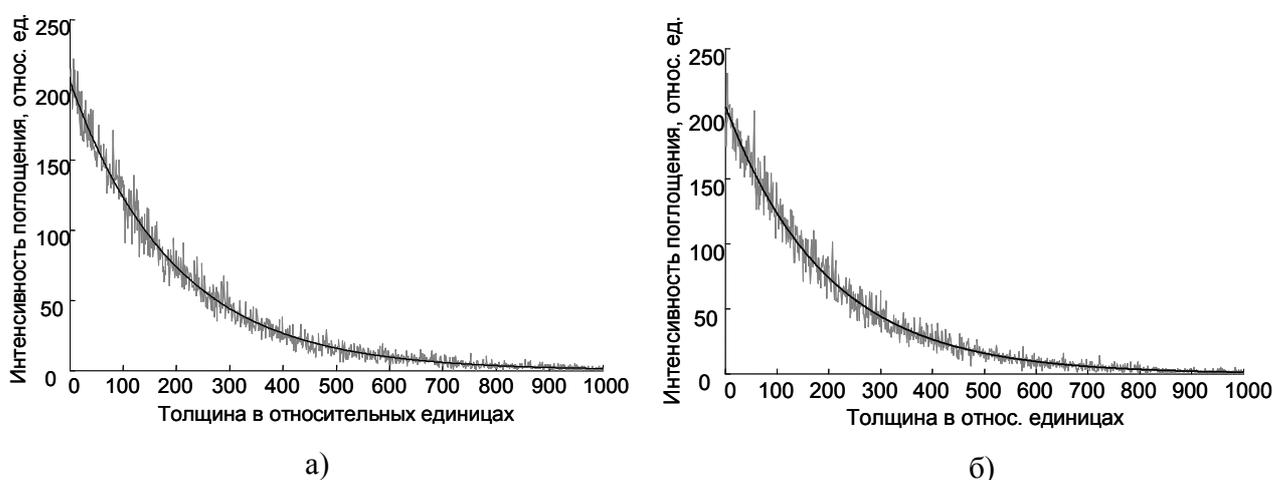
С учетом того, что интенсивность излучения пропорциональна числу фотонов, формулу (15) можно представить в следующем виде:

$$\log \frac{N_0}{N} = \varepsilon(\lambda)lc, \quad (16)$$

где N_0, N – число фотонов на входе и выходе поглощающей среды, соответственно. Методом обратных функций глубина проникновения фотонов моделируется следующим образом:

$$dl = -\log(z) / c\varepsilon. \quad (17)$$

На рисунке 11 представлены результаты моделирования поглощения при разных концентрациях молекул.



Аналитические кривые построены сплошной черной линией. Практические кривые, полученные на основе смоделированных данных – ломаная серая линия.

Рисунок 11 – Результаты моделирования поглощения для различных концентраций:

рисунок а) – 0.16 моль на литр, рисунок б) – 1.22 моля на литр

2.2 Модель релаксации ансамбля невзаимодействующих молекул

Простейший закон затухания флуоресценции, характерный для однокомпонентных веществ

$$I(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (18)$$

моделируется методом обратных функций

$$\Delta t = -\tau \ln z, \quad (19)$$

где z – случайная величина, равномерно распределенная в интервале $[0,1]$. Повторив процедуру нужное количество раз, на выходе получим набор данных, представляющих собой не что иное как спектр флуоресценции.

В случае ансамбля j невзаимодействующих флуорофоров с различными временами жизни, закон затухания флуоресценции представляет собой сумму экспонент:

$$I(t) = \sum_{i=1}^j p_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad (20)$$

где

$$\sum_{i=1}^j p_i = 1. \quad (21)$$

При моделировании такого закона затухания используют две реализации случайной величины равномерно распределенной от $[0,1]$ z_1 и z_2 . Интервал $[0,1]$ делится на j каналов, величина i -го канала пропорциональна вкладу i -ой компоненты. С помощью z_1 разыгрывается i -ая компонента, а с помощью z_2 моделируется время испускания:

$$\Delta t = -\tau_i \ln z_2. \quad (22)$$

2.3 Модель переноса энергии по механизму Ферстера

При наличии в системе переноса энергии, аналитическое описание затухания флуоресценции еще более затруднено. Рассмотрим простейшую систему представляющую собой донорно-акцепторную пару. Предполагается, что кроме передачи энергии и флуоресценции в системе не происходит никаких других процессов. Сам по себе акцептор не флуоресцирует, т.е. в отсутствие переноса энергии наблюдается только флуоресценция донора.

Перенос энергии происходит без промежуточного испускания и поглощения фотона по схеме $D^* + A \rightarrow D + A^*$, где D и A – молекулы донора и акцептора соответственно. Перенос возбуждения сопровождается уменьшением времени жизни и квантового выхода флуоресценции донора, для которого акцептор выступает в роли тушителя. В зависимости от характера взаимодействия молекул донора и акцептора осуществляются различные механизмы переноса энергии. Мы рассматривали индуктивно-резонансный механизм переноса. Впервые количественно этот механизм был описан Ферстером в 1948 году. Согласно теории Ферстера скорость переноса энергии в данном случае зависит от степени перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора, взаимной ориентации дипольных моментов переходов, расстояния между взаимодействующими молекулами. Межмолекулярное расстояние не должно изменяться за время жизни возбужденного состояния донора. Константа скорости переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму определяется выражением:

$$k_{et} = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (23)$$

где τ_d – время жизни возбужденного состояния донора в отсутствие акцептора;

R_0 – характеристическое расстояние (Ферстеровский радиус), расстояние на котором константа скорости переноса энергии равна константе скорости флуоресценции донора в отсутствие акцептора. Таким образом, при $r = R_0$ половина молекул дезактивирует за счет переноса энергии, а половина по обычным излучательным и безызлучательным механизмам;

r – расстояние между донором и акцептором.

Ферстеровский радиус определяется выражением:

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)k^2 Q_d}{128\pi^5 N_A n^4} \int_0^\infty \frac{F_d(\bar{\nu}) \varepsilon_a(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu}, \quad (24)$$

где k^2 – фактор, описывающий взаимную ориентацию в пространстве дипольных моментов переходов донора и акцептора;

Q_d – квантовый выход донора в отсутствие акцептора;

N_A – число Авогадро;

n – показатель преломления среды

$F(\bar{\nu})$ – нормированная интенсивность флуоресценции донора в шкале волновых чисел в диапазоне от $\bar{\nu}$ до $\bar{\nu} + \Delta\bar{\nu}$;

$\varepsilon(\bar{\nu})$ – коэффициент экстинкции акцептора, соответствующий числу $\bar{\nu}$.

Эффективность переноса энергии, определяемая как отношение числа поглощенных донором фотонов к числу фотонов, перенесенных на акцептор, выражается следующим образом [4]:

$$P_{et} = \frac{k_{et}}{\tau_d^{-1} + k_{et}} \quad (25)$$

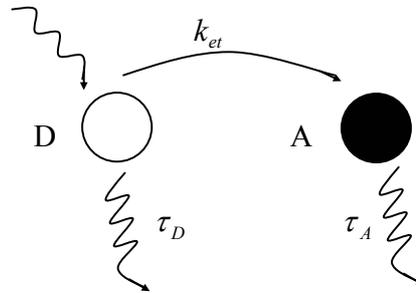
или

$$P_{et} = \frac{1}{1 + (r/R_0)^6}. \quad (26)$$

Теория Ферстера дает хорошее согласование с экспериментом в тех случаях, когда выполнены условия ее применимости. Общим критерием применимости теории является условие слабого взаимодействия и быстрой релаксации. На расстояниях в 5-10 раз меньше R_0 условие слабого взаимодействия уже не выполняется.

Рассмотрим моделирование переноса энергии по механизму Ферстера на примере донорно-акцепторной пары (см. рисунок 12). Полагаем, что расстояние между молекулами не

изменяется за время жизни возбужденного состояния донора, молекулы не имеют размера, возбуждение производится на длине волны поглощения донора бесконечно коротким световым импульсом (δ -импульс) и в системе отсутствуют какие-либо другие процессы кроме флуоресценции и переноса энергии по механизму Ферстера.



D – донор; A – акцептор; k_{et} – перенос энергии по индуктивно-резонансному; τ_D, τ_A – флуоресценция донора и акцептора соответственно.

Рисунок 12 – Уединенная донор-акцепторная пара

Система облучается потоком фотонов. Возбуждение происходит на длине волны поглощения донора. Возбужденная молекула донора может дезактивировать двумя путями: с испусканием кванта света (флуоресценция донора) либо передав энергию акцептору, который в свою очередь дезактивирует с излучением (флуоресценция акцептора). Возбуждение флуорофора производится бесконечно коротким импульсом (δ -импульс). Первоначальную заселенность возбужденных состояний донора обозначим N_0 . Изменение числа возбужденных состояний задаются уравнениями:

$$\frac{dN_d(t)}{dt} = -(\Gamma_d + k_{et})N_d(t), \quad (27)$$

$$\frac{dN_a(t)}{dt} = -\Gamma_a N_a(t) + k_{et}N_d(t), \quad (28)$$

где $N_d(t), N_a(t)$ – соответственно число возбужденных доноров и акцепторов спустя время t после начала возбуждения, при $t = 0$ $N_d(t) = N_0$ $N_a(t) = 0$;

Γ_d, Γ_a – константа скорости испускания фотонов доноров и акцепторов соответственно;

k_{et} – константа скорости переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму.

Решение дифференциальных уравнений приведено в подразделе 2.4 Конечный же вид формул следующий

$$I_d(t) = \frac{N_0}{\tau_d} e^{-(1/\tau_d + k_{et})t}, \quad (29)$$

$$I_a(t) = \frac{k_{et} N_0 \tau_d}{\tau_d - \tau_a - k_{et} \tau_a \tau_d} \left(e^{-(1/\tau_d + k_{et})t} - e^{-t/\tau_a} \right). \quad (30)$$

Схема имитационного моделирования по методу Монте-Карло в системе молекул донора и акцептора представлена на рисунке 13. В блоке 1 задается количество разыгрываемых фотонов N , ферстеровский радиус R_0 и расстояние между молекулами. Блок 2 – вычисляется константа скорости переноса энергии на основании формулы (23). В блоке 3 производится вычисление времени флуоресценции донора и времени перехода по индукционно-резонансному механизму. Моделирование времен испускания фотона и переноса возбуждения производится методом обратных функций:

$$\Delta t_D = -\tau_D \ln z_1, \quad (31)$$

$$\Delta t_{et} = -\frac{1}{k_{et}} \ln z_2, \quad (32)$$

где z_1, z_2 – реализации случайной величины, равномерно распределенной в интервале от нуля до единицы.

В блоке 4 находится минимум из вычисленных выше времен и осуществляется переход к соответствующему процессу. В блоке 5 моделируется испускание фотона донором через время Δt_D . В блоке 7 вычисляется время акцептора с учетом времени нахождения возбуждения на доноре, то есть

$$\Delta t_A = \Delta t_{et} - \tau_A \ln z. \quad (33)$$

В блоке 8 проверяется, все ли фотоны были разыграны. Выходные данные представляют собой кривые затухания флуоресценции донора и акцептора.

Имитационное моделирование проводится для большого числа фотонов $N \geq 10^5$.

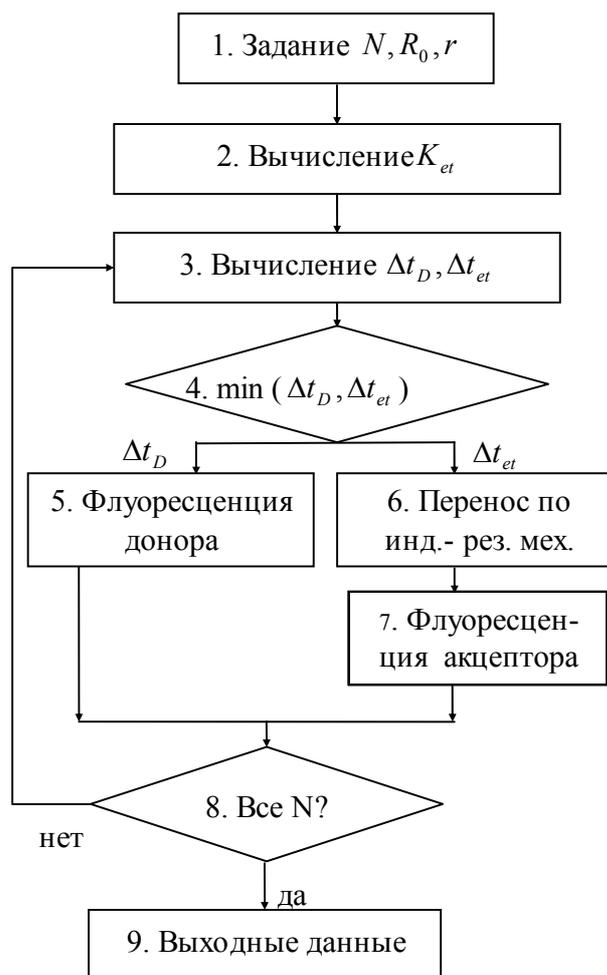


Рисунок 13 – Схема алгоритма моделирования переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму

2.4 Решение дифференциальных уравнений

Уравнение вида (27), (42) является обыкновенным дифференциальным уравнением первого порядка, разрешенным относительно производной. Вместе с начальными условиями представляет собой задачу Коши, которая по теореме Пикара имеет единственное решение. Решается методом разделения переменных с последующим интегрированием [27].

$$\int \frac{dN_D(t)}{N_D(t)} = -\int (\Gamma_D + \sum k) dt, \quad (34)$$

$$\ln N_D(t) = C_1 - (\Gamma_D + \sum k)t, \quad (35)$$

$$N_D(t) = C \cdot \exp(-(\Gamma_D + \sum k)t), \quad (36)$$

Коэффициент C находим из начальных условий. Учитывая, что интенсивность флуоресценции пропорциональна числу возбужденных молекул и что константа скорости излучательной дезактивации это величина обратная времени жизни возбужденного состояния в отсутствие безизлучательных процессов, окончательно получаем:

$$I_D(t) = \frac{N_0}{\tau_D} \exp\left(-\left(1/\tau_D + \sum k\right)t\right), \quad (37)$$

Подставляя полученный результат в (28),(43) соответственно, получаем линейное неоднородное уравнение вида $y' + ay = f(x)$

$$\frac{dN_A(t)}{dt} = -\Gamma_A N_A(t) + \sum k N_0 \exp\left(-\left(\Gamma_D + \sum k\right)t\right), \quad (38)$$

Метод Лагранжа дает решение вида $y = Ce^{-ax} + \left(\int e^{ax} f(x) dx\right)e^{-ax}$

$$N_A(t) = C \cdot \exp(-\Gamma_A t) + \frac{\sum k N_0}{\Gamma_A - \Gamma_D - \sum k} \exp\left(-\left(\Gamma_D + \sum k\right)t\right), \quad (39)$$

Коэффициент C находим из начальных условий и в итоге получаем:

$$N_A(t) = \frac{\sum k N_0 \tau_A \tau_D}{\tau_D - \tau_A - \sum k \tau_A \tau_D} \left(\exp\left(-\left(1/\tau_D + \sum k\right)t\right) - \exp(-t/\tau_A) \right), \quad (40)$$

2.5 Моделирование миграции энергии

Миграция энергии – это процесс переноса энергии возбуждения по однотипным молекулам до тех пор, пока не встретится ловушка энергии либо до тех пор, пока вероятность испускания кванта света не превысит вероятность дальнейшего переноса [6]. Каждая молекула в такой цепочке выступает сначала как акцептор, а затем как донор.

Моделирование можно проводить по алгоритму, описанному в подразделе 2.3, вводя дополнительные времена в блоке 4, отвечающие за перенос на другие молекулы донора. Однако этот имеет ограничения при увеличении числа молекул, т.к. это приводит к увеличению массива величин, среди которых проводится поиск минимального. Поэтому в работе использовался альтернативный алгоритм моделирования [28].

Суть его состоит в следующем. Вычисляются константы скоростей переноса для всех молекул в системе, и константа излучательной дезактивации Γ (величина обратная времени жизни молекулы в возбужденном состоянии в отсутствии тушителя). Затем находится сумма всех этих величин K (см. рисунок 14) и, используя случайную величину, равномерно

распределенную от нуля до K , моделируется какой из процессов произойдет. Далее алгоритм совпадает с описанным в подразделе 2.3.

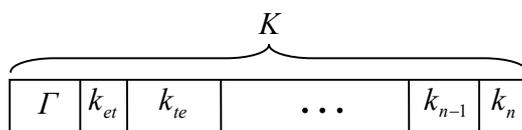
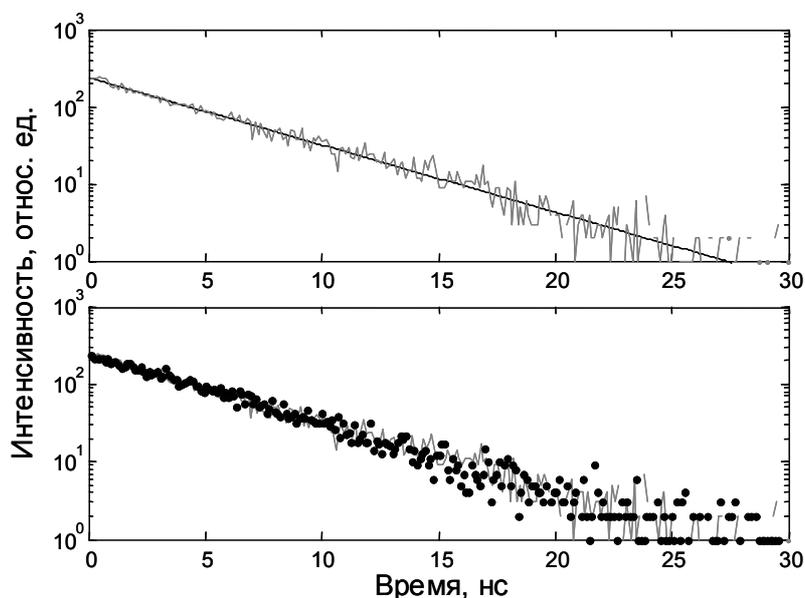


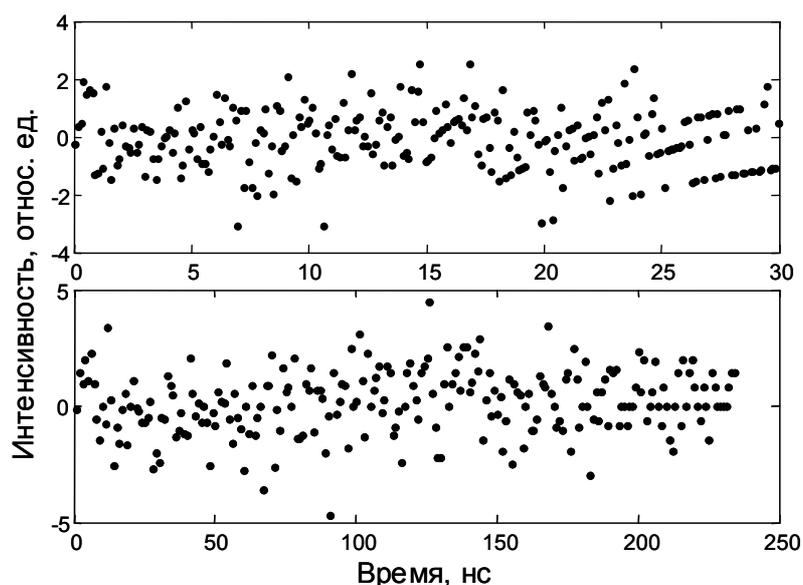
Рисунок 14 – Вектор констант скоростей переноса энергии по n механизмам.

На рисунках 15 и 16 представлены результаты моделирования миграции энергии в цепочке однотипных молекул и для сравнения приведены результаты моделирования испускания флуоресценции одиночной молекулы. Как и следует из теории, миграция энергии в системе однотипных молекул в отсутствие переноса энергии на молекулы другого типа не влияет на кривую затухания флуоресценции.



По оси X – время в наносекундах, по оси Y – интенсивность затухания флуоресценции. Ломаная серая линия на обоих графиках – кривая затухания флуоресценции цепочки доноров при наличии в системе миграции энергии. На нижнем графике черными точками показана кривая затухания флуоресценции одиночного донора. На верхнем графике черная линия – теоретическая кривая затухания флуоресценции одиночного донора.

Рисунок 15 – Кривые затухания флуоресценции цепочки доноров при наличии в системе миграции энергии и флуоресценции отдельной молекулы донора



По оси X – время в наносекундах (верхний график), временные интервалы, в которых флуоресценция цепочки доноров при наличии миграции энергии не равна нулю (нижний график); по оси Y – величина ошибки.

Рисунок 16 – Графики взвешенных остатков

2.6 Модель переноса энергии по механизму Декстера

Физическая причина обменно-резонансного взаимодействия заключается в перекрытии волновых функций донора и акцептора. Формально схему переноса можно представить в виде $D \uparrow\uparrow + A \uparrow\downarrow \rightarrow D \downarrow\uparrow + A \uparrow\uparrow$. Как видно, перенос происходит с одновременным изменением мультиплетности донора и акцептора и с сохранением суммарного спина системы. Взаимодействие происходит на расстояниях порядка длины химической связи (0,1-0,3 нм). Константа скорости по обменно-резонансному механизму задается выражением [29]:

$$k_{ie} = \frac{2\pi}{\hbar} e^{-2r/L} \int F_D(E) \varepsilon_A(E) dE, \quad (41)$$

где r – расстояние между взаимодействующими молекулами;

L – средний эффективный Борковский радиус (0,11–0,19 нм для ароматических молекул);

$F_D(E)$ – нормированный спектр флуоресценции донора;

$\varepsilon_A(E)$ – нормированный спектр поглощения акцептора.

Рассмотрим аналитическую модель переноса энергии по обменно-резонансному механизму на примере уединенной донорно-акцепторной пары. Как и в предыдущем случае, полагаем, что расстояние между молекулами не изменяется за время жизни возбужденного состояния донора, молекулы не имеют размера, возбуждение производится на длине волны поглощения донора бесконечно коротким световым импульсом (δ -импульс) и в системе

отсутствуют какие-либо другие процессы кроме флуоресценции и переноса энергии по механизму Декстера.

Аналогично механизму Ферстера изменение числа возбужденных молекул задается уравнениями:

$$\frac{dN_D(t)}{dt} = -(\Gamma_D + k_{ie})N_D(t), \quad (42)$$

$$\frac{dN_A(t)}{dt} = -\Gamma_A N_A(t) + k_{et}N_D(t), \quad (43)$$

где $N_D(t)$, $N_A(t)$ – соответственно число возбужденных доноров и акцепторов спустя время t после начала возбуждения, при $t=0$ $N_D(t)=N_0$, $N_A(t)=0$;

Γ_D – константа скорости испускания фотонов с молекул доноров (флуоресценция);

Γ_A – константа скорости испускания фотонов с молекул акцепторов (фосфоресценция);

k_{ie} – константа скорости переноса энергии по обменно-резонансному механизму.

Решение дифференциальных уравнений приведено в подразделе 2.4. Интенсивность флуоресценции донорной подсистемы при наличии в системе переноса энергии по механизму Декстера имеет следующий вид:

$$I_D(t) = \frac{N_0}{\tau_D} \exp(-(1/\tau_D + k_{ie})t), \quad (44)$$

Флуоресценция акцептора в этом случае не наблюдается, так как перенос энергии приводит к переходу молекулы акцептора в триплетное состояние, переход в основное состояние является запрещенным, что приводит к фосфоресценции, рассмотрение которой выходит за рамки данной работы. Таким образом, акцептор выступает в роли тушителя для донора.

Имитационная модель такой системы представлена на рисунке 17. В блоке 1 задается количество разыгрываемых фотонов N и расстояние между молекулами r . Блок 2 – вычисляется константа скорости переноса энергии на основании формулы (41). В блоке 3 производится вычисление времени флуоресценции донора и времени перехода по обменно-резонансному механизму. Моделирование времен испускания фотона и переноса возбуждения производится методом обратных функций:

$$\Delta t_D = -\tau_D \ln z_1, \quad (45)$$

$$\Delta t_{ie} = -\frac{1}{k_{ie}} \ln z_2, \quad (46)$$

где z_1 , z_2 – реализации случайной величины, равномерно распределенной в интервале от нуля до единицы.

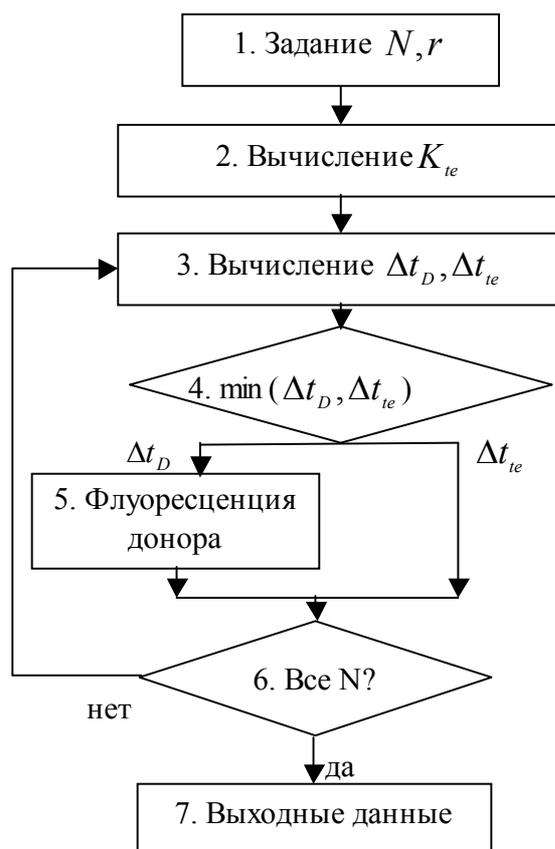


Рисунок 17 – Схема алгоритма моделирования переноса энергии по обменно-резонансному механизму

В блоке 4 находится минимум из вычисленных выше времен и осуществляется переход к соответствующему процессу. В блоке 5 моделируется испускание фотона донором через время Δt_D . В блоке 6 проверяется, все ли фотоны были разыграны. Выходные данные представляют собой кривые затухания флуоресценции донора и акцептора.

2.7 Результирующая модель преобразования энергии

Схема алгоритма моделирования пространственной структуры и переноса энергии представлена на рисунке 18. На первом шаге задаются параметры моделирования: число разыгрываемых фотонов, длина цепочки доноров, времена жизни донора и акцептора, ферстеровские расстояния, коэффициент поглощения. На втором шаге вычисляется матрица констант скоростей переноса энергии по всем присутствующим в системе механизмам. Вид матрицы следующий: по строкам расположены молекулы, с которых осуществляется перенос, по столбцам – молекулы на которые переноситься возбуждение. Третий шаг – моделирование поглощения как описано в подразделе 2.1. Следующий шаг непосредственно моделирование

методом Монте Карло, описанное ниже. На выходе получаем разрешенные по времени кривые затухания флуоресценции донорной и ацепторной подсистем.

Рассмотрим более подробно сам процесс моделирования переноса и релаксации возбуждения. На входе имеем матрицу $ND \times M$ констант скоростей переноса энергии, где ND – число доноров, M – количество всех возможных процессов для всех молекул. Пусть i_d – донор, на котором произошло поглощение падающего фотона. Моделируется время нахождения на текущем доноре i_d :

$$\Delta t = -\ln(z) / \sum_{j=1}^M K_{i_d,j} \quad (47)$$

На втором шаге разыгрывается процесс, происходящий в системе и молекула на которую будет осуществлен перенос энергии. Возможно несколько вариантов:

1. Излучательная дезактивация.

Время испускания фотона донором равняется времени нахождения возбуждения в системе:

$$\Delta t_D = \Delta t . \quad (48)$$

2. Перенос по механизму Ферстера.

Это приводит к испусканию фотона с акцептора. При моделировании времени испускания учитывается время нахождения возбуждения в системе:

$$\Delta t_A = \Delta t - \ln(z) \cdot \tau_A . \quad (49)$$

3. Перенос по механизму Декстера.

В этом случае фотон теряется, т.к. имеет место фосфоресценция, которая не входит в рассматриваемый временной интервал.

4. Миграция энергии.

Возбуждение переходит на новый донор. Время нахождения возбуждения в системе увеличивается по следующей формуле:

$$\Delta t = \Delta t - \ln(z) / \sum_{j=1}^M K_{i_d,j} . \quad (50)$$

Далее алгоритм возвращается к блоку 2.

Все шаги повторяются для каждого фотона. В результате на выходе получаем кривые затухания флуоресценции доноров и акцепторов.



Рисунок 18 – Результирующая блок-схема моделирования преобразования энергии

3 РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ СПЕКТРА

3.1 Флуорофоры, применимые для флуоресцентных преобразователей спектра

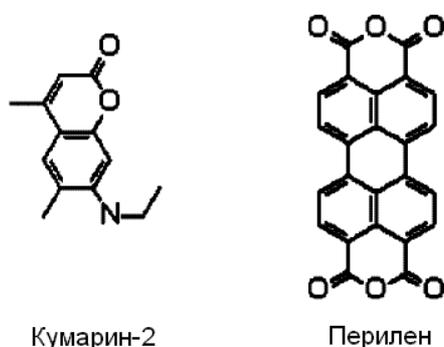
Для успешного применения предложенного преобразователя спектра необходимо оптимальным образом подобрать флуорофоры покрытия. Эти химические соединения должны обладать следующими свойствами.

- Высокий квантовый выход, как донора, так и акцептора.
- Для того чтобы миграция энергии в слое доноров была эффективна и позволяла переносить энергию на значительные расстояния необходимо, чтобы спектры поглощения и испускания у флуорофоров донора перекрывались достаточно сильно. Как правило, это характерно для соединений с малым Стоксовым сдвигом.
- Для эффективного переноса излучения на акцепторы необходимо наличие значительного перекрытия спектров испускания доноров и поглощения акцепторов.
- Высокий коэффициент экстинкции, позволяющий эффективно поглощать фотоны малыми концентрациями флуорофора. В противном случае для повышения

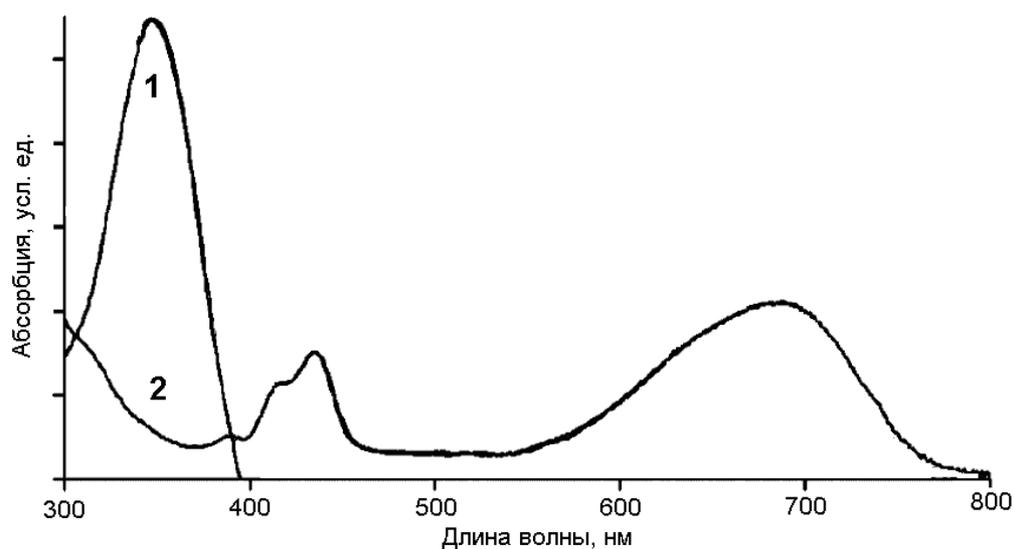
эффективности покрытия потребуется повышение концентрации, что может привести к тушению флуоресценции вследствие контакта флуорофоров.

- Большой Стоксов сдвиг акцепторов позволяет максимально сместить поглощенное излучение в длинноволновую область.

Одним из примеров возможных донор-акцепторных пар могут служить описанные в литературе кумарин-2 и перилен (представлены на рисунке 19). Эти флуорофоры, являются эффективными преобразователями ультрафиолетового излучения в ближний инфракрасный диапазон [30]. Спектры возбуждения кумарина-2 и перилена представлены на рисунке. Такая донорно-акцепторная пара эффективно поглощает как излучение в УФ области (пик кумарина на 350 нм) так и видимой области (широкий спектр поглощения перилена). Результирующее излучение перилена наблюдается на 770 нм.



а)



б)

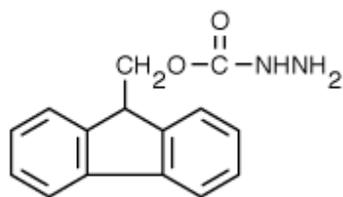
Рисунок 19 – Структуры кумарина-2 и перилена (а), а также спектры возбуждения (б) для кумарина-2 (кривая 1) и перилена (кривая 2)

Неудобством данной донорно-акцепторной пары является то, что преобразование происходит в инфракрасную область, а также малый Ферстеровский радиус при миграции энергии. Поэтому дополнительно были проведены исследования некоторых флуорофоров на предмет использования в преобразователях спектра. Поиск оптимальных флуорофоров был осуществлен с помощью сервиса Invitrogen [31]. Некоторые из найденных веществ представлены в таблице 2.

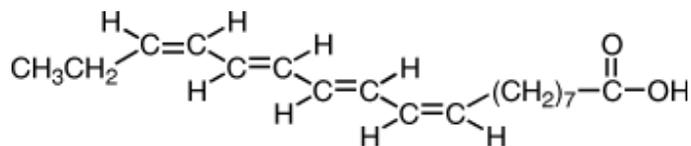
Таблица 2 – Флуорофоры, на основании которых возможно создание преобразователей излучения

Индекс	Абсорбция, нм	Эмиссия, нм	Экстинкция, М ⁻¹ см ⁻¹	Стоксов сдвиг, нм	Донор/акцептор	Англоязычное название вещества
S2182	275	307	3000	32	D	succinimidyl 4-O-(4 4'-dimethoxytrityl)oxybutyrate
F6290	299	309	5800	10	D	N-(9-fluorenylmethoxycarbonyl)hydrazine
P28	338	375	40 000	37	D	N-(1-pyrene)maleimide
P130	340	376	43 000	36	D	1-pyrenebutanoic acid succinimidyl ester
P101	341	376	43 000	35	D	1-pyrenebutanoic acid hydrazide
P80	344	376	42 000	32	D	1-pyrenesulfonic acid sodium salt
B162	345	378	69 000	33	D	1 10-bis-(1-pyrene)decane
P24	350	380	28 000	30	D	1-pyrenesulfonyl chloride
M84	307	408	3300	101	A	4-maleimidylsalicylic acid
P1901	303	416	76 000	113	A	cis-parinaric acid
A50	319	422	27 000	103	A	2-anilinonaphthalene-6-sulfonic acid
D126	370	459	22 000	89	A	7-dimethylaminocoumarin-4-acetic acid
H185	386	448	29 000	62	A	7-hydroxycoumarin-3-carboxylic acid
H185	386	448	29 000	62	A	7-hydroxycoumarin-3-carboxylic acid
D346	384	469	33 000	85	A	7-diethylamino-3-(4'-maleimidylphenyl)-4-methylcoumarin
D374	376	468	22 000	92	A	7-dimethylaminocoumarin-4-acetic acid
D404	384	470	31 000	86	A	7-diethylamino-3-((4'-iodoacetyl)amino)phenyl)-4-methylcoumarin
A448	382	421	4 000	39	A	2-anthracenesulfonyl chloride
T659	385	502	16 000	117	A	trifluoromethylumbelliferone (7-hydroxy-4-trifluoromethylcoumarin)

Из таблицы видно, что одной из наиболее интересных и перспективных донорно-акцепторных пар является система из веществ F6290 и P1901, представленные на рисунке 20. В этой паре донор возбуждается на 299 нм, а акцептор испускает – на 416 нм. Таким образом, суммарный спектральный сдвиг составляет порядка 117 нм. При этом доноры, обладая малым Стоксовым сдвигом, позволяют возбуждению эффективно мигрировать в слое.



а)



б)

Рисунок 20 – Флуорофоры, предложенные на роль донора F6290 (а) и акцептора P1901 (б) в преобразователе

3.2 Пространственная модель флуоресцентного преобразователя спектра

Предложенная в настоящей работе пространственная модель флуоресцентного преобразователя спектра представлена на рисунке 21. Эта модель состоит трех функциональных элементов: сорбирующего слоя доноров, слоя флуоресцирующих акцепторов и непосредственно детектора излучения видимого диапазона. Фотон попадая в слой доноров должен быть поглощен с большой вероятностью. Образовавшееся возбуждение мигрирует в слое в результате диполь-дипольного взаимодействия флуорофоров и может быть перенесено на акцептор. После чего в результате внутренней конверсии энергии возбуждение испускается акцептором, при чем важным условием при этом является наличие значительного Стоксового сдвига между энергией пришедшей на акцептор и энергией испущенного фотона. Испущенный фотон с достаточно высокой вероятностью попадает на детектор. Такая структура позволяет совместить два важных эффекта: эффективную абсорбцию фотонов и понижение энергии фотона.

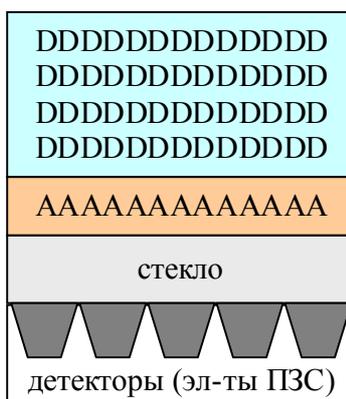


Рисунок 21 – Пространственная модель флуоресцентного преобразователя спектра

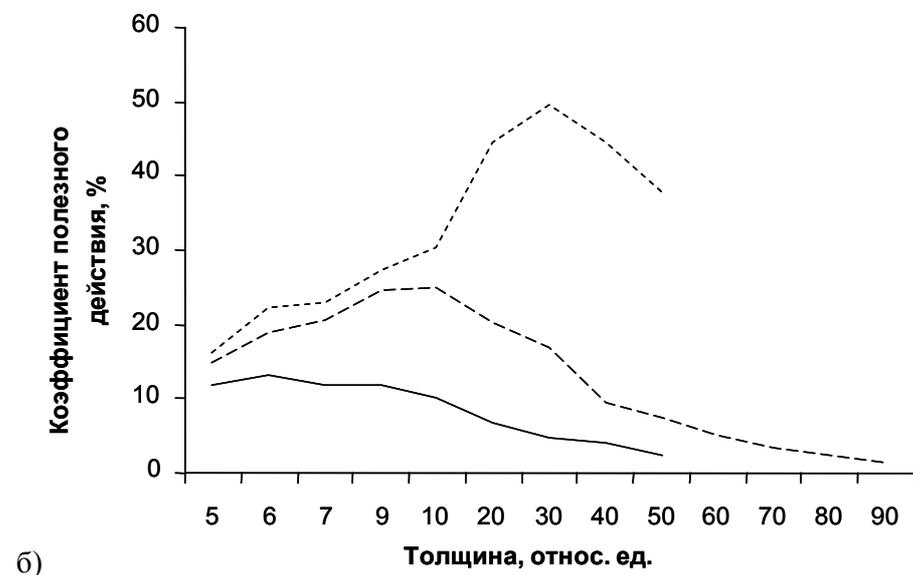
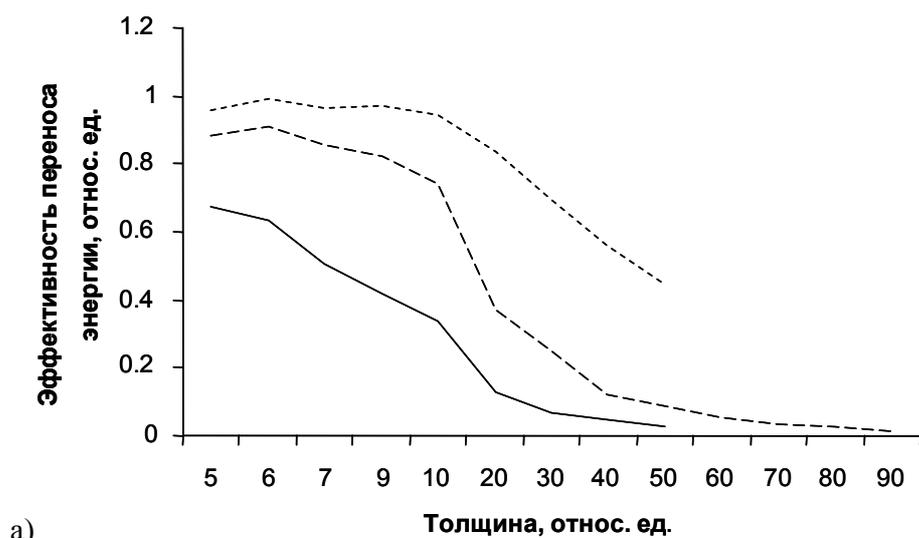
3.3 Моделирование процессов переноса энергии в предложенной структуре

Моделирование процессов преобразования энергии в предложенном в подразделе 3.1 преобразователе спектра может быть сведено к моделированию таковых в цепочке доноров с акцептором на конце. Будем считать, что при переносе фотона на акцептор он со стопроцентной вероятностью попадает на детектор. Таким образом, коэффициент полезного действия такой структуры может быть рассчитан как отношение числа фотонов испущенных с акцептора N_a к числу всех разыгрываемых фотонов N :

$$\eta = \frac{N_a}{N} \quad (51)$$

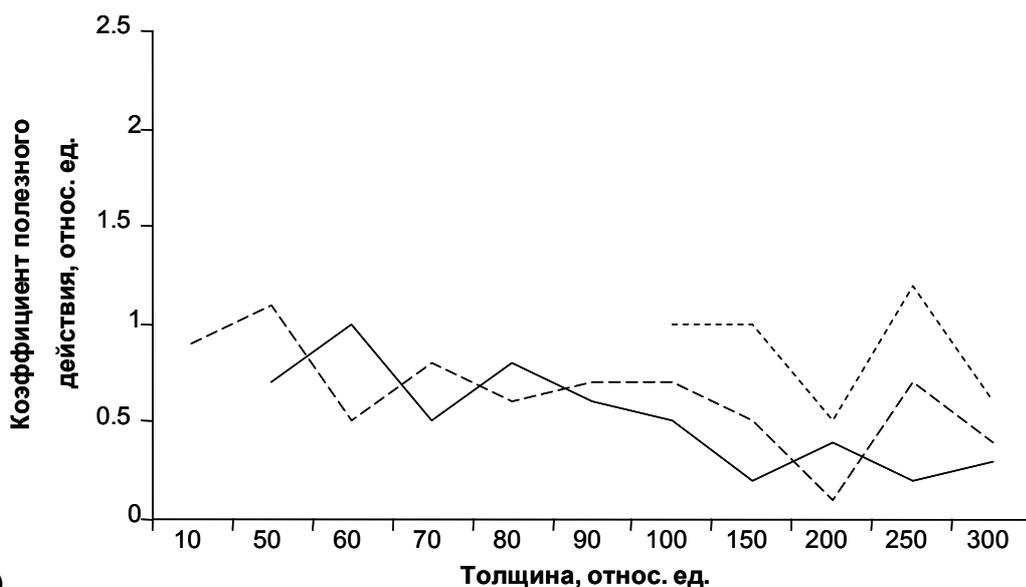
Следует отметить, что увеличение длины цепочки (толщины слоя флуорофоров) приводит к увеличению количества поглощаемых фотонов, а, следовательно, и КПД структуры. Однако увеличивается расстояние, которое необходимо пройти фотону, чтобы попасть на детектор, что приводит к уменьшению эффективности переноса энергии, а, следовательно, и КПД. Наличие двух взаимообратных процессов привело к необходимости оптимизации структуры (подраздел 3.3).

Для изучения влияния этих эффектов на КПД был проведен ряд вычислительных экспериментов в которых моделировались процессы поглощения, миграции и переноса энергии. При этом рассматривались системы со следующими значениями ферстеровского радиуса пары молекул донор-донор 2, 4 и 6 нм. На рисунках 22 и 23 представлены зависимости эффективности переноса энергии и КПД от толщины слоя доноров при различных значениях ферстеровского радиуса для двух значений концентраций. Параметры моделирования: $\tau_D = 0.5 * 10^{-9}$ с, $R_0 = 5$ нанометров (для молекулярной пары донор-акцептор), число фотонов 10^4 .

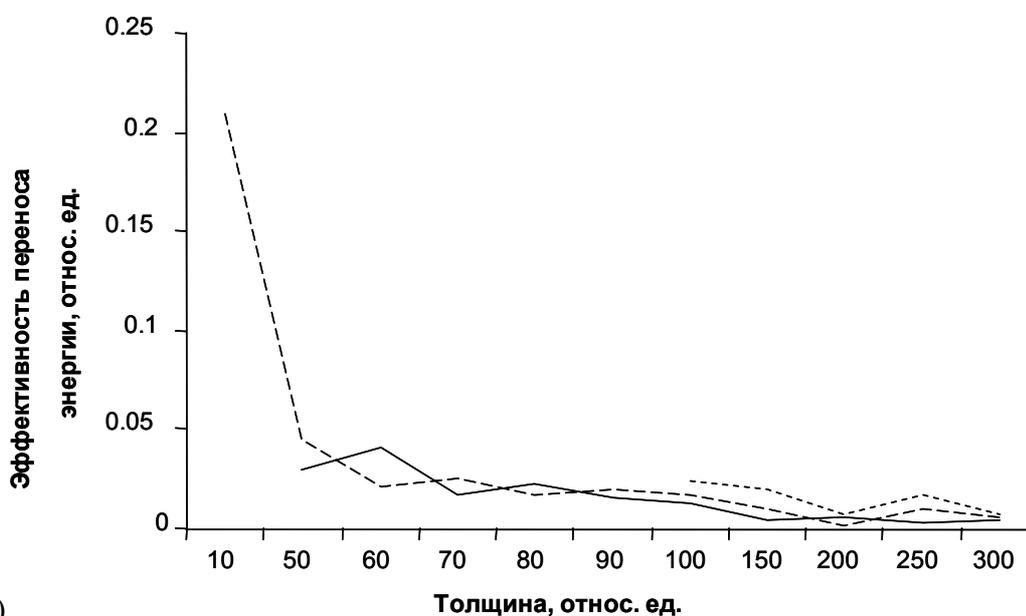


Сплошная линия на обоих рисунках получена при ферстеровском радиусе в 2 нм, --- соответствует ферстеровскому радиусу в 4 нм и для кривой - - - ферстеровский радиус равен 6 нм.

Рисунок 22 – Зависимость эффективности переноса энергии на акцептор (рисунок а) и коэффициента полезного действия (рисунок б) от толщины слоя доноров при различных ферстеровских радиусах донор-донорной пары для значения концентрации равного 0.19 моль/л



а)



б)

Сплошная линия на обоих рисунках получена при ферстеровском радиусе в 2 нм, --- соответствует ферстеровскому радиусу в 4 нм и для кривой - - - ферстеровский радиус равен 6 нм.

Рисунок 23 – Зависимость эффективности переноса энергии на акцептор (рисунок а) и коэффициента полезного действия (рисунок б) от толщины слоя доноров при различных ферстеровских радиусах донор-донорной пары для значения концентрации равного 0.026 моль/л

На рисунке 22 (б) хорошо видно наличие экстремума в коэффициенте полезного действия рассматриваемой нами структуры. Первоначальное увеличение КПД при увеличении толщины слоя флуорофров связано с тем, что увеличивается число поглощаемых фотонов. Однако при дальнейшем увеличении толщины начинает возрастать относительная вероятность спонтанного испускания флуоресценции донорной подсистемы. Что приводит к уменьшению

числа фотонов дошедших до акцептора, и к уменьшению КПД. На рисунке видно, что при увеличении ферстеросвкого расстояния для донорно-донорной пары наблюдается увеличение максимального значения коэффициента полезного действия и сдвиг максимума в сторону большей толщины пленки флуорофоров. Это является результатом того, что как уже сказано выше при увеличении толщины слоя флуорофоров увеличивается число поглощаемых фотонов. Когда же при этом увеличивается и ферстеровский радиус, а, следовательно, и величина миграции энергии, увеличивается вероятность попадания фотонов, поглощенных в начале цепочки, на акцептор.

3.4 Методы оптимизация структуры

Для автоматизации поиска оптимальной структуры можно использовать неградиентные методы оптимизации, такие как симплекс метод Нелдера-Мида, стохастический метода Монте-Карло или генетические алгоритмы. В настоящей работе предложено использовать гибридный метод оптимизации, представляющий собой комбинацию поискового метода Нелдера-Мида [32] и стохастического метода Монте-Карло.

Стохастический метод эффективен на начальном этапе оптимизации, когда происходит поиск перспективных областей в фазовом пространстве, получаемые значения являются грубыми оценками параметров. Для уточнения приближенных значений можно использовать один из более совершенных методов оптимизации.

Метод оптимизации Нелдера-Мида (метод многогранника) состоит в том, что для минимизации функции n переменных $f(x)$ в n -мерном пространстве строится многогранник, содержащий $(n + 1)$ вершину (см. рисунок 24). Очевидно, что каждая вершина соответствует некоторому вектору x . Вычисляются значения целевой функции $f(x)$ в каждой из вершин многогранника, определяются максимальное из этих значений и соответствующая ему вершина $x[high]$. Через эту вершину и центр тяжести остальных вершин проводится проецирующая прямая, на которой находится точка $x[new]$ (этой точкой могут быть точки $x[n+3]$, $x[n+4]$ или $x[n+5]$ – см. рисунок 24). Если в точке $x[new]$ значение целевой функции меньше, чем в вершине $x[high]$, тогда вершина $x[high]$ исключается, а из оставшихся вершин и точки $x[new]$ строится новый многогранник, с которым повторяется описанная процедура. В процессе выполнения данных операций многогранник изменяет свои размеры, что и обусловило название метода.

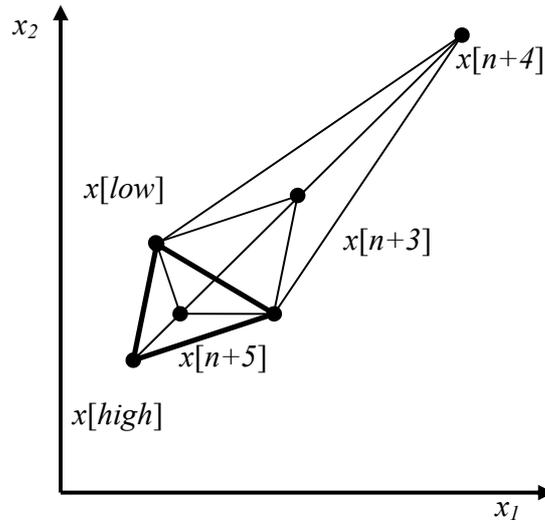


Рисунок 24 – Геометрическая интерпретация метода деформируемого многогранника

Для описания алгоритма метода введем следующие обозначения:

$x[high]$ – вершина, в которой значение целевой функции максимально;

$x[low]$ – вершина, в которой значение целевой функции минимально;

$x[n+2]$ – центр тяжести всех вершин, за исключением $x[high]$;

α – константа отражения ($\alpha > 0$, обычно $\alpha = 1$);

β – коэффициент сжатия ($0.4 \leq \beta \leq 0.6$);

γ – коэффициент растяжения (обычно $2.8 \leq \gamma \leq 3$);

s – коэффициент уменьшения многогранника (обычно 0.5);

ϵ – параметр характеризующий предельное сжатие многогранника.

Алгоритм метода деформируемого многогранника состоит в следующем:

1. Осуществляют проецирование точки $x[high]$ через центр тяжести:

$$x[n+3] = x[n+2] + \alpha(x[n+2] - x[high]) \quad (52)$$

2. Если $f(x[n+3]) < f(x[low])$, выполняют операцию растяжения вектора $x[n+3] - x[n+2]$:

$$x[n+4] = x[n+2] + \gamma(x[n+3] - x[n+2]) \quad (53)$$

3. Если $f(x[n+4]) < f(x[n+3])$, заменяют точку $x[high]$ на $x[n+4]$ и продолжают вычисления с п.1 с новым шагом итерации. В противном случае заменяют вершину $x[high]$ на $x[n+3]$ и переходят к п.1 с увеличенным шагом итерации.

4. Если $f(x[n+3]) \geq f(x[low])$, то проверяют неравенство $f(x[n+3]) > f(x[i])$. Если неравенство выполняется для всех i , не равных $high$, то сжимают вектор $x[high] - x[n+2]$:

$$x[n+5] = x[n+2] + \beta(x[high] - x[n+2]) \quad (54)$$

Если $f(x[n+5]) < f(x[high])$ заменяют точку $x[high]$ на $x[n+5]$, в противном случае все векторы $x[i] - x[low]$, $i=1, \dots, n+1$, уменьшают в два раза (s раз):

$$x[i] = x[low] + s(x[i] - x[low]) \quad (55)$$

5. Если же неравенство $f(x[n+3]) > f(x[i])$ выполняется не для всех i , не равных $high$, то заменяют вершину $x[high]$ на $x[n+3]$.

Выход из цикла процедуры оптимизации осуществляется при предельном сжатии многогранника, т.е. при выполнении условия (56).

$$\max_i \left[\sum_{j=1}^n (x_j[i] - x_j[n+2])^2 \right] < \varepsilon^2 \quad (56)$$

С помощью операции растяжения и сжатия размеры и форма деформируемого многогранника адаптируются к топографии целевой функции. В результате многогранник вытягивается вдоль вытянутых наклонных поверхностей, изменяет направление в изогнутых впадинах, сжимается в окрестности минимума, что определяет эффективность рассмотренного метода.

3.5 Выводы

В разделе была предложена структура флуоресцентного преобразователя спектра, сочетающая в себе высокую эффективность поглощения со значительным смещением переизлученных фотонов в длинноволновую область. Был проведен анализ флуорофоров представленных в базе данных Invitrogen и выделены несколько веществ, которые могут использоваться в качестве доноров и акцепторов в преобразователях.

На основании ряда вычислительных экспериментов были установлены оптимальные структуры преобразователей, а также выявлена и качественно описана зависимость КПД преобразователя от толщины светособирающего покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью проекта являлось построение модели флуоресцентного преобразователя спектра, а также исследование процессов поглощения, переноса и излучения энергии в нем с целью оптимизации структуры и параметров. Для реализации данной цели в работе были решены следующие задачи:

- Построена структурная модель флуоресцентного преобразователя спектра.
- Разработаны имитационные модели переноса энергии в донорно-акцепторных системах по диполь-дипольному и обменно-резонансному механизмам.
- Разработаны программные средства для моделирования процессов переноса энергии в сложных молекулярных структурах.

Предложенная структура преобразователя может использоваться в флуориметрах для эффективного детектирования излучения ближнего и дальнего ультрафиолета. На основании ряда вычислительных экспериментов были установлены оптимальные структуры преобразователя, а также выявлена и качественно описана зависимость КПД преобразователя от толщины светособирающего покрытия.

Кроме того был проведен анализ флуорофоров представленных в базе данных Invitrogen и выделены несколько веществ, которые могут использоваться в качестве доноров и акцепторов в преобразователях.

Построенные в рамках НИР алгоритмы и программные средства позволят улучшить процедуру построения оптимальных преобразователей спектра. В перспективе это даст возможность расширения спектрального диапазона и повышения коэффициента полезного действия таких электронных приборов, как вакуумные электронно-оптические преобразователи, микроканальные пластины, люминесцентные экраны.

Кроме того, полученные при выполнении НИР результаты имеют важное теоретическое значение для развития метода имитационного моделирования фотофизических процессов в случае наличия различных механизмов переноса энергии. В частности, впервые был реализован алгоритм учитывающий несколько механизмов передачи энергии: диполь-дипольный и обменно-резонансный, а также возможность миграции энергии между однотипными молекулами флуорофора.

С участием исполнителей проекта обновлен лабораторный практикум по специальному курсу «Моделирование процессов и систем», читаемому на факультете радиофизики и электроники.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 McKinsey D.N. et al. Fluorescence Efficiencies of Thin Scintillating Films in the Extreme Ultraviolet Spectral Region // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1997. 132. P. 351-358.
- 2 Вакуумные фотоэлектронные приборы / А.Г. Берковский, В.А. Гаванин, И.Н. Зайдель. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Радио и связь, 1988. - 272 с.
- 3 Lakowicz J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York. 1999. 725 p.
- 4 Förster T. Delocalized excitation and energy transfer // Modern quantum chemistry. Vol. 3. Sinanoglu O. Ed.; Academic Press: New York. 1965. P. 93-137.
- 5 Stryer L. Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler. // Annu. Rev. Biochem. 1978. 47. P. 819-846.
- 6 Chigginio K.P., Smith T.R. // Prog. Reaction Kinetics. 1993. 18. P. 375-436.
- 7 Bruner E.C. Sensitive Visual Test for Concave Diffraction. // J. Opt. Soc. Am. 1969. 59. P. 204.
- 8 Samson J.A.R., Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy. New York: Wiley. 1967. 212 p.
- 9 Translucent off-white diffusing nylon 6/6 tape purchased from McMaster-Carr Supply Company, Dayton, NJ, catalog number 8730K15.
- 10 TPB, TPh, and DPS were purchased from Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, WI. Scintillators correspond to Aldrich catalog numbers 18,521-3, 25,738-9, and D21,375-6.
- 11 Airbrush model CCAKCC, Paasche Airbrush Co., Harwood Heights, IL.
- 12 PDMS provided by Dr. R. G. Jones, Centre for Materials Research, University of Kent at Canterbury.
- 13 Nitrocellulose was purchased from Ernest J. Fullam, Inc, Latham, N.Y., catalog number 11282.
- 14 With the exception of PDMS and nitrocellulose, all plastic resins were purchased from Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, WI. Plastics correspond to Aldrich catalog numbers 18,242-7, 18,282-6, 18,224-9, 32,781-6, 32,771-9, and 18,961-8.
- 15 Jones B., et. al. Nanocrystalline Luminescence Solar Converters. // Photovoltaic Material, 2004.
- 16 Weber W.H., Lambe J. Luminescent greenhouse collector for solar radiation. // Appl. Opt. 1976. 15. P. 2299.
- 17 Hovel J., Hodgson R.T., Woodall J.M. // Sol. Energy Mater. 1979. 2. P. 19.

- 18 Mayurama T., Shinyashiki Y., Osako S. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 1998. 56. P. 1.
- 19 Levitt J.A., Weber W.H. // Appl. Opt. 1977. 16. P. 2684.
- 20 Hong B., Kawono K. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003. 80. P. 417.
- 21 Barnham K., Marques J.L., Hassard J., O'Brien P. // Appl. Phys. Lett. 2000. 76. P. 1197
- 22 W.G.J.H.M. van Sark, Meijerink A., Schropp R.E.I., J.A.M. van Roosmalen, Lysen E.H. // Proc. Symp. Efficient Use of Solar Rad. In Photovoltaic Power Eng. St Petersburg. Russia. 2003.
- 23 Woggan U., Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots. Springer. Berlin. 1997.
- 24 Chatten A.J., Barnham K.W.J., Buxton B.F., Ekins-Daukes N.J., and Malik A.A. // Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. Osaka. Japan. 2003.
- 25 Каргин Н.И. и др. Методика измерения спектров возбуждения люминесцентных структур. / Сборник научных трудов. Серия "Физико-химическая", вып. 6 // Северо-Кавказский гос. тех. ун-т. Ставрополь. 2002. С. 134.
- 26 Синельников Б.М., Каргин Н.И., Михнев Л.В., Немешаев А.Ю., Воробьев В.И., Гусев А.С. Автоматизированный измерительный комплекс для исследования фото- и электролюминесцентных свойств кристаллофосфоров динамическими методами. / Сборник научных трудов. Серия "Физико-химическая", вып. 4. // Северо-Кавказский гос. тех. ун-т. Ставрополь. 2000. С. 9-13.
- 27 Матвеев Н. М. Сборник задач и упражнений по обыкновенным дифференциальным уравнениям. Изд. 5-е, испр. и доп. Минск, Высшэйшая школа. 1977. 416 с.
- 28 Resonance Energy Transfer. Edited by David L. Andrews and Andrey A. Demidov. John Wiley & Sons Ltd. 1999. P. 435-465.
- 29 Рубин А.Б. Биофизика: В 2-х кн.: Учеб. для биол. спец. вузов. Кн. 1. Теоретическая биофизика.–М.: Высш. шк. 1987. 319 с.
- 30 Serin J.M., et al. A FRET-based ultraviolet to near-infrared frequency converter. // JACS Communications. 2002. 124. P. 11848-11849.
- 31 <http://www.invitrogen.com/>
- 32 Nelder J.A., Mead R. A simplex method for function minimization. // Comput. J. 1965. 8. P. 308-313.