

На правах рукописи



ИЗМОДЕНОВА Светлана Викторовна

**КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ
ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЁННЫХ МОЛЕКУЛ В
СИСТЕМАХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
АДСОРБЕНТОВ И КЛАСТЕРОВ**

Специальность: 01.04.05 – Оптика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Оренбург 2014

Работа выполнена на кафедре радиофизики и электроники физического факультета федерального бюджетного государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования Оренбургский государственный университет

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Кучеренко Михаил Геннадьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Витухновский Алексей Григорьевич (Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, г. Москва, заведующий отделом)

кандидат физико-математических наук, доцент Грачев Александр Васильевич (Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва, доцент)

Ведущая организация: федеральное бюджетное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского

Защита состоится «18» июня 2014 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 501.001.45 на базе Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, стр.5 (19 корпус НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В.Ломоносова).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В.Ломоносова и на сайте: <http://www.sinp.msu.ru/ru/dissertations>.

Автореферат разослан «15» мая 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.45
кандидат физико-математических наук

Вохник О.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований

В настоящее время из-за интенсивного развития нанотехнологий всё большую актуальность приобретает исследование различных наноструктур, их свойств, размеров наноконструктов, а также процессов, происходящих на наномасштабах. Создание устройств нанофотоники требует не только знания того, какие процессы происходят в наноструктурированных системах, но и умения ими управлять. Одним из методов способных удовлетворить данным потребностям является оптический метод. Информация, полученная с его помощью, может способствовать не только определению параметров наноструктуры и протекающих процессов, но и способствовать созданию систем управления в наномасштабах.

Протекание фотофизических процессов как таковых описано уже давно и может применяться к однородным и микроструктурированным средам. Однако, на масштабах, соизмеримых с размером молекул, кинетика реакции фотоактивных центров начинает значительно отличаться от кинетики протекания процессов в однородной среде и становится зависимой от геометрической конфигурации наноструктуры. Такая ситуация остаётся мало изученной, поскольку для каждой конкретной наноструктуры требуется создание отдельной модели, учитывающей все особенности строения системы.

В качестве инструмента для проведения исследований в области наномасштабов всё большее распространение в последние десятилетия получает бимолекулярный зонд, представляющий собой пару взаимодействующих молекул фотоактивных центров – донора и акцептора (ДА-пару). Перенос энергии между ДА-парой является процессом чувствительным к изменениям, происходящим на наномасштабах. Это позволяет использовать его для установления особенностей наноструктуры и мониторинга изменений происходящих на наномасштабах. В частности нетоксичность составляющих зонда позволяет широко применять его в биологии для проведения исследований не только в пробирке, но и в живых клетках.

Кроме того, процесс переноса энергии по диполь-дипольному (Фёрстеровскому) механизму используется для создания на его основе ближнепольной FRET (Förster resonance energy transfer) – микроскопии. А влияние на перенос энергии металлических поверхностей и наночастиц позволяет этому направлению микроскопии развиваться и совершенствоваться, в том числе и в отношении увеличения разрешения.

Ещё одним процессом, чувствительным к нанометровым конфигурациям системы, является кросс-аннигиляция между триплет-возбуждёнными центрами (Т-центрами) и синглет-возбуждёнными молекулами кислорода. Из-за особенностей диффузии кислорода в среде с ограниченной геометрией замедленная флуоресценция (ЗФ), сопровождающая данный процесс, будет зависеть от характеристик наноструктуры. Кроме того, участие в процессе аннигиляции атмосферного кислорода предполагает возможность применения наноструктур

с внедрёнными в них триплетными молекулами в качестве датчика концентрации кислорода. Свойства такого датчика можно изменять до необходимых значений путём подбора и модифицирования используемых наноструктур. И, напротив, изменяя свойства среды, путём вариации температуры, вязкости или количества кислорода, можно добиваться необходимого сигнала ЗФ.

В данной диссертационной работе проведены теоретические и экспериментальные исследования процессов переноса энергии электронного возбуждения и кросс-аннигиляции. Выявлены особенности протекания этих процессов как в нанополостях, так и на поверхности наночастиц различной формы, а также влияние на них различных геометрических параметров и других характеристик наноструктурированной среды.

Цель работы

Цель работы заключалась в установлении особенностей кинетики молекулярных фото процессов, получающих развитие в наноструктурированных системах различной геометрии.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Произвести описание кинетики безызлучательного квазистатического переноса энергии электронного возбуждения между органическими молекулами, адсорбированными на полимерных цепях, размещённых в нанополостях и на поверхности наночастиц сферической и цилиндрической формы
2. Установить особенности кинетики бинарной кросс-аннигиляции электронных возбуждений, локализованных на триплетных молекулярных центрах и подвижных молекулах кислорода в нанопорах сорбентов и на поверхности наночастиц различной формы.
3. Исследовать специфику реакции аннигиляции разносортных электронных возбуждений, генерируемых в окрестности наноструктур, проникаемых для молекул кислорода.
4. Показать каким образом формируется кинетический режим межмолекулярного переноса энергии в результате локального плазмон-иницированного изменения скорости индуктивно-резонансного перехода в донор-акцепторных парах, образующих различные геометрические конфигурации с металлической наночастицей.
5. Осуществить экспериментальную проверку влияния металлических наночастиц на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами, сольубилизованными в обратных мицеллах поверхностно активных веществ.

Научная новизна работы

1. С помощью разработанной математической модели установлены особенности кинетики донорной люминесценции при взаимодействии донора и акцептора по обменному или диполь-дипольному механизму и раз-

личном их расположении внутри сферической или цилиндрической нанопоры.

2. Построена математическая модель и исследована кинетика процесса безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между донором и акцептором, связанными с макромолекулярными цепями, адсорбированными на поверхности сферической наночастицы.

3. Исследована кинетика кросс-аннигиляции электронных возбуждений Т-центров, локализованных внутри нанополостей или вблизи наночастиц сферической (цилиндрической) формы, с диффузионно блуждающими молекулами кислорода.

4. Предложено теоретическое описание механизма формирования тушения донорной люминесценции металлической наночастицей в трёхкомпонентной системе «донор-акцептор-наночастица».

5. Экспериментально доказано влияние серебряных наночастиц на донор-акцепторный перенос энергии электронного возбуждения при локализации всех трёх компонент внутри обратной мицеллы ПАВ.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Проведённые исследования кросс-аннигиляции фотоактивных центров с молекулами O_2 в наноструктурах могут служить основой при создании датчика молекулярного кислорода, а также применяться для установления размера и формы нанополостей пористых материалов и наночастиц.

2. Установленное влияние металлических наночастиц на донор-акцепторный перенос может быть использовано для создания или совершенствования устройств нанофотоники, например, для улучшения характеристик сканирующего ближнепольного микроскопа нанометрового разрешения.

3. Предложенную математическую модель кинетики безызлучательного переноса энергии между фотоактивными центрами внутри полостей различной формы можно применить для определения параметров по экспериментальным времяразрешённым сигналам люминесценции исследуемых наноструктур, а также преимущественного механизма переноса энергии между донором и акцептором.

4. Результаты исследований кинетики квазистатического тушения донорных центров акцепторами в полимерной оболочке сферической или цилиндрической наночастицы важны для правильной интерпретации экспериментальных сигналов люминесценции в случае наличия ограниченной подвижности одного из реагентов.

Защищаемые положения

1. В нанополостях пористых сред и на поверхности наночастиц с адсорбированными полимерными цепями формируется специфический кинетический режим межмолекулярного квазистатического безызлуча-

тельного переноса энергии электронного возбуждения чувствительный к конформационным переходам в макромолекулах.

2. Времяразрешённые сигналы кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции органических люминофоров в кислородопроницаемых наноструктурах отражают особенности нестандартных блужданий молекул O_2 в этих структурах и характер распределения Т-центров – сенсibilизаторов $^1\Delta_g(O_2)$ -возбуждений.
3. В донорно-акцепторных парах органических молекул, расположенных вблизи металлических наночастиц, реализуется сложный кинетический режим межмолекулярного переноса энергии за счёт локального плазмон-инициированного изменения скорости индуктивно-резонансных переходов.
4. В водных пулах обратных мицелл ПАВ сферической формы, содержащих наночастицы Ag, получают развитие плазмон-инициированные изменения люминесцентных сигналов органических красителей, образующих донорно-акцепторную пару.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы опубликованы в 25 печатных работах, включающих в себя 5 статей в реферируемых журналах, 9 тезисов международных и 11 тезисов российских конференций. А также были представлены и обсуждались на следующих конференциях: Международная конференция «Фотоника молекулярных наноструктур» (Оренбург. 2009), XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009» (Москва. 2009), Всероссийская научно-практическая конференция «Многопрофильный университет как региональный центр образования и науки», 52-я научная конференция МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (Москва. 2009), Международная конференция «Органическая нанофотоника» (Санкт-Петербург. 2009), 12-ая Международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск, 2010), Всероссийская научно-практическая конференция «Интеграция науки и практики в профессиональном развитии педагога» (Оренбург. 2010), V Russian-Japanese Seminar «Molecular and Biophysical Magnetoscience» (Orenburg 2010), 1-st international conference on Reaction Kinetics in Condensed Matter (Moscow. 2010), Всероссийские научно-методические конференции «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры» (Оренбург. 2012, 2013, 2014), Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур» (Оренбург. 2011), IV Съезд биофизиков России (Нижний Новгород. 2012), The 3-rd International Symposium «Molecular photonics» dedicated to academician A.N. Terenin (St. Petersburg. 2012).

Достоверность результатов. Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обеспечивается достаточным уровнем строгости разработанных математических моделей, использованием в экспериментах ап-

робированных методик измерения, высокоточной цифровой аппаратуры, компьютерных методов анализа и обработки экспериментальных данных, а также согласованностью результатов теоретического анализа с результатами экспериментальных исследований автора и других исследователей.

Личный вклад. Все экспериментальные и вычислительные результаты данной диссертационной работы получены и проанализированы автором лично или при его непосредственном участии.

Участие в научных проектах.

Автор диссертации являлся одним из исполнителей следующих научных проектов, результаты которых частично представлены в материалах диссертации: «Исследование трансформации энергии электронного возбуждения в молекулярных системах, конденсированных на поверхности твердых диэлектриков» (Задание министерства образования и науки РФ №1.3.06), «Разработка метода управления кинетикой процесса безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения за счет плазмонного резонанса в специально сформированных кластерах металлических наночастиц» (РФФИ проект № 12-08-31380-мол_a), «Разработка лазерной технологии локального концентрирования фотоактивированных реагентов в структурах функциональных наносистем» (РФФИ проект № 10-02-96021-р_урал_a), «Плазмонные эффекты трансформации энергии электронного возбуждения молекулярных систем и квантовых точек вблизи проводящих поверхностей и нанотел» (Государственное задание на проведение научно-исследовательских работ №1.3.11), «Разработка методов создания функциональных наноустройств для датчика - измерителя молекулярного кислорода с дистанционным мониторингом состояний по оптическому каналу» (Государственный контракт № 16.513.11.3015 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса на 2007-2012 годы»), «Создание функциональных наносистем на основе ячеечных структур оксида алюминия, заполненных окрашенными макромолекулярными цепями с селективным фотооткликом» (РФФИ проект № 08-02-99035-р_офи), «Разработка методов формирования упорядоченных массивов наноструктур на основе оксида алюминия для люминесцентных сенсоров кислорода» (Государственный контракт № 16.513.11.3042 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса на 2007-2012 годы»),

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация содержит 180 страниц текста, включая 166 рисунков. Список литературы включает 243 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, новизна работы, ее практическая и научная значимость, сформулированы цели и задачи исследования и определены выносимые на защиту положения.

В первой главе приводится краткий литературный обзор современных представлений о процессах с электрон-возбужденными молекулами в наноструктурах. Подробно рассматриваются существующие методы регистрации и интерпретации сигналов (спектральных и времяразрешенных) люминесценции, которые сопровождают возникающие в наноструктуре процессы переноса энергии и кросс-аннигиляции. А также произведено описание существующих представлений о зависимости этих фотопроцессов от различных параметров среды. Кроме того, приведён обзор работ по применению процессов переноса и кросс-аннигиляции в исследовании наноструктур и внутренних изменений в них с течением времени. Также, уделено внимание влиянию металлических комплексов на процесс переноса энергии электронного возбуждения между донором и акцептором и его применению.

Во второй главе описаны экспериментальные методы исследования, методики приготовления образцов для исследования, а также структурные формулы и основные свойства используемых веществ.

Измерение спектров люминесценции образцов производилось на спектроскопической установке, схема которой приведена на рис.1. Исследуемый

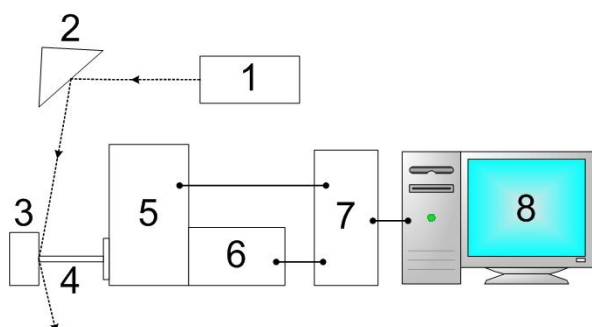


Рис.1. Блок-схема спектроскопической установки. 1- блок возбуждения; 2 – селектирующий нужную длину волны монохроматор МУМ-1 или направляющее зеркало (в случае лазерного источника возбуждения); 3 – кювета с исследуемым образцом; 4 – оптическое волокно или собирающая линза; 5 – монохроматор МДР-206; 6 – фотоэлектронный умножитель ФЭУ-84; 7 – блок управления; 8 – персональный компьютер

люминесценции производилась ФЭУ-84, данные от которого передавались, синхронно с данными от монохроматора МДР-206, на персональный компьютер для дальнейшей обработки.

На рис.2. представлена схема для наблюдения времяразрешенных сигналов замедленной флуоресценции. Исследуемый образец помещался в вакууми-

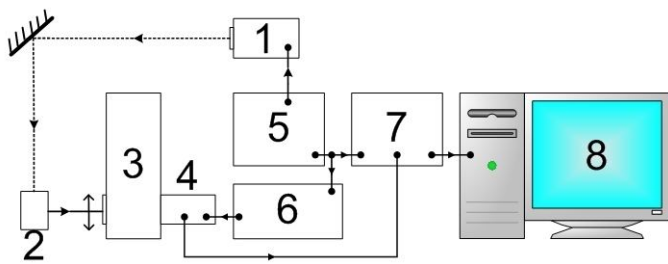


Рис.2. Блок-схема кинетической установки. 1 – импульсный лазер LQ-529В; 2- вакуумированная кювета; 3 – монохроматор МДР-206; 4 – фотоэлектронный умножитель ФЭУ-84; 5 – импульсный высоковольтный генератор Г 5-56; 6 – импульсный генератор Г 5-15; 7 – цифровой осциллограф; 8 – ПК

сональный компьютер для дальнейшей обработки.

Кроме того, во второй главе приведены методики приготовления люминесцентных водных растворов, а также растворов обратных мицелл с растворёнными в водном пуле красителями. Проведён анализ изменений свойств обратно мицеллярного раствора в зависимости от вариации соотношения компонент. Подобрано оптимальное соотношение всех компонент для получения необходимых характеристик раствора обратных мицелл.

Также во второй главе описана методика приготовления серебряных наночастиц методом химического восстановления внутри обратных мицелл и растворов обратных мицелл, содержащих сферические наночастицы Ag вместе с молекулами красителей (донором и акцептором энергии).

В третьей главе проведено детальное исследование процессов переноса энергии и кросс-аннигиляции внутри нанопор сферической и цилиндрической формы. В частности рассмотрен случай квазистатического тушения люминесценции доноров, распределённых по поверхности сферической нанопоры, акцепторами, стохастически колеблющимися вместе со звеньями полимерной цепи внутри полости. При такой геометрической конфигурации фотоактивных центров изменение во времени концентрации доноров будет определяться выражением:

$$n_D(t) = n_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - N_A \int_0^R \int_0^\pi f(r) \left\{ 1 - \exp \left[-\int_0^t U_{eff}(\rho, t') dt' \right] \right\} 2\pi r^2 \sin\theta_1 dr d\theta_1 \right],$$

где n_0 - начальная концентрация возбуждённых донорных центров, τ_D - время жизни возбуждённого состояния донора, N_A число акцепторов, R - радиус нанопоры, r - текущее положение акцептора по отношению к центру полости, θ_1 – угол между направлением на донор и на текущее положение акцептора. Функция распределения звеньев полимерной цепи $f(r)$ при равномерном распределении по ней молекул акцептора отражает и акцепторное распределение в полости. Макромолекула же в сферической нанопоре может быть как сгруппи-

рованную кювету и облучался импульсами от лазера LQ-529В на иттрий-алюминиевом гранате, активированном ионами неодима (IAG: Nd³⁺) с длительностью импульса 10 нс. Спектральная селекция люминесцентного сигнала проводилась с помощью монохроматора МДР-206, а непосредственно регистрация – ФЭУ-84. Сигнал от ФЭУ-84 обрабатывался на осциллографе, усреднялся по 32 кривым и передавался на пер-

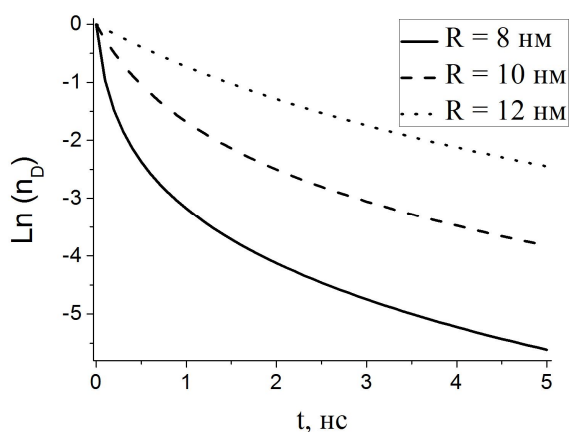


Рис. 3. Временные изменения концентрации донорных центров в сферической полости с распределёнными по поверхности полимерными макромолекулами в случае переноса энергии по диполь-дипольному механизму при различных значениях радиуса поры

диполь-дипольному механизму рис. 3. Как видно увеличение радиуса сферической нанопоры на 2 нм приводит к сокращению времени затухания практически вдвое.

Также было проведено исследование квазистатического тушения в обратном случае, когда донорные молекулы стохастически колеблются вместе со звеньями полимерной цепи внутри сферической нанополости, а акцепторные – распределены по поверхности поры. При таком расположении введение эффективной скорости переноса энергии не решало проблему. Временная концентрация доноров в этом случае зависит от вероятности донора остаться не потушенным, совершая стохастические колебания со звеньями полимерной цепи, в определённом месте внутри полости. Поэтому квазистатическая кинетика тушения донорной люминесценции для центрального расположения полимерной цепи показывает время жизни в два раза меньшее, чем приповерхностное распределение.

Кроме того, в третьей главе просчитана математическая модель кросс-аннигиляции электронных возбуждений Т-центров, локализованных на поверхности сферической полости, со свободно блуждающими молекулами O_2 .

Кросс-аннигиляция молекул кислорода с фотоактивными центрами протекает в две стадии:

1. $T + {}^3\Sigma_g^-(O_2) \rightarrow S_0 + {}^1\Delta_g(O_2)$,
2. $T + {}^1\Delta_g(O_2) \rightarrow S_1 + {}^3\Sigma_g^-(O_2)$.

Здесь T - триплетное состояние люминофора, S_0 - основное (синглетное по спиновой мультиплетности) состояние люминофора, ${}^3\Sigma_g^-(O_2)$ - основное (три-

рована в центре полости, так и распределена по её поверхности. С помощью введения U_{eff} - эффективной скорости переноса энергии, учитывается квазистатичность процесса, то есть стохастические смещения акцептора на полимерных звеньях, а также механизм переноса энергии электронного возбуждения от донора к акцептору (обменный или диполь-дипольный).

Исследование квазистатического тушения донорной люминесценции во всех этих случаях показало, что наиболее чувствительным к радиусу полости оказывается конфигурация полимерной цепи с колеблющимися на ней акцепторами в центре поры при переносе энергии по ди-

плетное) состояние молекулы кислорода, ${}^1\Delta_g(O_2)$ - возбуждённое (синглетное) состояние молекулы кислорода, S_1 - первое возбуждённое синглетное состояние люминофора, являющееся «флуорогенным», благодаря чему процесс кросс-аннигиляции сопровождается замедленной флуоресценцией (ЗФ) сенсбилизатора.

В случае неоднородного пространственного распределения флуорофора и диффузии молекул в условиях ограниченной подвижности (внутри нанопор) кинетика ЗФ становится зависимой как от расположения Т-центров, так и от параметров наноструктуры. Такое поведение описывается с помощью построенных математических моделей, а также подтверждается проведёнными экспериментальными исследованиями. Предсказанный теорией характер роста максимума ЗФ при увеличении радиуса сферической нанопоры в случае распределения донора и акцептора по поверхности полости нашло своё подтверждение при экспериментальных измерениях кинетики замедленной флуоресценции в сферических нанополостях пористых стёкол с различными радиусами пор.

Также проведено исследование кинетики ЗФ, сопровождающей кросс-аннигиляцию свободно блуждающих молекул кислорода с Т-центрами, закреплёнными на полимерной макромолекуле внутри сферической или цилиндрической наночастицы в случае её конформации в центре полости и по поверхности наночастицы. Наиболее чувствительным к радиусу поры из всех систем оказалось центральное распределение макромолекулы с Т-центрами в сферической нанопоре. В этом случае максимум интенсивности ЗФ снижается более чем в 2 раза с увеличением радиуса полости на 1 нм, а время жизни при этом увеличивается примерно на 40% (рис. 4.).

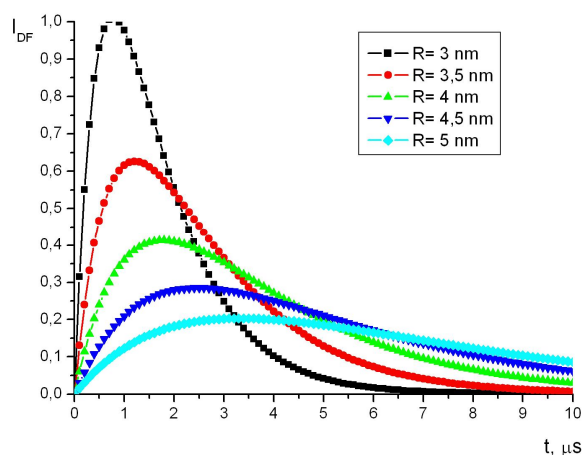


Рис.4. Временные зависимости интенсивности кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции красителя в нанопорах различного радиуса R

Чувствительность же ЗФ для приповерхностного распределения полимерной цепи с Т-центрами в сферической нанопоре в несколько раз меньше. Так при увеличении радиуса нанопоры на 2 нм максимум интенсивности ЗФ снизился только на 30%, при этом сокращение времени жизни и вовсе не значительно. Максимум интенсивности ЗФ приповерхностно распределённых Т-центров на полимерной цепи превышает максимум центрального распределения на 20%, и их дезактивация происходит практически в 2 раза быстрее. В случае расположения полимерной цепи в цилиндрической поре приповерхностное её распределение имеет максимум интенсивности ЗФ также превосходящий центральное распределение примерно на 30%, в то время как изменения времени жизни практически не заметно.

В четвёртой главе исследованы процессы переноса энергии и кросс-аннигиляции на поверхности наночастиц.

В том числе рассчитана кинетика квазистатического тушения люминесценции доноров, закреплённых на поверхности наночастицы сферической или цилиндрической формы, акцепторами, совершающими стохастические колебания вместе со звеньями полимерной цепи.

Расчёт кинетики квазистатического тушения донорной люминесценции акцепторами, совершающими стохастические колебания со звеньями полимерной цепи, вблизи наночастицы показал, что в случае протекания реакции безызлучательной передачи энергии по

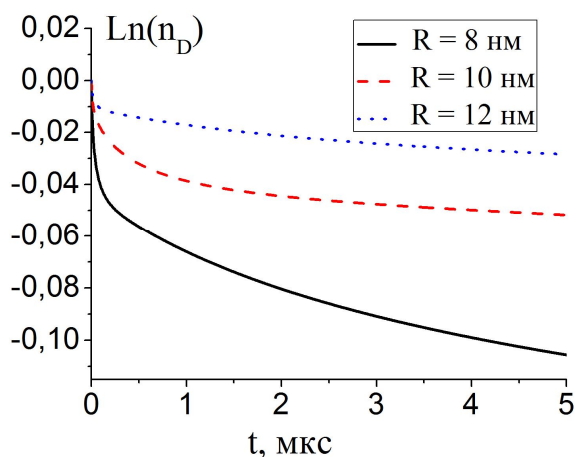


Рис. 5. Кинетика затухания донора, колеблющимися на полимерной цепи молекулами акцептора для переноса энергии по обменному механизму для разных радиусов наночастицы

обменному механизму для разных радиусов наночастицы

безызлучательной передачи энергии по обменному механизму колебания не вносят ощутимого вклада в формирование кинетики. Тогда как для диполь-дипольного механизма, напротив, характерна высокая чувствительность кинетики донорного тушения и к колебаниям и к радиусу наночастицы. Например, как видно из рис.5. уменьшение радиуса наночастицы на 2 нм приводит к двукратному ускорению тушения.

Кинетика квазистатического тушения вблизи цилиндрической наночастицы показала сходные зависимости к колебаниям – слабое изменение в случае обменного механизма и резкое увеличение тушения в случае наличия колебаний при диполь-дипольном механизме

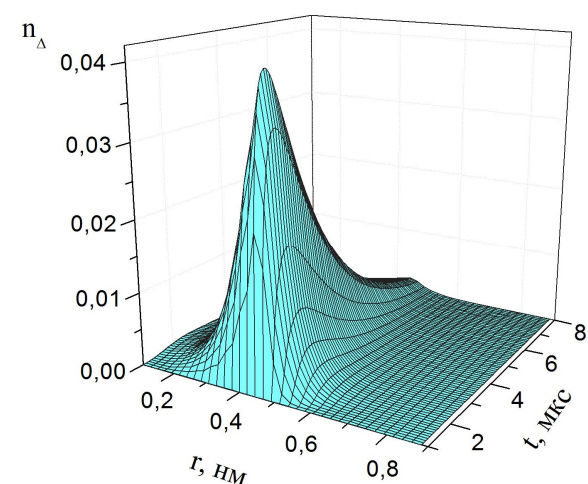


Рис. 6. Пространственно-временное распределение концентрации дельта-кислорода возле фуллерена радиуса $R = 0,4 \text{ нм}$ с полимерной оболочкой, содержащей Т-центры

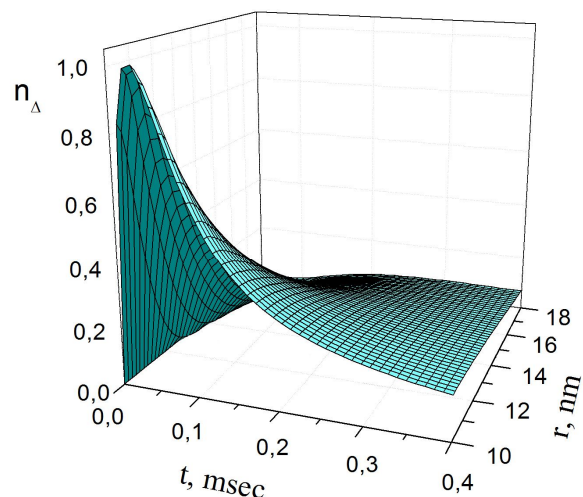


Рис. 7. Пространственно-временное распределение концентрации дельта-кислорода возле сплошной неметаллической частицы радиуса $R = 10 \text{ нм}$ с полимерной оболочкой, содержащей Т-центры.

Кроме того в четвёртой главе проведено исследование процесса кросс-аннигиляции Т-центров, закреплённых на полимерной цепи, со свободно блуждающими молекулами кислорода в окрестности наночастицы сферической или цилиндрической формы в условиях её проницаемости и непроницаемости для молекул кислорода.

Проницаемость и непроницаемость наночастицы для молекул кислорода приводит к формированию разного пространственного профиля распределения возбуждённых молекул кислорода. В случае проницаемой наночастицы (наподобие фуллерена) возникновение возбуждённых молекул кислорода возможно как снаружи наночастицы, так и внутри неё (рис.6.), чего не происходит в случае сплошной (непроницаемой) наночастицы (рис.7.). В результате чего и формирование сигнала ЗФ для этих двух случаев будет различаться. Интенсивность замедленной флуоресценции для проницаемой и непроницаемой сферической наночастицы показывает различную чувствительность к изменениям условий среды – подвижности молекул кислорода, а также к радиусу самой наночастицы.

В случае протекания реакции кросс-аннигиляции вблизи проницаемого наноцилиндра, кинетика ЗФ также оказывается чувствительной к подвижности молекул кислорода. Например, увеличение коэффициента диффузии в 5 раз приводит к трёхкратному сокращению времени жизни ЗФ и увеличению интенсивности максимума примерно на 17%. В то время, как для проницаемой наносферы двукратное снижение коэффициента диффузии приводит к снижению максимума интенсивности в 2 раза и «затяжке» сигнала на 40%.

В пятой главе проведено исследование особенностей формирования кинетики люминесценции донорных центров при тушении молекулами акцептора в присутствии металлических наночастиц.

Влияние металлической наночастицы на безызлучательный перенос энергии зависит от расстояния до наночастицы радиуса R , поэтому для каждого сферического слоя радиуса $r_D \geq R$ будет формироваться своя кинетика дезактивации возбуждённых донорных центров:

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

В этом выражении где $n_0(r_D)$ - начальная концентрация возбуждённых донорных центров, τ_D - время жизни возбуждённого состояния донора, N_A число акцепторов, $r_A \geq R$ - положение акцептора относительно центра наночастицы, θ – угол между направлениями на донор и на акцептор, $f_A(r_A)$ – функция распределения акцепторов вблизи сферической наночастицы. Металлическая наночастица влияет в этом случае на скорость переноса энергии $U(r_D, r_A, \theta)$, которая будет иметь вид:

$$U(r_{DA}, r_A, r_D, \theta) = U_F(r_{DA}, \theta) + \frac{32\pi p_D^2 p_A^2}{\hbar^2 r_{DA}^6} \cos^2 \theta \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \times \\ \times \int \left[|\alpha'(\omega)|^2 \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 - \frac{(1-3f)}{2} \text{Re}[\alpha'(\omega)] \right] G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega$$

Здесь $U_F(r_{DA}, \theta)$ – скорость переноса энергии по диполь-дипольному (Фёрстеровскому) механизму, p с индексом – дипольный момент донора (p_D) и акцептора (p_A), $\alpha'(\omega)$ – удельная динамическая поляризуемость наночастицы, $G_D(\omega)$ – спектр люминесценции донора, $G_A(\omega)$ – спектр поглощения акцептора, нормированные на единицу.

То есть влияние металлической наночастицы на скорость безызлучательной передачи энергии формируется как добавка к обычной Фёрстеровской скорости передачи энергии, зависящая от поляризуемости самой наночастицы, донор-акцепторных расстояний, а также от характеристик ДА-пары.

Общая кинетика дезактивации возбуждённых донорных центров будет определяться тогда усреднением по параметру r_D частных кинетик отдельных сферических слоёв.

В случае распределения донора и акцептора по звеньям полимерной цепи кинетика затухания донорной люминесценции в присутствии акцептора вблизи

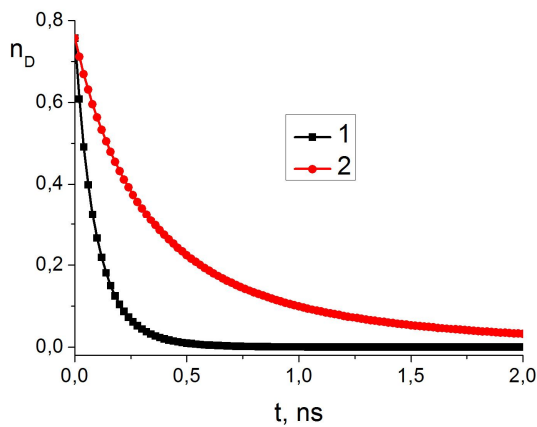


Рис. 8. Кинетика затухания возбуждённого донора в результате FRET в приповерхностном полимерном слое вблизи металлической наночастицы (1) и в её отсутствие (2)

сферической металлической наночастицы имеет вид, показанный на рис. 8. Как видно из рисунка наличие в системе металлической наночастицы сокращает время жизни люминесценции донора в присутствии акцептора почти в два раза.

Послойное формирование кинетики люминесценции доноров приводит к её чувствительности к распределению донорных и акцепторных центров вблизи металлической наночастицы. В данном случае, когда молекулы донора и акцептора закреплены на звеньях полимерной цепи, влиять на донорную кинетику можно путём изменения свойств полимерной макромолекулы. Например, на рис.10. показано изменение кинетики люминесценции донорных центров сростом размера звена полимерной цепи, приводящим к «расплыванию» функции распределения (рис.9.), а, следовательно, и распределения доноров и акцепторов вблизи наночастицы.

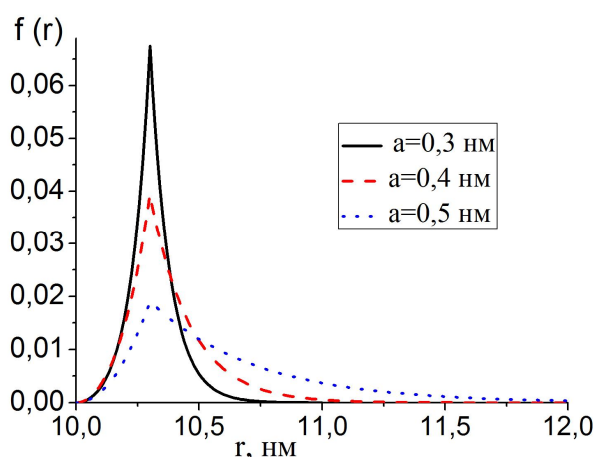


Рис. 9. Функция распределения звеньев полимерной цепи вблизи наносферы радиуса $R=10$ нм для разных значений длины звена полимерной цепи a .

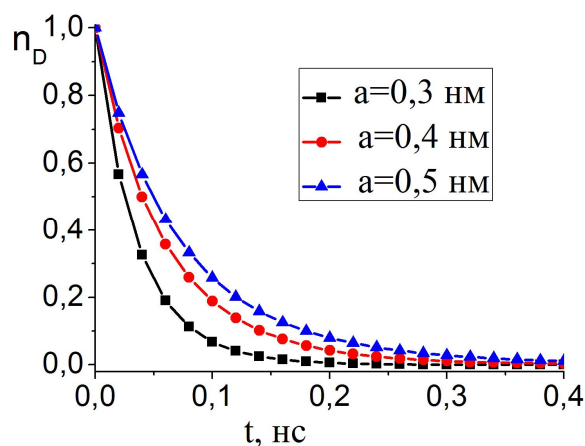


Рис. 10. Временные изменения люминесценции донора, взаимодействующего с акцептором, оба закреплены на полимерной цепи вблизи сферической металлической наночастицы, для разных значений длины звена полимерной цепи a .

Кроме того в пятой главе приведены результаты экспериментального исследования безызлучательного переноса энергии с донора на акцептор в присутствии Ag наночастицы в системе обратных мицелл, схематическое изображение которой показано на рис.11. Вклад металлической наночастицы в безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения наблюдался по спектральным кривым люминесценции. Использовались два типа ДА-пар:

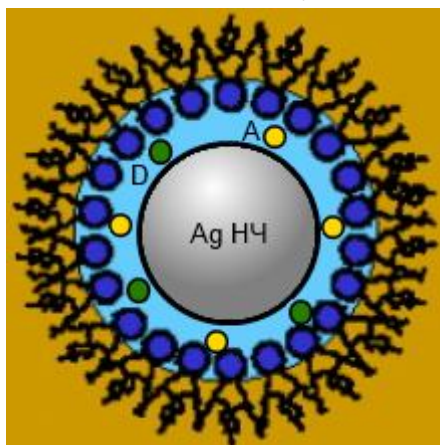


Рис. 11. Схематическое изображение обратной мицеллы, содержащей в одной области металлическую наночастицу и молекулы донора и акцептора

с не флуорогенным в данной среде акцептором,

- с люминесцирующим акцептором.

В первом случае изменение безызлучательного переноса наблюдалось лишь по донорной люминесценции. В то время, как во втором случае было возможно наблюдение спектральных характеристик донора и акцептора совместно, что позволяло произвести разложение на компоненты и проследить за изменениями, возникающими в спектрах люминесценции и донора и акцептора.

Для проведения сравнительного анализа влияния серебряных наночастиц на безызлучательный перенос в системе обратных мицелл спектры люминесценции ДА-пары снимались при постоянной концентрации молекул донора ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и четырех концентрациях молекул акцептора: 1 – $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 – $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 3 – $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 4 – $16 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

В результате для ДА-пары с нелюминесцирующим акцептором – акридиновый оранжевый (АО) в качестве донора, метиленовый голубой (МГ) в каче-

стве акцептора получили зависимость для эффективности максимума люминесценции АО, показанную на рис. 12.

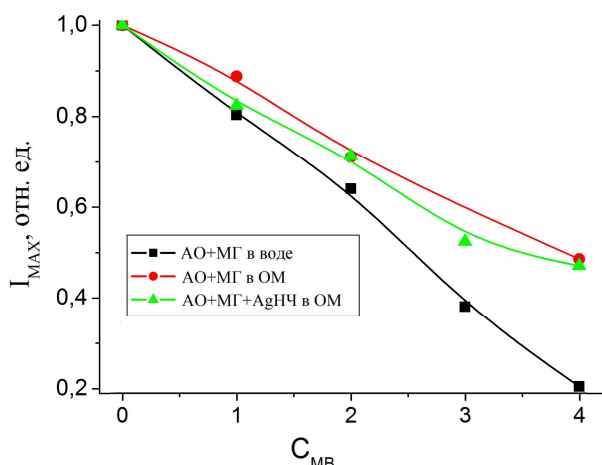


Рис.12. Интенсивность максимумов люминесценции АО в растворе обратных мицелл в присутствии и без серебряных наночастиц для разных концентраций МГ

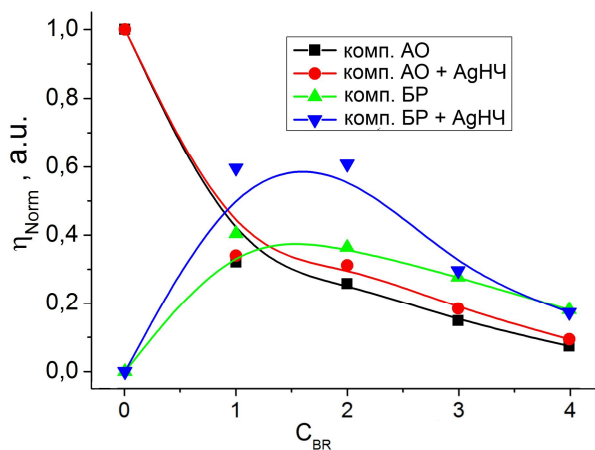


Рис. 13. Квантовый выход люминесценции компонент донор-акцепторной пары АО-БР в растворе OM с наночастицами и без них

Из рис.12. видно, что наличие Ag наночастицы в обратной мицелле с молекулами донора и акцептора приводит к снижению интенсивности максимума донорной люминесценции. Следовательно, эффективность безызлучательного переноса в присутствии наночастицы повышается. Этот экспериментальный факт не только подтверждает наши теоретические расчеты, что металлические наночастицы влияют на донор-акцепторное взаимодействие, но и показывает то же направление влияния в сторону увеличения эффективности в присутствии наночастиц.

В результате разложения на компоненты квантового выхода люминесценции ДА-пары с люминесцирующим акцептором (АО-донор, бенгальский розовый (БР) - акцептор) получают зависимости компонент квантового выхода от концентрации акцептора, показанные на рис. 13. Для донора наблюдается некоторое увеличение квантового выхода в присутствии Ag наночастиц, то есть получается, что в присутствии наночастиц процесс переноса энергии замедляется. С другой стороны квантовый выход акцептора в обратном мицеллярном растворе также увеличивается, то есть по акцепторной компоненте получается, что наночастицы донор-акцепторный перенос усиливают. Из рис. 13., однако, видно, что квантовый выход донорной и акцепторной компонент не даёт в сумме единицу, следовательно, энергия из системы диссипирует. Тогда увеличение квантового выхода и акцепторной и донорной компоненты в присутствии Ag наночастиц может быть связано с уменьшением наночастицами диссипации энергии. Иными словами наличие в системе наночастиц серебра приводит более интенсивному свечению акцептора при меньшем донор-акцепторном переносе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Разработана теоретическая модель квазистатического безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами донора и акцептора при их локализации на полимерной цепи внутри сферической полости при наличии подвижности одного из реагентов. Показана чувствительность данного процесса как к механизму переноса энергии (обменный или диполь-дипольный), так и к особенностям наноструктуры: радиусу нанопоры, конформации полимерной цепи с фотоактивными центрами (в центре или по поверхности полости) и её подвижности.
2. Реализована математическая модель кросс-аннигиляции электронных возбуждений Т-центров, локализованных на поверхности сферической полости, со свободно блуждающими молекулами O_2 . Проведённые экспериментальные исследования подтвердили корректность теоретических расчётов.
3. Произведено описание кинетики ЗФ, сопровождающей кросс-аннигиляцию Т-центров, закреплённых на полимерной цепи, внутри пор сферической и цилиндрической формы со свободно блуждающими в полости молекулами кислорода. Показано, что сигнал ЗФ чувствителен не только к форме пор, их радиусу, но и к расположению макромолекулы с фотоактивными центрами. Максимум интенсивности ЗФ приповерхностно распределённых Т-центров на полимерной цепи превышает максимум центрального распределения на 20% в случае сферической поры и на 30% – в случае цилиндрической. Наиболее чувствительным же к радиусу полости оказался процесс кросс-аннигиляции в сферической полости с центральной конформацией макромолекулы с Т-центрами. В этом случае максимум интенсивности ЗФ снижается более чем в 2 раза с увеличением радиуса полости на 1 нм, а время жизни увеличивается на 40%. В то время как приповерхностное распределение полимерной цепи с Т-центрами приводит к снижению интенсивности ЗФ всего на 30% с увеличением радиуса нанопоры на 2 нм, а сокращение времени жизни не значительно.
4. При обменном механизме безызлучательного переноса энергии квазистатическое тушение доноров, закреплённых на поверхности сферической наночастицы, акцепторами, совершающими стохастические колебания на полимерной цепи вблизи её поверхности, показало слабую чувствительность к колебаниям. При диполь-дипольном же механизме переноса энергии как наличие колебаний акцептора, так и изменение радиуса наночастицы, оказывает сильное влияние на кинетику тушения донорной люминесценции. Причём уменьшение радиуса наночастицы на 2 нм приводит к снижению времени затухания практически в 2 раза.

5. Квазистатическое тушение доноров, закреплённых на поверхности, акцепторами, колеблющимися на полимерной цепи вблизи цилиндрической наночастицы, также показывает слабую чувствительность времязапрещённого сигнала донорной люминесценции к колебаниям при переносе энергии на акцептор по обменному механизму и значительную зависимость – по диполь-дипольному.
6. Построена кинетическая модель процесса кросс-аннигиляции Т-центров, закреплённых на адсорбированной наночастицей полимерной цепи, свободно блуждающими молекулами кислорода для проницаемой и непроницаемой наночастицы сферической или цилиндрической формы. В случае проницаемой сферической наночастицы уменьшение радиуса наночастицы ведёт к снижению максимума интенсивности сигнала ЗФ почти в 2 раза при практически неизменном времени жизни. Двукратное снижение коэффициента диффузии кислорода приводит к снижению максимума интенсивности ЗФ почти в 2 раза и «затяжке» сигнала на 40%. В случае непроницаемой сферической частицы чувствительность к радиусу частицы примерно в 2 раза ниже. Уменьшение же коэффициента диффузии миграции кислорода на порядок приводит к снижению максимума интенсивности свечения на 60% и «затяжке» сигнала ЗФ в 2 раза. Изменение подвижности молекул кислорода в случае проницаемого цилиндра напротив приводит к значительному изменению времени затухания при малом изменении интенсивности сигнала ЗФ. При увеличении коэффициента диффузии в 5 раз наблюдается сокращение времени затухания в 3 раза, а увеличение интенсивности максимума составляет около 17%.
7. Проведено исследование влияния сферических металлических наночастиц на кинетику тушения люминесценции донора в присутствии молекул акцептора при их распределении по полимерной цепи на поверхности наночастицы. Было выявлено, что наличие сферической металлической наночастицы сокращает время жизни доноров в присутствии акцепторов на 75%.
8. Проведены эксперименты по изучению безызлучательного переноса энергии между молекулами донора и акцептора в присутствии серебряных наночастиц при локализации системы внутри обратных мицелл. Получено экспериментальное подтверждение наличия влияния Ag наночастиц на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu., and Chmereva T.M.* Change in the Kinetics of Delayed Annihilation Fluorescence During Rearrangement of Polymer-Chain Structure in a Nanocavity of a Solid Adsorbent // *High energy chemistry*, - 2009, - Vol. 43, - № 7, - P. 592-598.
2. *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. 112-120.
3. *Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Чмерева Т.М., Кручинин Н.Ю., Подрезова Н.С.* Кинетика диффузионно-контролируемых фотореакций в приповерхностном слое фуллерен-тубуленовой наночастицы с адсорбированной полимерной цепью // *Вестник ОГУ*, - 2013, - №9 (158), - С. 97-106.
4. *Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н., Измоденова С.В.* Влияние магнитного поля на аннигиляцию триплетных электронных возбуждений, мигрирующих в сферических нанопорах. Объемные и поверхностные блуждания // *Вестник ОГУ*, - 2009, - №9 (103), - С. 125-132.
5. *Kucherenko M.G., Izmodenova S. V.* Laser induced molecular oxygen photoprocesses in polymeric coils and globules doped by dyes // *Вісник Черкаського університету*, - 2010, - V. 175, - С. 17-22.
6. *Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю.* Кинетика бимолекулярных диффузионно-контролируемых фотореакций в приповерхностном слое наночастиц с адсорбированными макроцепями // *Материалы международной конференции «Фотоника молекулярных наноструктур»*. – Оренбург, ОГУ, 2009. – С. 27–29.
7. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю.* Влияние структуры полимерной цепи в кислородсодержащих нанополостях пористых сред на кинетику аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей // *Материалы международной конференции «Фотоника молекулярных наноструктур»*. – Оренбург, ОГУ, 2009. – С. 24–26.
8. *Измоденова С.В.* Кинетика аннигиляции метастабильных электронных возбуждений в пористых сорбентах со сферическими нанополостями // *Материалы докладов XVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009», Секция «Физика», Подсекция «Молекулярная физика»*. – Москва, МГУ, 2009. - С. 7-8.
9. *Дюсембаев Р.Н., Измоденова С.В., Кучеренко М.Г.* Морфологический фактор в формировании магнитного эффекта триплет-триплетной аннигиляции в нанопористых материалах // *Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Многопрофильный университет как региональный центр образования и науки», Секция 26 «Проблемы фундаментальной и прикладной физики»*. – Оренбург, ОГУ, 2009. - С. 2228–2237.
10. *Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Влияние структурной перестройки полимерной цепи на кинетику фотореакций в нанопоре // *Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Многопрофильный университет как региональный центр образования и науки», Секция 26: «Пробле-*

- мы фундаментальной и прикладной физики». – Оренбург, ОГУ, 2009. - С. 2238-2247.
11. *Измоденова С.В., Кучеренко М.Г.* Кинетика бимолекулярных фотореакций в приповерхностном слое наночастиц с адсорбированными макроцепями // *Материалы 52 научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», Часть IV «Молекулярная и биологическая физика».* – Москва, МФТИ, 2009. - Том 2 - С. 25-28.
 12. *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu.* Delayed fluorescence annihilation kinetics change by reconstruction of polymeric chain structure in solid sorbent cavities and on nanoparticle surfaces // *Book of abstracts international conference «Organic nanophotonics» (ICON-RUSSIA 2009), Symposium «Molecular photonics» dedicated to academician A.N.Terenin, Symposium «Fundamental principles of nanophotonics».* - St. Petersburg, Russia, 2009. - P. 168 (*Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М.* Изменение кинетики аннигиляционной замедленной флуоресценции при перестройке структуры полимерной цепи в нанополости твердого адсорбента // *Сборник трудов Международной конференции «Органическая нанофотоника» (ICON-RUSSIA 2009), Симпозиум «Фундаментальные основы нанофотоники».* - Санкт – Петербург, 2009. - С. 103-113.).
 13. *Измоденова С.В., Кучеренко М.Г.* Реакция электронно-возбужденных молекул в сферических нанопорах в условиях ограниченной подвижности частиц-реагентов // *Материалы 12 Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы».* - Ульяновск, УлГУ, 2010. - С. 147–148.
 14. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю., Подрезова Н.С.* Диффузионная кинетика реакций в макроцепных оболочках фуллереновых и тубуленовых ядер // *Материалы всероссийской научно-практической конференции «Интеграция науки и практики в профессиональном развитии педагога».*– Оренбург, ОГУ, 2010. - С. 1382-1392.
 15. *Izmodenova S.V., Chmereva T.M.* Kinetics of the donor quasi-static quenching by the acceptor molecules fixed on polymeric chain inside spherical nanopore // *Proceedings of V Russian-Japanese Seminar «Molecular and Biophysical Magnetoscience».* - Orenburg, OSU, 2010. - P. 48-50.
 16. *Kucherenko M.G., Chmereva T.M., Izmodenova S.V.* Energy transfer kinetics in molecular nanostructures with fluctuated configuration parameters // *1-st international conference on Reaction Kinetics in Condensed Matter (RKCM'10).* – Moscow, 2010. - P-S7. - P. 130-131.
 17. *Измоденова С.В., Кучеренко М.Г.* Квазистатическое тушение люминесценции подвижных полимерных цепей в сферических нанопорах по обменному и диполь-дипольному механизму // *Материалы всероссийской научно-методической конференции «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры», секция «Вопросы фундаментальной и прикладной физики».* – Оренбург, 2012. - С. 906-912.
 18. *Кучеренко М.Г., Измоденова С.В.* Эффект «кинетической линзы» для процесса FRET вблизи сферической металлической наночастицы с макромолекулярным покрытием // *Материалы всероссийской научно-методической конференции*

- «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры», секция «Вопросы фундаментальной и прикладной физики». - Оренбург, ОГУ, 2012. – С. 943-951.
19. *Измоденова С.В., Кучеренко М.Г.* Квазистатический перенос энергии по обменному и диполь-дипольному типу в сферических нанопорах, заполненных подвижными полимерными цепями // Сборник тезисов докладов всероссийской конференции «Фотоника органических и гибридных наноструктур». – Черногловка, ИПХФ РАН, 2011. – С. 69.
 20. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кручинин Н.Ю., Измоденова С.В.* Диффузионная кинетика фотореакций с участием молекул кислорода в макроцепных оболочечных структурах на поверхности тубуленовых ядер // Сборник тезисов докладов всероссийской конференции «Фотоника органических и гибридных наноструктур». – Черногловка, ИПХФ РАН, 2011. - С. 90.
 21. *Измоденова С.В., Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю.* Кинетика квазистатического переноса энергии электронного возбуждения между подвижными фрагментами белковых цепей // Материалы IV Съезда биофизиков России, Симпозиум I «Физико-химические основы функционирования биополимеров и клеток». - Нижний Новгород, НГУ им. Лобачевского, 2012. - С. 122.
 22. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г., Измоденова С.В.* Адсорбция полипептидов на углеродных нанотрубках // Материалы IV Съезда биофизиков России, Симпозиум I «Физико-химические основы функционирования биополимеров и клеток», Нижний Новгород, НГУ им. Лобачевского, 2012. - С. 161.
 23. *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. – Repino, St. Petersburg, Russia, 2012. - P. 174.
 24. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В., Стругова Д.В.* Кинетика аннигиляции электронных возбуждений и радиальная сегрегация молекул синглетного кислорода в сферических нанопорах с двукратным потенциалом // Материалы всероссийской научно-методической конференции «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры», секция «Вопросы фундаментальной и прикладной физики». - Оренбург, ОГУ, 2013. – С. 1115-1125.
 25. *Измоденова С.В., Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.* Донор-акцепторный перенос энергии электронного возбуждения в водных пулах обратных мицелл с инкапсулированными серебряными наночастицами // Материалы всероссийской научно-методической конференции «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры», секция «Вопросы фундаментальной и прикладной физики». - Оренбург, ОГУ, 2014. – С. 1355-1363.

Подписано в печать 14.04.2014
Формат 60x84^{1/16}. Бумага писчая.
Усл. печ. листов 1,0. Тираж 100. Заказ 289.

РПК «NEFORO»
460052, г. Оренбург, ул Салмышская 34 к.5, офис 202
