

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРАХ С ПЛАЗМОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Кучеренко М.Г., Степанов В.Н., Кручинин Н.Ю.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В данной работе исследовано влияние углеродных (фуллерены, нанотрубки) и металлических (Ni, Co, Fe, Cu, Ag) наночастиц на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами органических красителей (акридиновый оранжевый – донор и нильский синий – акцептор) в спиртовых растворах поливинилбутираля. Обнаружено влияние плазмонных наночастиц на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения при определенных концентрациях компонентов смеси, выражающееся в увеличении интенсивности сенсibilизированной флуоресценции акцептора при одновременном тушении флуоресценции донора. Предложена простейшая модель процесса, иллюстрирующая наблюдаемое перераспределение интенсивностей свечения между спектральными полосами общего спектра. С той же целью произведены молекулярно-динамические расчеты структуры нанокмозитов, подтверждающие образование ассоциированных молекулярно-плазмонных комплексов, охваченных макроцепной оболочкой.

Работа выполнена с целью экспериментальной проверки плазмонных эффектов FRET (Forster Resonance Energy Transfer) [1-15], в используемых системах ковалентная связь между молекулами донора, акцептора и макромолекулярного линкера не образуется, однако ассоциирование компонентов в единый комплекс, безусловно, имеет место. На это указывают как результаты молекулярно-динамического моделирования, также приведенные в работе, так и отчетливые изменения, наблюдаемые в экспериментально зарегистрированных электронных спектрах исследованных систем, которые мы относим на счет плазмонного ассистирования FRET [16-18].

Исследуемая система представляла собой этанольный раствор поливинилбутираля с органическими красителями двух сортов: акридинового оранжевого (АО, донор) и нильского синего (НС, акцептор). Выбор пары люминофоров определялся условиями перекрытия электронных спектров люминесценции и поглощения компонентов (рис. 1). В качестве проводящих наночастиц использовались смеси металлсодержащих и неметаллизированных наночастиц (30 весовых %), а также металлических частиц и их сульфидов (Ni, Co, Fe - 40%) с двустенными углеродными нанотрубками (ДУНТ, L=200-500 nm, D=1,2-1,4 nm), фуллеренами, ОУНТ (1-2 весовых %) и частицами аморфного углерода (40 весовых %). Кроме того, использовались наночастицы Cu и Ag приготовленные по специальным технологиям. Наночастицы Cu получали методом лазерной абляции по методике [19] (лазер YAG: Nd³⁺ LQ529B, 20 Гц, 350 мДж на длине волны 1064 нм; диаметр пучка <6 мм с

дополнительной фокусировкой, обработка медной пластины в этаноле в течение двух часов). Абсолютные значения концентраций наночастиц металлов в растворах не определялись. В результате обработки первоначально прозрачный раствор приобретал бледно-голубую окраску, характерную для спиртов с наночастицами меди. Спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц меди, полученного лазерной абляцией в этаноле, содержал пик плазмонного резонанса с $\lambda_{\text{max}} = 595$ нм.

Синтез серебряных наночастиц производился методом химического восстановления [20-21]. В 30 мл охлажденного водного раствора 0.002 М борогидрида натрия (NaBH_4) при интенсивном перемешивании по капле добавлялся 2 мл 0.001М нитрата серебра (AgNO_3).

Электронные спектры поглощения однокомпонентных растворов и смесей регистрировались с помощью спектрофотометра T70/T70+ UV-VIS. Измерение спектров люминесценции осуществлялось на автоматизированном спектрофлуориметре на базе монохроматора МДР 204. В качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазер VL Torch (445 нм, 1 Вт).

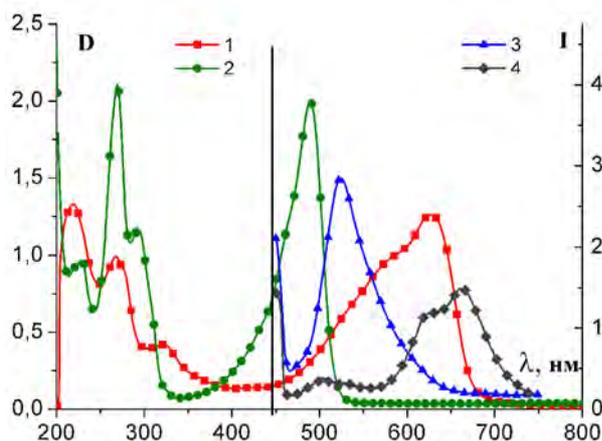


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (1) и флуоресценции (4) нильского синего (акцептор, концентрация 10^{-4} моль/л) и спектры поглощения (2) и флуоресценции (3) акридинового оранжевого (донор, концентрация 10^{-5} моль/л) Вертикальной линией выделена длина волны генерации лазера, используемого для активации системы

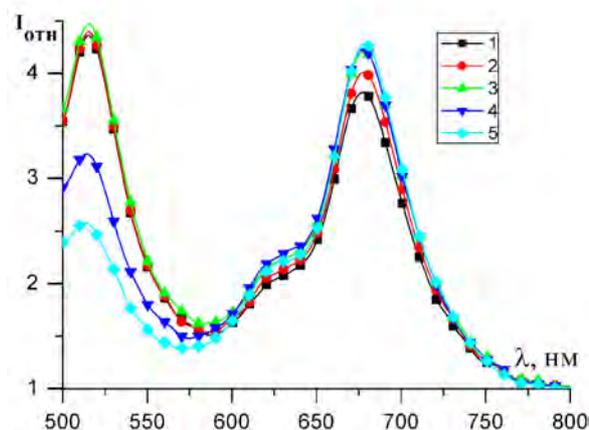


Рис. 2 Спектры флуоресценции двухкомпонентного этанольного раствора красителей: нильский синий - акридиновый оранжевый (концентрации 10^{-4} , 10^{-6} М, соответственно) для различных долевых соотношений наночастиц серебра: 1 – 0%, 2 – 10%, 3 – 25%, 4 – 50%, 5 – 100%. Активация светодиодом (460 нм, полуширина полосы возбуждения 50 нм).

Рис. 1 иллюстрирует высокую степень спектрального перекрытия компонентов пары и возможности осуществления мониторинга FRET по люминесцентным сигналам в двух хорошо разделенных спектральных полосах, связанных с донором и акцептором. Оптимальными для наблюдения FRET были признаны следующие концентрации красителей: акридинового оранжевого – 10^{-5} моль/л, нильского синего - 10^{-4} моль/л. В обсуждаемых далее экспериментах были использованы именно эти значения концентраций.

Эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения исследованной системы оказалась чувствительной к изменениям концентрации поливинилбутираля. Оптимальными для наблюдаемых эффектов оказались значения концентраций ПВБ из диапазона 2-10 весовых %.

Во всех исследованных случаях удалось наблюдать влияние проводящих наночастиц на соотношение интенсивностей коротковолнового и 2-х длинноволновых вибронных пиков суммарного спектра люминесценции раствора (рис. 2-4). Коротковолновой максимум относится к люминесценции акридинового оранжевого, а длинноволновые обусловлены свечением нильского синего. Причем, независимо от типа плазмонных наночастиц (Ni, Co, Fe с DWCNT, Cu или Ag) наблюдаемые спектральные изменения имели схожий характер. Увеличение концентрации наночастиц в 2 и 4 раза приводило к уменьшению интенсивности люминесценции коротковолновой полосы ($\lambda = 510$ нм) и «разгоранию» свечения в длинноволновой области спектра (вибронные пики с $\lambda = 620$ и 660 нм). Очевидно это связано с увеличением эффективности безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в системе с повышенным содержанием плазмонных наночастиц.

В случае использования плазмонных инициаторов FRET наночастиц Ag (рис. 2) наблюдается именно такая картина «разгорания-тушения»

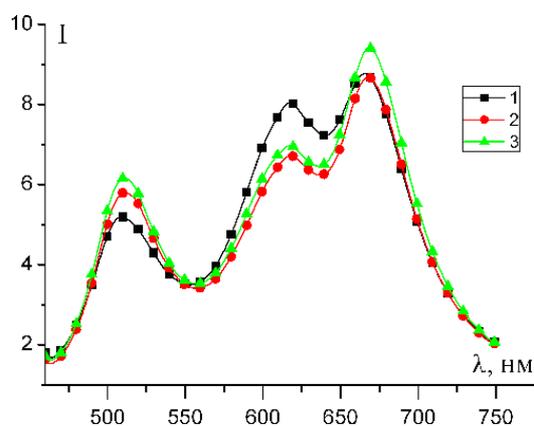


Рис. 3. Спектры люминесценции бинарного раствора красителей: АО-НС в этиловом спирте с добавлением поливинилбутираля (концентрация 5%) при различном долевом содержании смеси наночастиц и ДУНТ (1-100%, 2-50%, 3-25%).

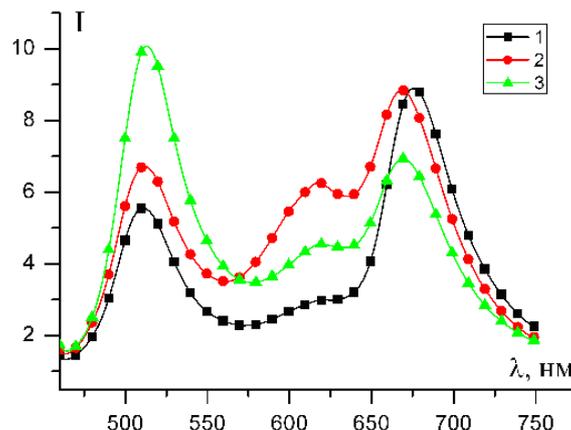


Рис. 4. Спектры люминесценции бинарного раствора красителей: АО-НС в этиловом спирте с добавлением поливинилбутираля (концентрация 10%) и многокомпонентной смеси наночастиц металла и ДУНТ (1-100%, 2-50%, 3-25%)

люминесценции в различных участках суммарного спектра. Следует отметить, что в силу специфики приготовления серебряных наночастиц пришлось использовать их водный раствор. Поэтому подвергавшаяся измерениям композитная система представляла собой водно-спиртовую смесь молекул красителей, макромолекулярных линкеров и частиц коллоидного серебра. Тем не менее, исходя из рис. 2, и видимых на нем спектральных изменений, можно

заключить, что структурирование водно-спиртовой смеси не играет ключевой роли на фоне заметного усиления эффективности FRET за счет плазмонного эффекта.

В случае использования смеси металлических частиц Ni, Co, Fe с DWCNT (рис. 3-4) также отчетливо наблюдалось указанное выше перераспределение интенсивностей в спектре люминесценции для различных концентраций ПВБ в растворе – от 2 до 10% по массе. Аналогичная картина наблюдалась и в случае медных наночастиц (рис. 5-6) для всего диапазона концентраций ПВБ (2 – 10%) и всех трех соотношений (1:0,5:0,25) концентраций частиц Cu. Показательным является и схожий характер распределения интенсивностей свечения между двумя компонентами длинноволновой спектральной полосы (сенситализированная флуоресценция акцептора – нильского синего). Наблюдаемые особенности спектральных изменений могут быть связаны не только с изменением скорости FRET, но и с неоднократно обсуждавшимся в литературе влиянием плазмонных систем на радиационные переходы в молекулах.

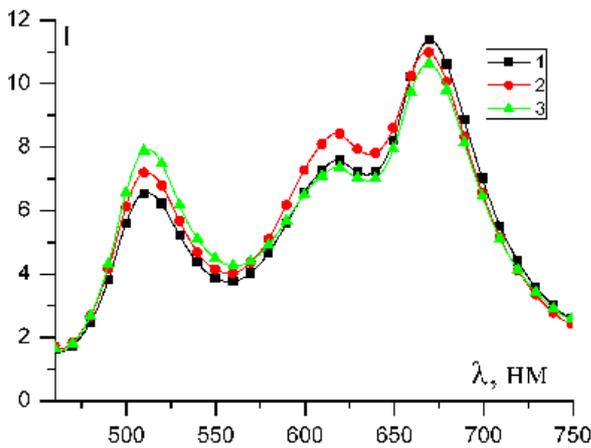


Рис. 5. Спектры люминесценции бинарного раствора красителей акридиновый оранжевый - нильский синий в этиловом спирте с добавлением поливинилбутираля (концентрация 2,5%) и наночастиц меди (Кривые 1-3 для соотношения концентраций Cu 1:0,5:0,25).

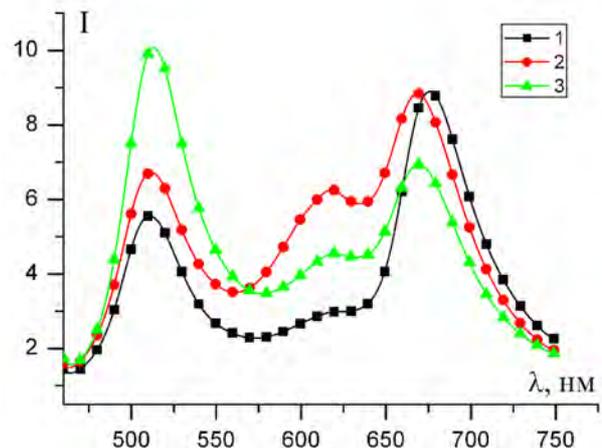


Рис. 6. – Спектры люминесценции донорно-акцепторной пары красителей акридиновый оранжевый - нильский синий в этиловом спирте с добавлением поливинилбутираля (концентрация 5%) и наночастиц меди (Кривые 1-3 для соотношения концентраций Cu 1:0,5:0,25).

При размещении молекул в приповерхностном слое наночастицы результирующее выражение для скорости $U(\theta)$ FRET может быть записано в виде [8-12]

$$U(\theta) = U_F(\theta) + U_0 \left(\frac{R_F}{R} \right)^6 \frac{2 \cos^2 \theta}{\int G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega} \times \int \left[8 |\alpha'(\omega)|^2 - \frac{(1-3f)}{2 \sin^3(\theta/2)} \text{Re}[\alpha'(\omega)] \right] G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega \quad (1)$$

В выражении (1) $G_D(\omega)$, $G_A(\omega)$ - нормированные на единицу спектры люминесценции донора и поглощения акцептора соответственно. Первое слагаемое правой части (1) соответствует скорости $U_F(\theta)$ переноса по Ферстеру.

Угловой фактор $f(\theta) = [1 - \text{ctg}^2(\theta/2)]^{-1}$. Удельная дипольная динамическая поляризуемость $\alpha'(\omega)$ наночастицы определяется диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$ материала, из которого она состоит, и проницаемостью ε_m растворителя.

Относительные квантовые выходы η_D и η_A свечения молекул донора и акцептора находили с использованием (1) как отношение светосумм (полного числа излученных фотонов) при наличии наночастицы – антенны и в ее отсутствие [8-10]

$$\eta_D = \frac{\int_0^{\infty} n_D^{NP}(t|c_A) dt}{\int_0^{\infty} n_D(t|c_A) dt}, \quad \eta_A = \frac{\int_0^{\infty} n_A^{NP}(t|c_A) dt}{\int_0^{\infty} n_A(t|c_A) dt}. \quad (2)$$

Функции времязависящих концентраций люминофоров $n_D(t|c_A)$ и $n_A(t|c_A)$ в (2) рассчитывали на основе ферстеровской скорости $U_F(\theta)$ переноса, а функции $n_D^{NP}(t|c_A)$ и $n_A^{NP}(t|c_A)$ на основе полной скорости $U(\theta)$, с учетом плазмонной ретрансляции энергии, определяемой выражением (1).

Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментально наблюдаемыми изменениями интенсивностей в суммарных спектрах свечения двухкомпонентных систем красителей, содержащих плазмонные наночастицы.

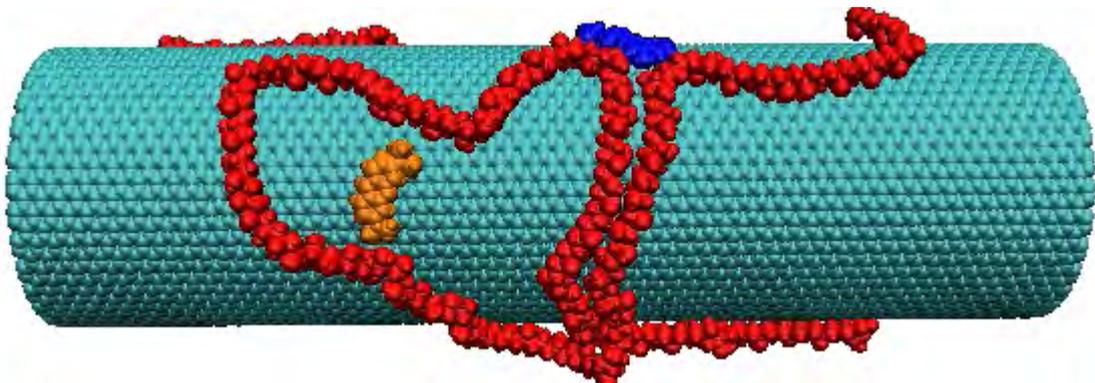


Рис. 7. Комплекс макромолекулы поливинилового спирта (256 звеньев) с молекулами акридинового оранжевого и нильского синего на углеродной нанотрубке ($n=30$, $m=30$, $l=15$ нм, $d=4.08$ нм) через 1 нс после начала МД-моделирования (при постоянной температуре 300 К) из начальной линейной конформации макромолекулы.

Кроме того, было проведено МД-моделирование конформационной динамики макроцепи при постоянной температуре 300 К из квазиравновесной начальной конфигурации полимер-тубуленового (рис. 7) или протеин-фуллеренового (рис. 8-9) кластера.

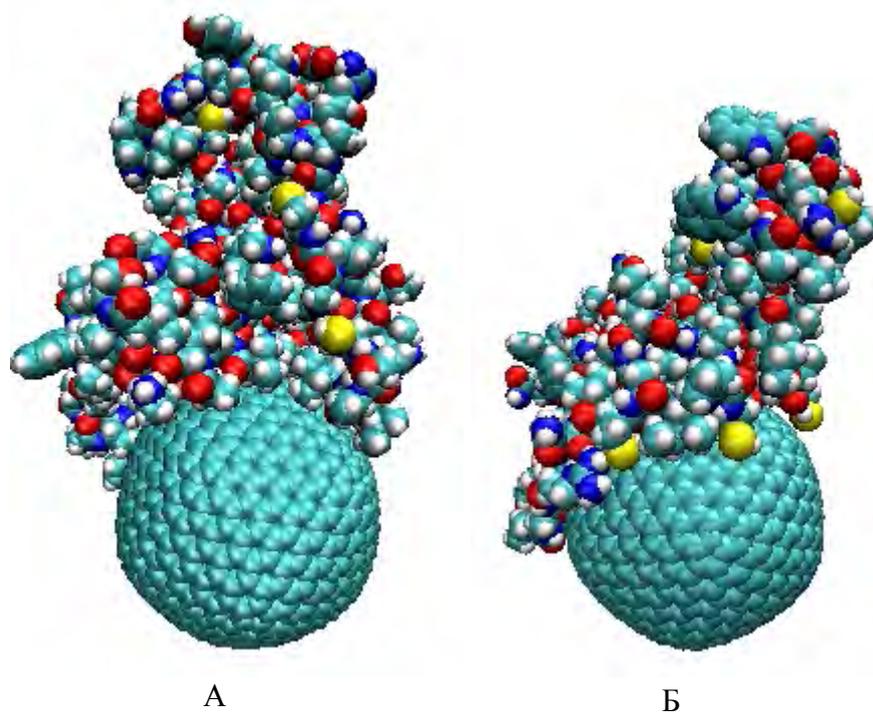


Рис. 8. Конформация полипептида (подобного лизоциму) на поверхности фуллерена C_{720} при температуре 300 К через 0.5 нс (А) от начала изменения исходной конфигурации и через 0.8 нс (Б) (моделирование на участке 0-0.5 нс при 600 К).

МД-моделирование композитной системы указывает на выраженную адсорбцию звеньев пептида углеродными наночастицами. Аналогичная картина наблюдалась и при включении в состав кластера молекул органических красителей.

Макромолекула поливинилового спирта (в линейной стартовой конфигурации), молекулы акридинового оранжевого и нильского синего располагались рядом с нанотрубкой. Через 1 нс МД-моделирования в вакууме произошла адсорбция макроцепи и молекул красителей на поверхности нанотрубки. Имеет место отсутствие адсорбции молекул красителей поливиниловым спиртом.

Полипептид (лизоцим) с расположенной на нем молекулой малахитового зеленого, размещался в клубковой стартовой конфигурации вблизи поверхности фуллерена C_{720} (диаметр около 2.5 нм), с адсорбированной на фуллерене молекулой родамина 6G (рис. 9). Как видно из рис. 9, и в этом случае имеет место адсорбция части звеньев лизоцима на фуллерене, равно как и локализация на его поверхности молекулы родамина 6G – как в вакууме, так и в воде.

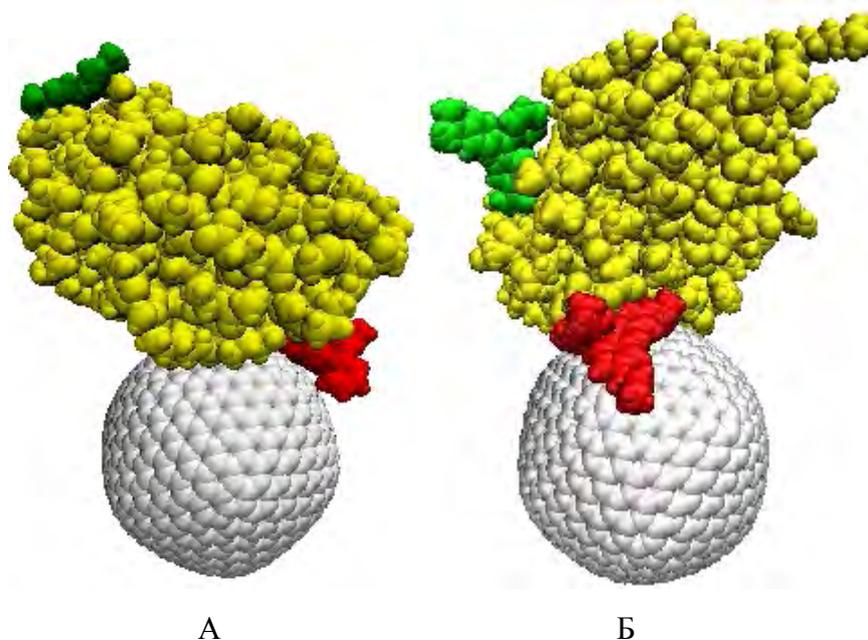


Рис. 9. Подобный лизоциму полипептид в равновесной конформации при температуре 300 К, с адсорбированной на макромолекулярной цепи молекулами красителей (малахитовый зеленый и родамин 6G), вблизи поверхности фуллерена C_{70} , в вакууме (А) спустя 1 нс после начальной конформации и в воде (Б) спустя 2 нс.

Таким образом, в данной работе показано, что плазмонная инициация процесса FRET является достаточно универсальным процессом, проявляющимся для различных проводящих наночастиц, ассоциированных в единый комплекс, посредством макромолекулярных линкеров, или с помощью других, обеспечивающих конфайнмент компонентов, методов. К их числу может быть отнесено, в частности, размещение участвующих во FRET молекул и наночастиц в нанореакторах: полостях адсорбентов, мицеллах и т.п.

Работа поддержана Минобрнауки РФ (Госзадание Министерства. Проект № 1.3.06).

Список литературы

1. **Hua X.M., Gersten J.I., Nitzan A.** Theory of energy transfer between molecules near solid state particle // *J. Chem. Phys.*, - 1985, - Vol. 83, - № 7, - P. 3650-3659.
2. **Govorov A. O., Jaebeom Lee, Kotov N. A.** Theory of plasmon-enhanced Förster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles // *Physical Review B*. - 2007. - Vol. 76. - P. 125308.
3. **Chung H. Y., Leung P. T., Tsai D. P.** Enhanced Intermolecular Energy Transfer in the Vicinity of a Plasmonic Nanorice // *Plasmonics*, - 2010, - Vol. 5, - № 4, - P. 363-368.

4. **Jian Zhang, Yi Fu, Lakowicz J.R.** Enhanced Förster Resonance Energy Transfer (FRET) on Single Metal Particle // *J. Phys. Chem. C. Nanomater. Interfaces*. 2007. - Vol. 111. - № 1. -P. 50–56.
5. **Jian Zhang, Yi Fu, Chowdhury M.H., Lakowicz J.R.** Enhanced Förster Resonance Energy Transfer on Single Metal Particle. 2. Dependence on Donor-Acceptor Separation Distance, Particle Size, and Distance from Metal Surface // *J. Phys. Chem. C*. 2007. - Vol. 111. - P. 11784-11792.
6. **Reil F. et al.** Förster-Type Resonant Energy Transfer Influenced by Metal Nanoparticles // *Nano Letters*. 2008. - Vol. 8. - № 12. - P. 4128-4133.
7. **Xie H. Y. et al.** Plasmonic enhancement of Förster energy transfer between two molecules in the vicinity of a metallic nanoparticle: Nonlocal optical effects // *Physical Review B*. 2009. - Vol. 80. - P. 155448.
8. **Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.** Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов. Оренбург: Оренбургский государственный университет. Монография. 2010. -346 с.
9. **Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Чмерева Т.М.** Эффект «кинетической линзы» в безызлучательном переносе электронной энергии вблизи металлической наночастицы с макромолекулярным линкером // *Вестник ОГУ*. 2013. - №1 (150). –С. 101-109.
10. **Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Chmereva T.M.** Kinetic lens effect in intermolecular energy transfer near metallic nanoparticle with macromolecular cover // *Book of Abstract. The 3-rd International Symposium «MOLECULAR PHOTONICS» dedicated to academician A.N. Terenin June 24–29, 2012 Repino. St. Petersburg. RUSSIA* - P. 174.
11. **Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М.** Возможности улучшения характеристик сканирующего ближнепольного оптического микроскопа за счет плазмонно- резонансного увеличения скорости безызлучательного переноса энергии // *Российские нанотехнологии*. 2012. –Т. 7.- №1-2. –С. 71-77.
12. **Кучеренко М.Г.** Динамическая поляризуемость наносфера в случае вырожденного электронного газа и ее роль в плазмонном механизме передачи энергии // *Вестник ОГУ*. 2012. №1. С. 141-149.
13. **Pustovit V.N., Shahbazyan T.V.** Resonance energy transfer near metal nanostructures mediated by surface plasmons // *Physical Review B*. 2011. -Vol. 83. P. 085427.
14. **Marocico C. A., Knoester J.** Intermolecular resonance energy transfer in the presence of a dielectric cylinder // *Physical Review A*. 2009. - Vol. 79. - P. 053816.
15. **Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г.** Влияние проводящего наноцилиндра на резонансный перенос энергии в донорно-акцепторной паре молекул // *Оптика и спектроскопия*. 2011. - Т. 110. - № 4. - С. 553–560.
16. **Dawid Jankowski et al.** Donor–acceptor nonradiative energy transfer mediated by surface plasmons on ultrathin metallic films // *Chemical Physics*, - 2010, - Vol. 373, - P. 238–242.
17. **Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.** Безызлучательный межмолекулярный триплет-синглетный перенос энергии в присутствии тонкой серебряной

пленки // Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур».- Черногловка: ИПХФ РАН.- 2011.- С.77.

18. **Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.** Межмолекулярный триплет-синглетный перенос энергии вблизи тонкой пленки Ag // Оптика и спектроскопия. 2013. (направлено для опубликования).

19. **Казакевич П.В., Воронов В.В., Симакин А.В.** Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости // Квантовая электроника. 2004. - Т. 34. - № 10. - С. 951-956.

20. **Solomon S.D. et al.** Synthesis and Study of Silver Nanoparticles // Journal of Chemical Education. 2007. - Vol. 84. - № 2. - P. 322-324.

21. **Guzman M.G. et al.** Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity // PWASET. 2008. - Vol. 33. - P. 367.