

ДОНОР-АКЦЕПТОРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ВОДНЫХ ПУЛАХ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ СЕРЕБРЯНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Измоденова С.В., Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Процесс безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между органическими молекулами широко применяется для исследования структуры наносистем. Дополнительные особенности возникают в ходе реализации этого процесса при наличии у компонентов наносистемы плазмонных мод [1]. Так, вблизи шероховатых поверхностей металла и металлических наночастиц имеет место изменение частотных и временных характеристик люминесцентного зонда. В частности, в работах [2, 3] предсказана возможность увеличения скорости безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору при условии их размещения вблизи сфероидальной металлической наночастицы, плоской слоистой структуры [4], диэлектрической сферы с металлической оболочкой, бесконечного проводящего цилиндра нанометрового радиуса [5, 6].

В данной работе предпринята попытка экспериментального обнаружения влияния металлических наночастиц на скорость индуктивно-резонансной передачи энергии электронного возбуждения в донор-акцепторных парах органических молекул при размещении компонентов системы в мицеллярном нанореакторе.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Необходимым условием экспериментального обнаружения влияния наночастиц благородного металла на процесс межмолекулярной передачи энергии электронного возбуждения является создание системы, в которой были бы пространственно объединены все три компонента (донор, металлическая наночастица, акцептор). Этого можно добиться, используя в качестве нанореактора обратные мицеллы молекул ПАВ. Используемая в экспериментах система обратных мицелл (ОМ) включала в себя неионогенное ПАВ – Тритон X-100 (ТХ-100), бензол – в качестве ко-ПАВ, и растворитель – гексан. Объемное отношение гексана к бензолу составляло 7:3, на 10 единиц такой смеси добавлялось 3,5 единицы ТХ-100.

В эксперименте использовались органические красители, имеющие крайне низкую растворимость в органической фазе мицеллярного раствора, что приводило к их пространственной локализации внутри водного пула мицеллы. Для донор-акцепторной пары были выбраны акридиновый оранжевый (АО) – в качестве донора, и бенгальский розовый (БР) – в качестве акцептора.

Выбор данной пары обусловлен следующими факторами:

1. хорошим перекрытием спектра люминесценции АО и спектра поглощения БР, что является необходимым условием наблюдения безызлучательного переноса энергии (рис.1.);

2. спектральные максимумы люминесценции красителей отчетливо разнесены по длинам волн, что существенно облегчает селективную регистрацию люминесценции отдельных компонент;

3. на длине волны возбуждающего света акцептор поглощает слабо, что облегчает интерпретацию полученных экспериментальных данных.

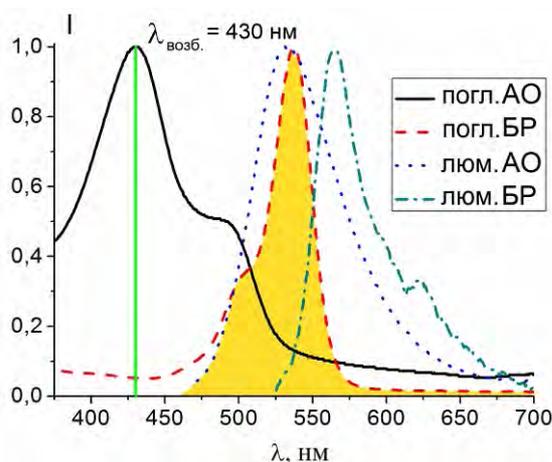


Рис.1. Спектры поглощения и люминесценции компонентов донор-акцепторной пары: АО и БР

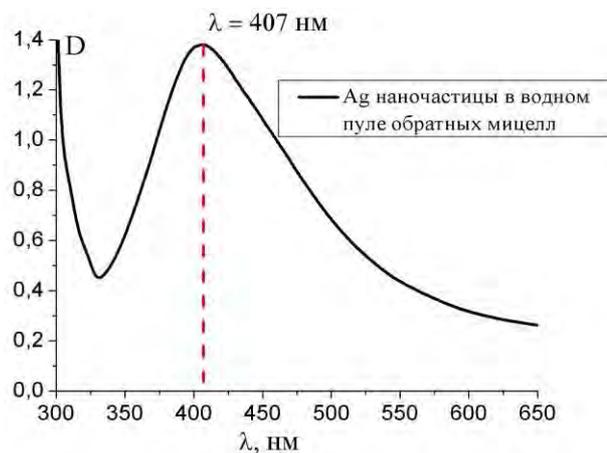
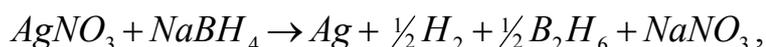


Рис. 2. Спектр поглощения наночастиц серебра, синтезированных в водном пуле обратных мицелл.

Концентрация молекул донора в экспериментах была неизменной и равнялась $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрация акцептора изменялась и составляла ряд значений $C_{A1} = 2 \cdot 10^{-5}$, $C_{A2} = 4 \cdot 10^{-5}$, $C_{A3} = 8 \cdot 10^{-5}$, $C_{A4} = 16 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

В работе исследовалось влияние плазмонных серебряных наночастиц на процесс безызлучательного переноса энергии. Синтез наночастиц серебра производился методом химического восстановления непосредственно внутри обратных мицелл [7, 8]. Для этого по капельно смешивались два раствора обратных мицелл с мольным отношением воды к ПАВ $W_0 = 5$. Мицеллы в первом растворе содержали водный раствор нитрата серебра с концентрацией 0,05 моль/л, а другой – водный раствор боргидрида натрия с концентрацией 0,1 моль/л. В результате смешивания растворов, в водных ядрах мицелл происходит реакция:



и наблюдается изменение цвета раствора от бесцветного до тёмно-коричневого, почти чёрного, что говорит об очень высокой концентрации серебряных наночастиц (рис. 2). При этом в спектре поглощения наночастиц серебра наблюдается отчетливый пик плазмонного резонанса на длине волны $\lambda_{pl}^{Ag} = 407$ нм.

Согласно работам [7, 8], в которых представлена использованная нами методика синтеза наночастиц внутри обратных мицелл, полученные наночастицы имеют близкую к сферической форму, с размерами порядка 20 нм. Массовая концентрация наночастиц составляет $7,155 \text{ мкг/м}^3$.

Эксперимент проводился по следующей схеме. Молекулы донора возбуждались светом на длине волны $\lambda_{exc} = 430 \text{ нм}$. Характеристики возбуждающего оптического излучения подбирались так, чтобы акцептор на данной длине волны имел минимальное поглощение (рис. 1). Регистрировались спектры излучения окрашенных мицеллярных растворов, как с внедренными в мицеллы наночастицами серебра, так и без них. Следует отметить, что бенгальский розовый имеет ненулевое поглощение на использованной длине волны возбуждения. Поэтому полученные экспериментальные спектры люминесценции пары АО и БР корректировались. Производилось вычитание из них спектров собственной люминесценции бенгальского розового в растворе без молекул донора.

В результате на рисунке 3 и 4 приведены скорректированные спектры люминесценции системы АО-БР с наночастицами серебра и без них.

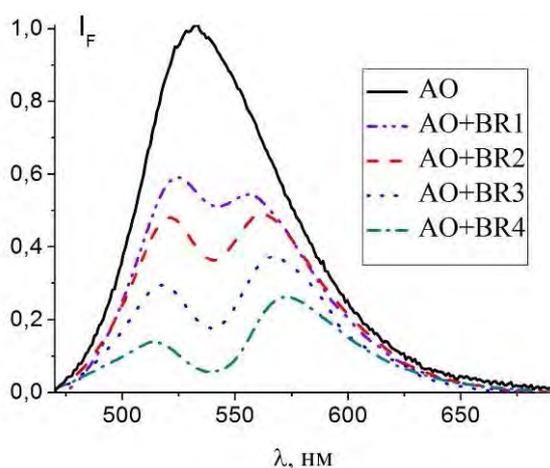


Рис. 3. Скорректированные спектры люминесценции пары акридиновый оранжевый-бенгальский розовый в растворе ОМ при концентрациях акцептора (БР) от $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (BR1) до $16 \cdot 10^{-5}$ моль/л (BR4) с пошаговым двукратным увеличением плотности БР в серии. Длина волны возбуждения 430 нм.

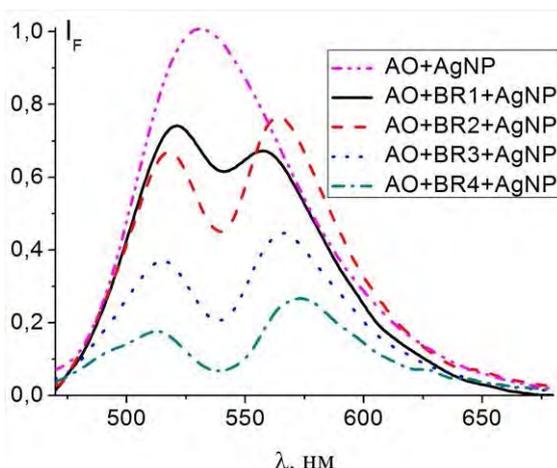


Рис. 4. Скорректированные спектры люминесценции пары АО и БР в ОМ растворе в присутствии серебряных наночастиц (концентрации БР от $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (BR1) до $16 \cdot 10^{-5}$ моль/л (BR4) с двукратным пошаговым увеличением плотности БР).

В вышеприведенных спектрах отчетливо проявляются полосы флуоресценции донора и акцептора. Причем можно видеть, что с увеличением концентрации акцептора квантовый выход донора монотонно уменьшается, а квантовый выход акцептора, наоборот, увеличивается. Так как спектры скорректированы на собственную флуоресценцию акцептора, то можно утверждать, что все наблюдаемые изменения в спектрах донор-акцепторной системы обусловлены индуктивно-резонансным безызлучательным переносом

энергии электронного возбуждения от молекул донора на молекулы акцептора.

Для обнаружения влияния наночастиц металла на процесс донорно-акцепторного переноса необходимо сравнить квантовые выходы свечения молекул в присутствии металлических компонентов и без них.

На рис. 5 и 6 приведены кривые концентрационных зависимостей максимумов интенсивностей флуоресценции молекул донора и акцептора при наличии серебряных наночастиц в растворе и в их отсутствие. Кривые нормированы на максимум интенсивности флуоресценции донора в безакцепторном растворе.

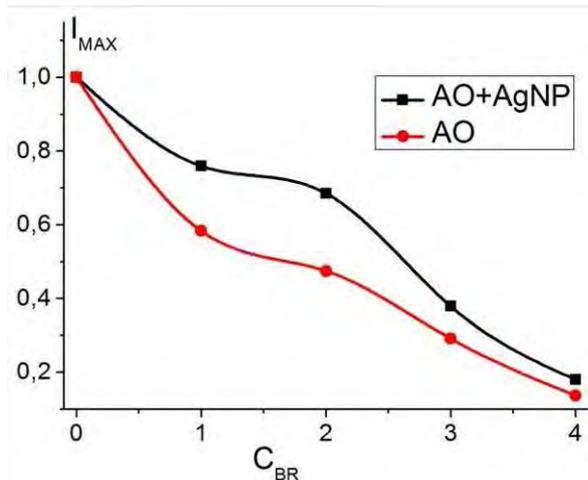


Рис. 5. Зависимость максимумов интенсивности люминесценции донора – АО в ОМ без и при наличии Ag наночастиц (черная кривая), с нормировкой на максимум люминесценции чистого АО от концентрации БР (от $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $16 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с пошаговым двукратным увеличением концентрации).

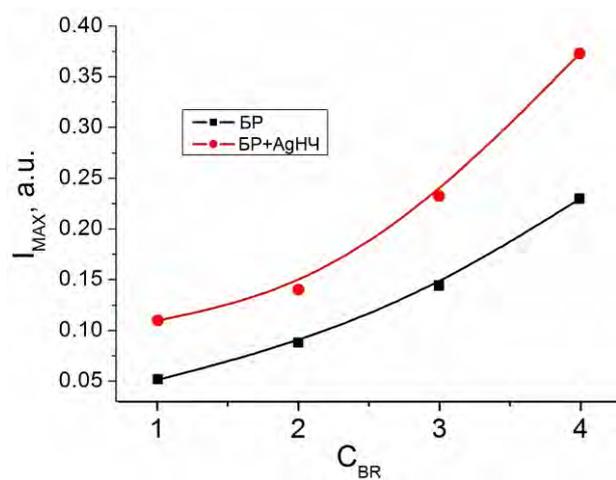


Рис. 6. Зависимость максимумов интенсивности люминесценции акцептора – БР в ОМ ТХ-100 без и при наличии Ag наночастиц, инициированной переносом энергии от донора – АО (концентрация БР от $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $16 \cdot 10^{-5}$ моль/л с пошаговым двукратным увеличением концентрации).

Однако, ввиду того, что полосы флуоресценции донора и акцептора при наложении искажают друг друга, приведенные выше кривые могут дать искаженную информацию об эффективности переноса энергии. Для более детального анализа полученных экспериментальных спектров было произведено их разложение на компоненты (полосы флуоресценции донора и акцептора) по методу Аленцева-Фока. На основании полученных спектров флуоресценции отдельных компонентов были вычислены квантовые выходы донора и акцептора при изменении концентрации акцептора для случая, когда в системе есть наночастица и без нее. Квантовый выход свечения молекул акцептора нормировался на квантовый выход люминесценции донора в мицеллах без акцептора. Результаты обработки представлены на рисунке 7.

Из рисунка 7 можно видеть, что при увеличении концентрации молекул акцептора квантовый выход донора монотонно уменьшается, при этом квантовый выход акцептора увеличивается, что свидетельствует об увеличении эффективности переноса энергии.

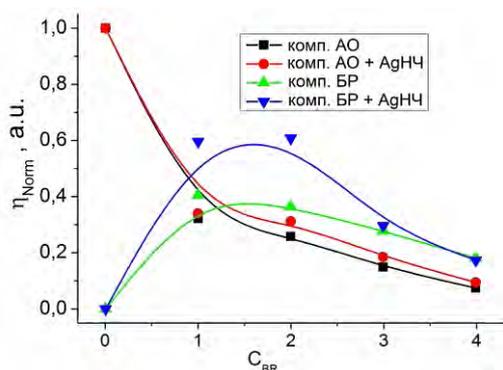


Рис. 7. Концентрационные зависимости квантовых выходов люминесценции отдельных компонент бинарной донор-акцепторной системы АО-БР в растворе ОМ с наночастицами и без них (концентрация БР изменялась от 0 до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а затем, с тем же шагом до max значения $16 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Однако кривая зависимости квантового выхода акцептора ведет себя немонотонно. Можно предположить, что для молекул акцептора существует еще один канал распада возбужденных состояний кроме излучения квантов флуоресценции, например передача энергии в колебания атомов окружения или интеркомбинационная конверсия в триплетное возбужденное состояние с последующим излучением кванта фосфоресценции. Присутствие серебряных наночастиц в растворе обратных мицелл с фотоактивными центрами приводит к тому, что квантовый выход акцепторной компоненты (БР) возрастает почти в

два раза по сравнению с образцами без наночастиц. Этот факт может свидетельствовать о плазмонном ускорении процесса переноса энергии.

МОДЕЛЬ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ДОНОР-АКЦЕПТОРНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ

В работах [2,4, 6] показано, что при размещении донорных и акцепторных молекул в непосредственной близости от поверхности металлической наночастицы выражение для полной скорости $U_{DA}(r_{DA}, r_D, r_A, \Omega_{DA}, \theta)$ межмолекулярного безызлучательного переноса энергии может быть приведено к виду, содержащему помимо геометрических параметров (показанных на рис. 8) лишь экспериментально измеряемые спектральные характеристики:

$$U_{DA}(r_{DA}, r_D, r_A, \Omega_{DA}, \theta) = \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{r_{DA}^6} \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \int \tilde{\alpha}(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} + U_F(r_{DA}, \Omega_{DA}) \quad (1)$$

где введены обозначения:

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}(\omega) &= y_1(\omega) \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \frac{16 \cos^2 \theta}{\chi^2(\Omega_{DA})} + y_2(\omega) \frac{\cos \theta}{\chi(\Omega_{DA})}; \\ y_1(\omega) &= \left| \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right|^2, \quad y_2(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right]; \\ U_F(R, \Omega_{DA}) &= \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{r_{DA}^6} \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}. \end{aligned} \quad (2)$$

В формуле (1) $F_D(\omega)$ – спектр люминесценции донора, а $\mu_A(\omega)$ – спектр поглощения акцептора; c, τ_D, n_A – скорость света в вакууме, время жизни

возбужденного состояния донора и концентрация акцептора, соответственно. В расчетах может быть использована частотная зависимость диэлектрической проницаемости металлической наночастицы $\epsilon_1(\omega)$ измеренная экспериментально [9].

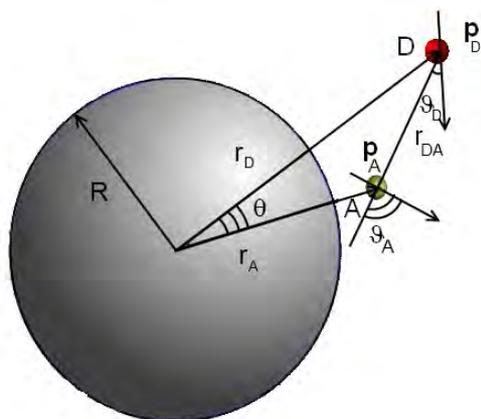


Рис. 8. схематическое изображение расположения донора и акцептора вблизи металлической наночастицы в случае произвольно направленных дипольных моментов обеих молекул

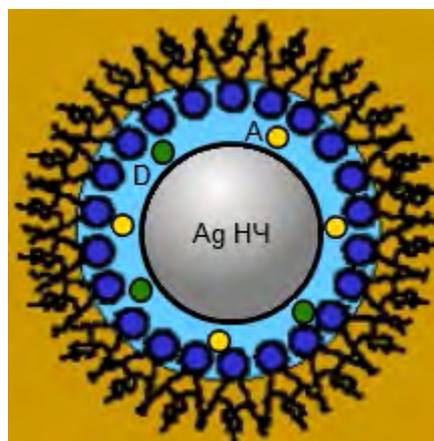


Рис.9. Схематическое изображение системы донор-акцептор-металлическая наночастица внутри обратной мицеллы

Из формулы (1) видно, что скорость дистанционного переноса энергии электронного возбуждения сложно зависит от взаимной конфигурации донора, акцептора и металлической наночастицы. В результате этого при определённых конфигурациях пары донор-акцептор вблизи наночастицы увеличение расстояния между донором и акцептором может приводить не к уменьшению скорости донор-акцепторного переноса, а к увеличению и наоборот – уменьшение расстояния между молекулами может приводить к уменьшению скорости. Условно эти ситуации можно назвать эффектами рассеивающей и собирающей «кинетической линзы» [10]. То есть на скорость межмолекулярного переноса в такой системе значительное влияние оказывает не только расстояние между фотоактивными центрами r_{DA} , но и удалённость донора r_D и акцептора r_A от наночастицы. В тех же условиях, скорость безызлучательного переноса по механизму Фёрстера зависит лишь исключительно от межмолекулярного расстояния r_{DA} .

Будем считать, что в обратных мицеллах ПАВ молекулы донора и акцептора расположены на внутренней поверхности гидрофильной части мицеллы вблизи поверхности наночастицы, как показано на рисунке 9. В этом случае радиальные функции распределения донора и акцептора можно представить в виде:

$$f(r) = \frac{\delta(r - R)}{4\pi r^2}. \quad (3)$$

Здесь $R_{mic} > R > R_{MNp}$ - радиус шарового слоя, в котором располагаются молекулы донора $r_D = R$ и акцептора $r_A = R$.

В статическом случае, когда фотоактивные центры жёстко закреплены в своём положении, временное изменение концентрации возбуждённых донорных центров будет определяться выражением [10]:

$$n_D(r_D, t) = n_0(r_D) \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - 2\pi N_A \int_0^{R_{mic}} \int_0^\pi \left\{ 1 - \exp[-U(r_D, r_A, \theta)t] \right\} f_A(r_A) r_A^2 dr_A \sin\theta d\theta \right] \quad (4)$$

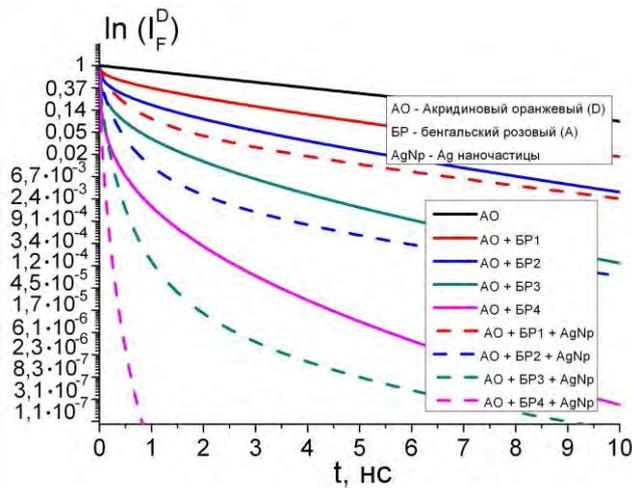


Рис. 10. Кинетика флуоресценции донорных центров без металлической наночастицы (сплошные кривые) и при ее наличии (пунктирные кривые) в зависимости от концентрации молекул акцептора

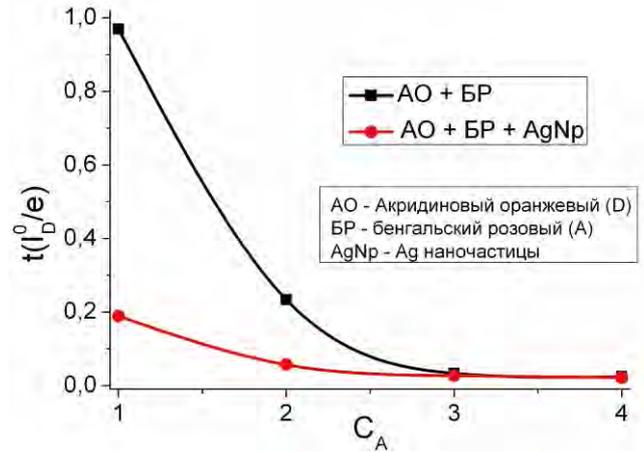


Рис. 11. Изменение характерного времени затухания флуоресценции донорных центров, при котором ее интенсивность уменьшается в e раз.

Для расчета кинетики возбужденных состояний акцептора (рис. 12) использовались формулы, аналогичные приведённым в работе [11], с распределением $f_A(r)$ акцепторных центров, аппроксимируемым дельта-функцией (3):

$$n_A = \exp \left(-\frac{t}{\tau_A} \right) \left\{ n_A(0) + n_D(0) \int_0^t \exp \left[\left(\frac{1}{\tau_A} - \frac{1}{\tau_D} \right) \tau - c_A V(\tau) \right] K(\tau) d\tau \right\} \quad (5)$$

где

$$V(t) = \int_V f_A(r) [1 - \exp(-U(r)t)] \sin\theta d\theta r^2 dr,$$

$$K(t) = \int_V f_A(r) U(r) \exp(-U(r)t) \sin\theta d\theta r^2 dr,$$

c_A – не зависящая от времени суммарная объемная концентрация молекул акцептора (возбужденных и невозбужденных) в пуле мицеллы. В начальный момент времени возбуждаются только доноры, поэтому концентрация возбужденных акцепторов $n_A(0) = 0$.

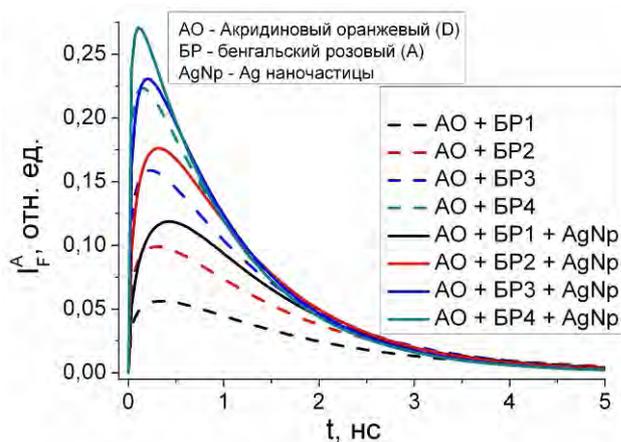


Рис. 12. Кинетика сенсibilизированной флуоресценции акцептора без металлической наночастицы (пунктирные кривые) и при ее наличии (сплошные кривые) в зависимости от концентрации молекул акцептора

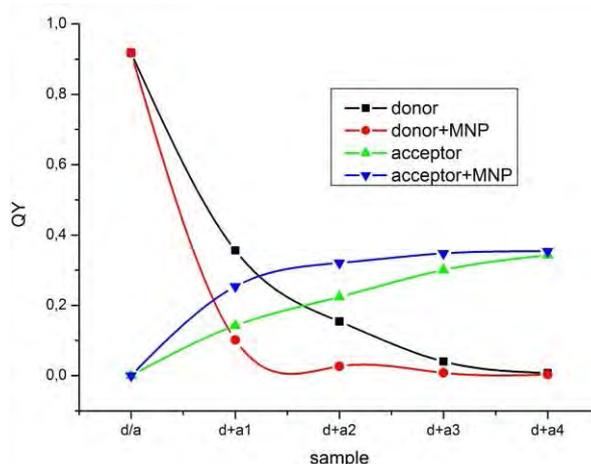


Рис. 13. Изменение квантового выхода люминесценции отдельных компонент донор-акцепторной пары с металлической наночастицей и без нее.

В расчетах использовались следующие значения параметров:

$$\tau_D = 4 \text{ нс}, R_{MNP} = 6.5 \text{ нм}, r_D = R_{MNP} + 0.5 = 7 \text{ нм}, r_A = R_{MNP} + 0.5 = 7 \text{ нм}, \tau_A = 1 \text{ нс}.$$

Расчетные значения концентраций компонентов соответствовали экспериментальным.

На рисунке 13 представлены кривые зависимости квантового выхода флуоресценции отдельных компонент донор-акцепторной пары с учетом влияния наночастицы серебра на процесс и без учета. Получено хорошее качественное и количественное совпадение с экспериментальными данными.

Работа поддержана РФФИ (проект № 12-08-31380-мол_а) и Минобрнауки РФ (Госзадание министерства. Проект № 1.3.11)

Список литературы

1. Pustovit V.N., Shahbazyan T.V. // *Physical Review B*. 2011. -Vol. 83. P. 085427.
2. Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М. // *Российские нанотехнологии*. 2012, Т.7.№1-2. С.71.
3. A.O. Govorov, J. Lee, N.A. Kotov // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76., – P. 125308.
4. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А. // *Вестник ОГУ*. 2011. №1. С. 170.
5. Marocico C. A., Knoester J. // *Physical Review A*. 2009. - Vol. 79. - P. 053816.
6. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г. // *Оптика и спектроскопия*. 2011. - Т. 110. - №4. - С. 553–560.
7. A. Pal, S. Shah, S. Devi // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2007. – Vol. 302. – P. 483-487
8. A. Chhatre, P. Solasa, S. Sakle, R. Thakkar, A. Mehra // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2012. – Vol. 404. – P. 83-92.
9. Johnson P.B., Christy R.W. // *Phys. Rev. B.*, - 1972, - Vol. 6, - P. 4370.

10. Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Чмерева Т.М. // Вестник ОГУ. 2013. №1. С.112.

11. Кучеренко М.Г. Кинетика молекулярных фотопроцессов. Постановка и решение задач. Оренбург: ОГУ, 2012. 190 с.