

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Оренбургский государственный университет»  
Физический факультет

На правах рукописи

ИЗМОДЕНОВА Светлана Викторовна

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

Специальность: 01.04.05 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н., проф. Кучеренко М.Г.

Оренбург 2014

## Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Современные представления о процессах с участием электронно-возбуждённых молекул в наноструктурах.....	11
1.1. Безызлучательный перенос электронных возбуждений в наноструктурированных средах и его применение.....	12
1.2. Особенности процесса кросс-аннигиляции Т-центров с молекулами кислорода.....	33
1.3. Изменения в протекании безызлучательного переноса энергии в присутствии металлической поверхности.....	37
Глава 2. Спектрально-кинетические методы исследования процессов с участием электронно-возбуждённых молекул в наноструктурах.....	44
2.1. Вещества, используемые для проведения экспериментов, и их люминесцентные характеристики.....	44
2.2. Методика приготовления люминесцентных образцов.....	47
2.3. Измерение спектров поглощения и люминесценции.....	57
2.4. Измерение времяразрешенных сигналов замедленной флуоресценции.....	59
Глава 3. Кинетика тушения и кросс-аннигиляции электронно-возбуждённых центров в нанопористых средах с полостями сферической и цилиндрической формы.....	61
3.1. Квазистатическое тушение возбужденных молекул в сферических нанопорах по обменному и диполь-дипольному механизму в условиях конформационных переходов полимерной цепи с адсорбированными на ней молекулами акцептора.....	61
3.2. Квазистатическое тушение возбужденных молекул в сферических нанопорах по обменному и диполь-дипольному механизму в условиях конформационного движения полимерной цепи с адсорбированными на ней молекулами донора.....	71
3.3. Кросс-аннигиляция электронных возбуждений свободно блуждающих по объёму сферической нанопоры молекул кислорода, с закреплёнными на полимерной цепи или на поверхности нанополости иммобилизованными триплет-возбуждёнными центрами.....	78
3.4. Кросс-аннигиляция электронных возбуждений свободно блуждающих по объёму цилиндрической нанопоры молекул кислорода, с закреплёнными на полимерной цепи внутри	

нанополости иммобилизованными триплет-возбуждёнными центрами.....	95
Глава 4. Кинетика фотореакций в приповерхностном полимерном слое на поверхности неметаллических сферических и цилиндрических наночастиц.....	100
4.1. Квазистатическое тушение распределённых по поверхности сферической наночастицы возбужденных донорных центров, акцепторами, совершающими стохастические колебания на полимерной цепи.....	100
4.2. Кросс-аннигиляция электронных возбуждений свободно блуждающих молекул кислорода с триплет-возбуждёнными центрами, закреплёнными на полимерной цепи, адсорбированной проницаемой для O <sub>2</sub> сферической наночастицей.....	107
4.3. Кросс-аннигиляция электронных возбуждений свободно блуждающих молекул кислорода с триплет-возбуждёнными центрами, закреплёнными на полимерной цепи, адсорбированной проницаемой для O <sub>2</sub> цилиндрической наночастицей.....	114
4.4. Кросс-аннигиляция электронных возбуждений триплет-возбуждённых центров, закреплёнными на адсорбированной непроницаемой сферической наночастицей полимерной цепи, со свободно блуждающими молекулами кислорода.....	118
Глава 5. Процессы с участием фотовозбужденных молекул в структурах, содержащих металлические наночастицы.....	123
5.1. Характеристики проводящей сферической наноантенны-ретранслятора энергии электронного возбуждения.....	123
5.2 Кинетика межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения в клубковой структуре полимерной цепи вблизи металлической наночастицы. Эффект «кинетической линзы».....	128
5.3 Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения в обратных мицеллах с инкапсулированными металлическими наночастицами.....	136
Основные результаты и выводы.....	160
Список литературы.....	164

## Введение

### Актуальность исследований

В настоящее время из-за интенсивного развития нанотехнологий всё большую актуальность приобретает исследование различных наноструктур, их свойств, размеров наноконструкций, а также процессов, происходящих на наномасштабах. Создание устройств нанопотоники 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 фотопроцессов, 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, проницаемых для молекул кислорода.
4. Показать каким образом формируется кинетический режим межмолекулярного переноса энергии в результате локального плазмон-инициированного 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, солюбилизированными 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 различном 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 безызлучательного 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).

## **Глава 1. Современные представления о процессах с участием электронно-возбуждённых молекул в наноструктурах**

Из-за интенсивного развития нанотехнологий в настоящее время возникает необходимость в развитии исследовательских методов в нанометровом диапазоне расстояний. Поскольку минимальные расстояния, которые позволяет разрешать оптическое увеличение, составляют порядка длины волны (~200 нм) из-за ограничения критерием Рэля. В то время как для исследования наноструктур необходимо разрешение порядка нескольких единиц или десятков нанометров. Флуоресцентный метод является одним из наиболее эффективных и интенсивно развивающихся в последние десятилетия методов наблюдения наноструктур. Он позволяет не только судить о размерах нанообъектов, но и проводить наблюдение за происходящими на наномасштабах процессами без нарушения их протекания.

Одним из наиболее распространённых исследовательских инструментов в наномасштабах становится бимолекулярный зонд, представляющий собой пару взаимодействующих молекул фотоактивных центров – донора и акцептора (ДА-пару). Он применяется как для непосредственного исследования наноструктуры, так и для совершенствования имеющихся приборов нанофотоники. Правильно подобранный бимолекулярный зонд позволяет оценивать нанометровые расстояния в наноструктурированной среде, но больше подходит для обнаружения не абсолютных расстояний, а изменений состояния наносистемы. То есть с помощью зонда можно наблюдать за происходящими в наноструктурах процессами без дополнительных вмешательств, дистанционно, на нужной протяжённости объекта и в реальном времени.

В зависимости от поставленных задач для исследования наноструктур можно применить следующие процессы:

- перенос энергии электронного возбуждения от донорной молекулы к акцепторной по индуктивно-резонансному (диполь-дипольному) механизму. Используется при характерных минимальных расстояниях наблюдения составляющих величину порядка 20-60 Å;

- перенос энергии электронного возбуждения от донорной молекулы к акцепторной по обменно-резонансному механизму. Можно применять для проведения наблюдений на меньших расстояниях, составляющих величину порядка 7-10 Å;

- кросс-аннигиляция электронных возбуждений между молекулами триплетных центров (Т-центров) и молекулами кислорода окружающей среды, получившими возбуждение от первого контакта с Т-центрами. В связи с наличием свободной диффузии кислорода данный процесс является очень чувствительным к форме и размеру нанобъектов. Кроме того процесс кросс-аннигиляции может быть использован для мониторинга концентрации молекул кислорода.

Для создания устройств нанофотоники также важным является управление процессами, протекающими в наноструктурах. Одним из методов управления фотопроцессами является внесение металлической наночастицы.

### **1.1. Безызлучательный перенос электронных возбуждений в наноструктурированных средах и его применение**

Процесс безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между донором и акцептором очень чувствителен к изменению геометрической конфигурации фотоактивных центров друг относительно друга и к свойствам окружающей среды. Поэтому люминесцентный сигнал донора или донора и акцептора (если акцептор люминесцентный в данной среде) может использоваться в качестве источника информации о наноструктуре и процессах в ней протекающих, например, изменение конформации белка.

Существует два механизма протекания безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения на расстояниях порядка 20-60 Å – индуктивно-резонансный и 7-10 Å – обменный.

*Индуктивно-резонансный механизм переноса энергии.*

Принципы протекания процессов переноса энергии электронного возбуждения по индуктивно-резонансному механизму между молекулами впервые были описаны ещё в 1948 году Т. Фёрстером [1]. Им же были указаны и характерные расстояния этого взаимодействия [1, 2]. Поэтому в англоязычной литературе перенос энергии по диполь-дипольному механизму чаще всего называют именно Фёрстеровым резонансным переносом энергии (Förster resonance energy transfer) и обозначают аббревиатурой FRET. Таким образом, индуктивно-резонансный перенос энергии известен уже более полувека, тем не менее, в настоящее время он переживает второе рождение. Основанные на FRET исследования наноструктур имеют ряд значительных преимуществ, так как позволяют проводить наблюдения молекулярных взаимодействий, а также конформационных измерений полимерных молекул, в том числе и различных белков. Кроме того, FRET обладает и другими ценными характеристиками:

- повышенная чувствительность;
- рабочий диапазон расстояний, на которых происходят большинство биомолекулярных процессов;
- возможность наблюдения изменений в режиме реального времени;
- не токсичность большинства используемых для FRET зондов, то есть возможность проводить исследования не только в пробирке (in vitro), но и непосредственно в естественных условиях (in vivo) – в живой клетке без оказания ощутимого на неё влияния;
- относительная простота эксперимента и возможность применять в разбавленных растворах.

Теория Фёрстера была создана в предположении, что колебательные дипольные моменты молекул идентичны и энергия взаимодействия мала по

сравнению с энергией дипольных переходов. Основа механизма индуктивно-резонансного переноса энергии состоит в возможности рассмотрения возбуждённых молекул как молекул-диполей, частотой колебаний в которых – это частота перехода молекулы из возбуждённого состояния в основное и обратно. Тогда FRET представляется как безызлучательный процесс передачи энергии от молекулы донора через диполь-дипольное взаимодействие молекуле акцептора, находящейся на некотором расстоянии от молекулы донора, но не больше критического расстояния взаимодействия. Другими словами, энергия возбуждающего излучения, поглощённая донором, может быть безызлучательно, то есть без испускания фотона, передана молекуле акцептора, если последний находится на достаточном расстоянии, составляющим, как правило, около 20-60 Å. Пример отсутствия и наличия переноса схематически показан на рис.1.1.

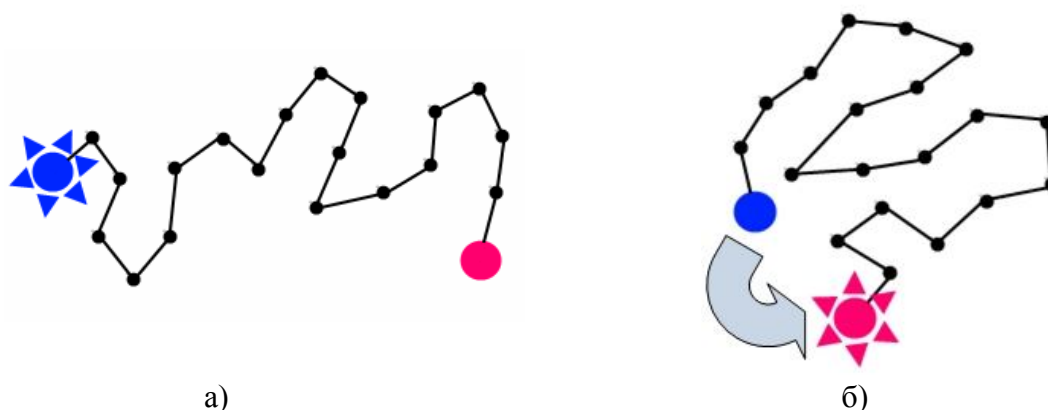


Рис. 1.1. Схематическое изображение процесса FRET в случае, когда а) нет переноса, б) есть перенос

Полученная от донора энергия далее может быть высвечена акцептором, если он флуоресцентный, или диссипировать в окружающее пространство. В результате этого в присутствии акцептора интенсивность излучения донора снижается, и уменьшаются время жизни его возбуждённого состояния, а интенсивность излучения акцептора, напротив, в присутствии донора появляется и увеличивается с ростом концентрации акцептора.

Скорость данного процесса переноса, по Фёрстеру [1, 2], обратно пропорционально зависит от шестой степени расстояния  $R$  между молекулами:

$$n_{S^* \rightarrow A^*} = \frac{1}{\tau_S} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6,$$

где  $\tau_S$  - время жизни возбуждённого состояния донора,  $R_0$  – характерное расстояние (радиус Фёрстера) – расстояние, на котором квантовый выход флуоресценции донора уменьшается вдвое (рис. 1.2.).

Эффективность FRET –  $E_{FRET}$  также определяется как зависимость от шестой степени расстояния

$$E_{FRET} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6},$$

как показано на рис. 1.2. и экспериментально определяется либо по интенсивности флуоресценции ( $I_D$ ,  $I_{DA}$  – интенсивности люминесценции донора и донора в присутствии акцептора соответственно), либо по времени жизни ( $\tau_D$ ,  $\tau_{DA}$  – время жизни люминесценции донора и донора в присутствии акцептора соответственно):

$$E_{FRET} = 1 - \left( \frac{I_{DA}}{I_D} \right), \quad E_{FRET} = 1 - \left( \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \right)$$

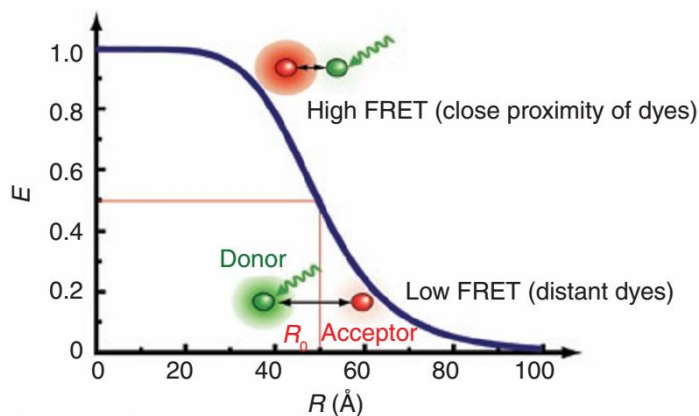


Рис. 1.2. Эффективность FRET как функция расстояния между донором и акцептором  $R$  [3]. Выделенный прямоугольник представляет собой чувствительную область FRET пары

Высокая чувствительность эффективности FRET к расстоянию между донором и акцептором открывает широкие перспективы практического применения, о которых упоминалось уже в 1967 году L. Stryer и R.P. Naugland [4]. В этой работе также впервые показали возможность практического применения теории Фёрстера как спектроскопического метода исследования. Сильное влияние на эффективность FRET оказывает не только расстояние между реагентами, но и спектральный интеграл перекрытия  $J(\lambda)$  спектра излучения донора и спектра поглощения акцептора, его графическое изображение показано на рис.2.3. Основу индуктивно-резонансного переноса энергии составляет диполь-дипольное взаимодействие, поэтому важной оказывается и взаимная ориентация дипольных моментов донора, акцептора и посредников передачи при их наличии.

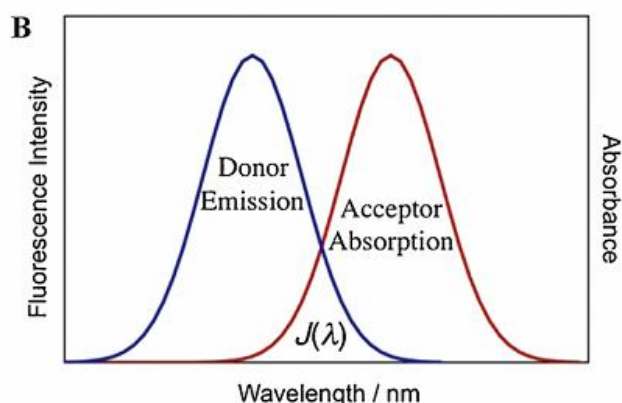


Рис.1.3. Графическое представление спектрального перекрытия,  $J(\lambda)$ , между спектром флуоресценции донора (слева) и спектром поглощения акцептора (справа) [5]

О необходимости учёта структуры среды в случае размеров системы соизмеримых с размерами молекулы было написано в 1998 году Р.Ф. Хайрутдиновым и Н.А. Рубцовой [6]. В своей работе авторы описали



кинетику переноса энергии на поверхности дискообразных наночастиц и провели её сравнение с экспериментально измеренной кинетикой в случае триплет-триплетной аннигиляции, получив хорошее согласие теоретических кривых с экспериментальными.

Исследование процесса безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения изучается также в различных наноструктурированных средах, в том числе внутри мицелл и липосом [7-9], в среде обратных мицелл [10, 11], в пористом стекле [12]. Теоретическое описание безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в мицеллярной среде произведено на примере триплет-триплетной аннигиляции в работе [13], где указано на необходимость учёта дистанционной зависимости скорости аннигиляции при расчёте кинетики реакции. Важность учёта наноструктуры при расчёте безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения также была доказана в работах [14, 15]. Где показаны изменения кинетики люминесценции компонент переноса в случае вариации параметров наносистемы. Например, зависимость интенсивности замедленной флуоресценции в полидисперсной пористой наноструктуре от структурных параметров (среднего размера пор и величины дисперсии распределения радиусов пор) [15].

Также проведены экспериментальные исследования влияния различных белков на безызлучательный перенос энергии, например, макромолекулы ДНК [16, 17], альбумина сыворотки человека [18].

Конформационные изменения, приводящие к изменению характеристик безызлучательного переноса энергии не только экспериментально регистрировались, но и были теоретически описаны, например, в работе [19] произведено описание изменений кинетики переноса энергии между молекулами зонда, сорбированными на стохастически колеблющейся в жидкости полимерной цепи.

*Обменно-резонансный перенос энергии.*

Теория Фёрстера хорошо описывает перенос энергии электронных возбуждений на расстояниях порядка фёрстеровского радиуса, то есть 20-60 Å. Но в некоторых случаях, в том числе при необходимости исследовать меньшие расстояния начинает давать расхождения с экспериментом. В этом случае для описания процессов передачи энергии между фотоактивными центрами необходимо использование другой теории. Существуют различные способы выхода за теорию Фёрстера, но одним из наиболее эффективных оказалась теория переноса энергии электронного возбуждения по обменному механизму. Она была предложена ещё в 1953 году Д. Декстером [20], именно как расширение резонансной теории Фёрстера. Существенное отличие теории Декстера состоит в том, что перенос энергии электронного возбуждения в этом случае происходит не из-за диполь-дипольного взаимодействия донор-акцепторной пары (ДА-пары) (по индуктивно-резонансному механизму), а из-за перекрытия их электронных оболочек (по обменно-резонансному механизму). В дальнейшем было показано, что в случае близко расположенных хромофоров теория Фёрстера даёт ошибочные данные для скорости передачи энергии электронного возбуждения, иногда на два порядка превышающие наблюдаемую [21-24].

*Методы регистрации сигналов бинарного зонда и последующий их анализ*

Для анализа происходящих в исследуемом образце фотопроцессов необходимо регистрировать какие-либо выходные характеристики этого процесса, такие как, анизотропия, время жизни, интенсивность люминесценции донора (акцептора).

Для переноса энергии электронного возбуждения независимо от механизма переноса характерным является снижение интенсивности свечения и сокращение времени жизни донора при одновременном увеличении интенсивности акцептора, если акцептор флуоресцентный. Таким образом, измерение каждого события может предоставить прямые

доказательства передачи энергии, которая, в свою очередь, свидетельствует о пространственных отношениях флуорофоров. Эффективность передачи энергии определяется как доля энергии возбуждения, которое передается от донора к акцептору [25, 26].

Наиболее прямой метод, используемый для измерений переноса энергии, является регистрация изменений люминесцентных характеристик донора (спектра или времени жизни) в присутствии и в отсутствии акцептора. Чаще всего используется измерение не интенсивности люминесценции донора, а именно время жизни возбуждённого состояния. Такой метод считается одним из наиболее точных для определения эффективности донор-акцепторного переноса, поскольку позволяет избежать искажений, вносимых фоновой люминесценцией и концентрационными различиями [27-30]. Особенно ценными данные свойства оказываются в случае применения микроскопии для исследований живых клеток, потому что проконтролировать концентрацию флуорофора в клетке практически не возможно [31, 32].

В случае интенсивной и спектрально близко расположенной люминесценции донора и акцептора, когда затруднительно разделение их спектров, удобно использование спектральной информация пары. С помощью спектральных изображений производится одновременная фиксация спектральных характеристик излучений донора и акцептора [33], из которой можно выделить не только информацию об эффективности переноса, но и другие параметры, как, например, концентрация доноров и акцепторов в исследуемом образце. Чаще же в таком случае используется одновременно измерение и спектральных и временных люминесцентных характеристик ДА-пары, несущее в себе большую информативность [34].

Возбуждение акцептора происходит не путём поглощения фотона возбуждающего излучения, а посредством диполь-дипольных взаимодействий между донором и акцептором. Соответственно флуоресценция акцептора зависит не от характеристик возбуждающего

излучения, а от люминесцентных характеристик донора. Исследования систем с помощью регистрации времени жизни флуоресценции акцептора становятся всё более популярными [31, 32, 35-39].

Измерение интенсивности люминесценции акцептора не просто даёт информацию о наличии переноса или его отсутствии, но и позволяет вычислить эффективность донор-акцепторного переноса. Для этого необходим запрет прямого возбуждения акцептора, либо его учёт при анализе люминесцентных сигналов. Тем не менее применение метода измерения интенсивности люминесценции акцептора активно применяется, например, при измерении характеристик FRET в одно-молекулярных исследованиях [40], в исследованиях жидкостей в кювете [41], в флуоресцентной микроскопии [31, 32].

Оценка эффективности переноса энергии осуществляется также по изменению анизотропии люминесценции донор-акцепторной пары по отношению к излучению чистого донора [42]. Также по остаточной анизотропии можно оценить структурные параметры среды [43].

Ещё одним методом для определения характеристик ДА-переноса является метод фотообесцвечивания акцептора [44, 45]. Техническое преимущество этого метода – отсутствие необходимости в калибровке, которая обязательна при регистрации прочих параметров.

Правильный подбор метода измерения характеристик процессов с участием электрон-возбуждённых молекул одно из необходимых условий для проведения успешных измерений. Однако, немаловажным фактором для экспериментальных исследований является правильный подбор Д-А-пары, который должен осуществляться непосредственно для конкретного эксперимента, учитывая все его особенности. Обязательным условием является наличие хорошего спектрального перекрытия спектра поглощения акцептора со спектром излучения донора (рис. 1.3.), а также отсутствие (или наличие минимального) поглощения акцептора на длине волны возбуждения донора именно в исследуемой среде (смена среды может значительно влиять

на спектры молекул). Необходимость регистрации спектра люминесценции донора накладывает ограничения на выбор акцептора, в частности его спектр люминесценции. В этом случае акцептор должен быть не флуоресцирующим, либо его спектр излучения максимально «разведён» со спектром люминесценции донора, чтобы не было помех при регистрации характеристик донора. Кроме того, в зависимости от поставленной исследовательской задачи может возникать необходимость, чтобы молекулы донора и акцептора располагались в определённом месте структурированной среды, например, внутри поры, вблизи наночастицы, в определённой области внутри клетки или связывались определённым образом с выделенными белками. Для биологических применений чаще всего используют амин-реактивные красители. Очень распространены они для приготовления различных конъюгатов для иммунохимии, гистохимии, отслеживания гибридизации по флуоресценции (fluorescence in situ hybridization - FISH) и других биологических приложений. Их популярность для биологических исследований, в том числе и в живых клетках, обусловлена лёгкостью введения в большом количестве аминогрупп в клетки, и их закреплению на определённых клеточных структурах внутри [46-48]. Также для биологических применений, в основном для исследования структуры и функции белков, используют красители, содержащие тиоловую группу [49, 50]. Одними из необходимых требований, предъявляемых к флуорофорам для биологических применений, являются высокий квантовый выход люминесценции и инертность к участию в естественной биологической активности.

Кроме указанных хромофоров для биоисследований часто применяются также флуоресцентные белки: GFP (green fluorescent protein) [51], CFP (cyan fluorescent protein) [52, 53], YFP (yellow fluorescent protein) [52, 53], RFP (red fluorescent protein) [54]. Такие белки по своей природе в биологических средах хорошо себя проявляют, не токсичностью и свойствами закрепления [55-57]. Но, в то же время, белки такого рода обладают и значительными

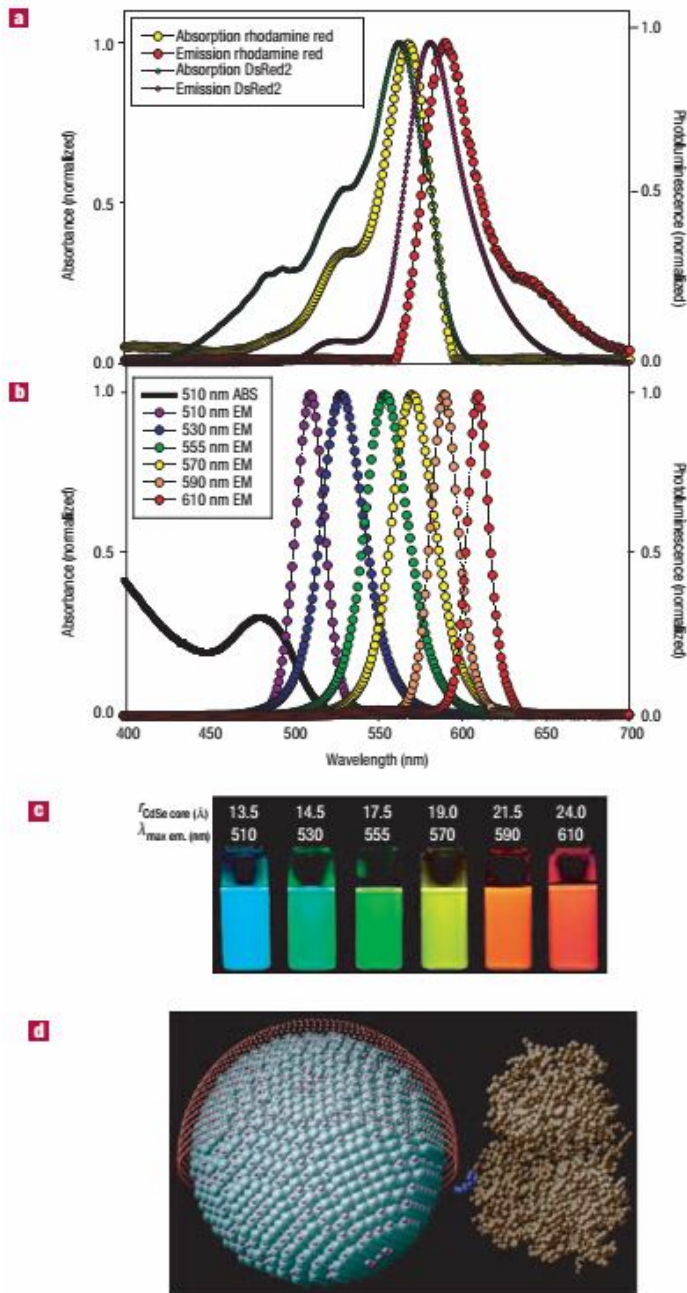


Рис. 1.4. Спектры поглощения и люминесценции а) родамина красного и DsRed2, б) шести различных КТ, в) фотография, отображающая перестроение люминесцентных свойств с изменением размеров КТ, возбуждение проводилось на длине волны 365 нм д) сравнение размеров КТ с макромолекулой MBP (maltose binding proteins – связывающий мальтозу белок) [59]

яркость, светостойкость и коэффициент поглощения, а также удобный для возбуждения спектр поглощения и узкий спектр люминесценции [59, 60]. Сравнение спектров люминесценции и поглощения обычных

минусами из-за своих протяжённых размеров, которые являются сравнимыми с исследуемыми с их помощью расстояниями, что может значительно исказить получаемые результаты. Также маркировка такого рода белками может привести к некорректным результатам и за счёт гомодимеризации [42].

Кроме красителей, углеводов и белков, описанных выше для флуоресцентных исследований в наше время активно используются нанокристаллы или квантовые точки (КТ) [3, 58]. Большинство используемых КТ представляют из себя ядро из CdSe (селенида кадмия) покрытое слоем ZnS (сульфида цинка). КТ обладают очень ценными для донор-акцепторного переноса свойствами, такими как высокий квантовый выход,

люминесцентных красителей со спектрами КТ различных размеров показаны на рис. 1.4. а) и б).

Не смотря на относительно большие размеры  $\sim 60 \text{ \AA}$  (рис. 1.4. d)) КТ активно используются как доноры в FRET [61-63]. Их популярность в данном качестве обусловлена их широкими спектрами поглощения, что позволяет подобрать длину волны возбуждения таким образом, чтобы свести к минимуму прямое возбуждение акцептора. Также узкий спектр излучения, плавно изменяющийся с размером и составом композита [59], позволяет подобрать КТ (наглядное изменение люминесценции растворов с изменением размеров КТ показано на рис. 1.4. с)), максимально оптимизируя интеграл перекрытия. Кроме того, большую площадь поверхности КТ можно использовать для оптимизации эффективности переноса, размещая вблизи одного донора (КТ) несколько акцепторов.

Как в случае обычных органических красителей, так и в случае КТ в зависимости от расстояний и условий протекания перенос энергии с донора на акцептор может происходить по диполь-дипольному и обменному механизму, которые могут быть конкурирующими. Например, в работе [64] показано, что между КТ CdTe и дигидрохлоридом мезо-тетрапорфирина перенос энергии происходит преимущественно по обменному механизму, так как экспериментальная кинетика затухания люминесценции КТ-донора в присутствии акцептора хорошо согласуется с выражением, выведенным в теории Декстера.

Но на этом популярность КТ не ограничивается, не смотря на широкую полосу поглощения их эффективно используют и в качестве акцепторов энергии [65-67]. Возможность выбора донора, правда, в этом случае ограничивается некоторыми специальными классами: лантаноиды [68], химические люминофоры [69] и биолюминесцентные белки [70]. Основным преимуществом в данном случае является широкий спектр поглощения КТ, благодаря чему получается большой интеграл перекрытия. Кроме того, увеличению вероятности переноса

энергии способствуют и большие размеры КТ, позволяющие расположить

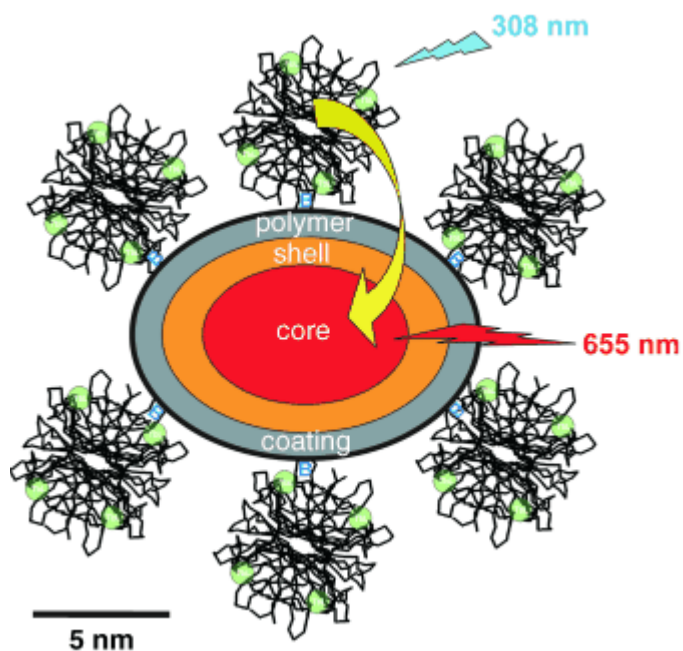


Рис. 1.5. Схематическое изображение люминесцентного комплекса, состоящего из квантовой точки - акцептора и лантаноидов (Tb) – донора [75]

вблизи несколько доноров.

Большое время жизни возбуждённого состояния сделали ионы лантанидов особенно привлекательными для времяразрешенных флуоресцентных видов анализа, особенно в паре с аллофиикоцианин (APC) [71-74], и, как уже описано выше, в качестве доноров энергии для КТ [68].

Первые работы по объединению люминесцентных

комплексов лантанидов с КТ были опубликованы Хильдебрандтом с сотрудниками [75, 76]. За счёт составления такого люминесцентного комплекса, приведённого на рис. 1.5., авторы получили эффективную передачу энергии от Tb комплексов на КТ с чрезвычайно большим радиусом Ферстера – 81 Å. Большое время жизни люминесценции Tb донора и высокий уровень поглощения квантовых точек делает эту пару мощным инструментом для проведения анализа биологических и биохимических взаимодействий.

В традиционных конфигурациях FRET пар органических красителей с КТ, последние представляют собой акцепторы низкого качества. Из-за своей широкой полосы поглощения КТ почти всегда возбуждаются иницирующим излучением вместе с донором. К тому же, КТ имеют время жизни возбуждённого состояния значительно большее, чем органические красители (более 10 нс, против менее 5 нс для большинства красителей). В результате этого, большая часть возбуждённых молекул красителей успевает вернуться в основное состояние, в то время, как КТ ещё остаются в



возбуждённом [77]. Лантаноиды же, напротив, обладая значительно большим временем жизни (340-680 нс комплекс  $\text{Eu}^{3+}$  и 1,48 мс –  $\text{Tb}^{3+}$ ), приводят к тому, что КТ за это время успевают дезактивироваться в основное состояние и могут выступать в качестве акцептора [76].

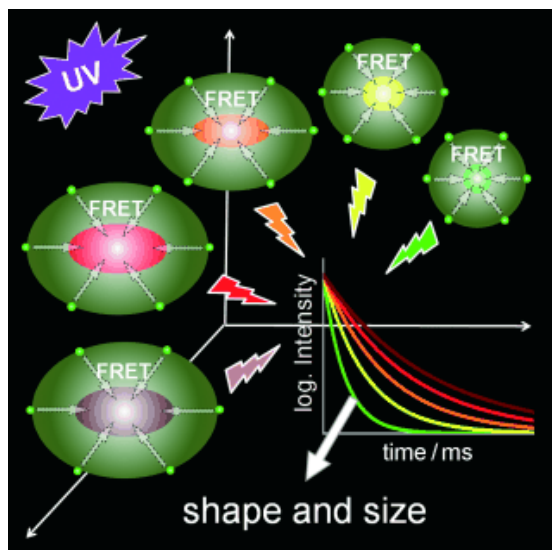


Рис.1.6. Зависимость времяразрешённого сигнала люминесценции от формы и размера КТ [78]

Использование КТ в качестве акцепторов для лантаноидов-доноров позволяет работать с очень большим радиусом Ферстера ( $R_F \approx 7-11$  нм) из-за больших молярных коэффициентов поглощения и широких спектров поглощения КТ [75, 76, 78-80]. Кроме того в работах [78-80] была отмечена возможность по люминесценции комплекса определять не только расстояния (подобно прочим донор-акцепторным парам), но также размер

и форму самих КТ. Этот анализ проводится на основе времяразрешённых сигналов люминесценции, примером может служить рис. 1.6.

В то время как диапазон передачи энергии между донором и акцептором эффективно ограничивается  $1,5 R_0$ , чистое расстояние, на котором происходит передача энергии может быть увеличено за счёт использования нескольких последовательных шагов передачи энергии. Такие системы с каскадом передачи энергии называют FRET-трансляторами из-за выполнения, по крайней мере, одним красителем функции и донора и акцептора, то есть «точки-ретранслятора». Впервые о FRET-трансляторах было упомянуто в работе [81] об использовании КТ и FRET для биодатчиков. FRET-ретрансляция была использована для увеличения эффективности передачи энергии между КТ-донором и  $\text{Cu}^{2+}$ , из-за расположения которого передача энергии от КТ без промежуточно расположенного  $\text{Cu}^{2+}$ -ретранслятора не происходила вовсе, что показано на рис. 1.7.

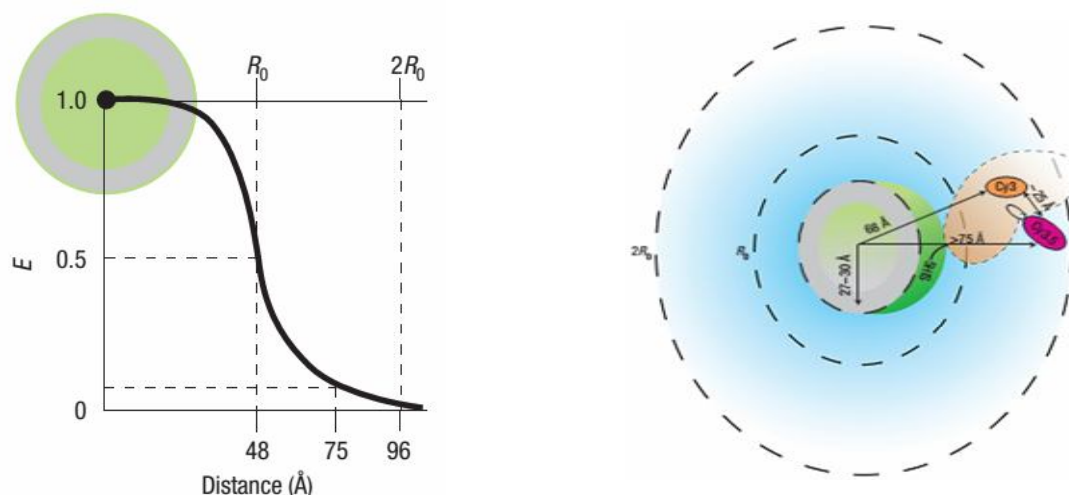


Рис. 1.7. Схематическое изображение критического радиуса переноса энергии по механизму Фёрстера с фёрстеровским радиусом  $R_0 = 48 \text{ \AA}$  [81]

Такие FRET-трансляторы позволяют не только увеличивать расстояния передачи энергии, но и могут давать дополнительную информацию о конформационных состояниях, например ДНК [82, 83].

Кроме описанных линейных FRET трансляторов, позволяющих увеличить расстояние между конечными донором и акцептором, существует ещё один вид – концентрические FRET трансляторы. Обычно они представляют собой наличие нескольких флуорофоров вокруг центральной КТ [84-86]. Такой тип флуоресцентных комплексов в сочетании с «долго живущими» лантаноидами позволяет наблюдать передачу энергии во временно закрытой системе. Преимущества такого подхода состоят в следующем: устранение фоновой флуоресценции, мультиплексирование биодатчиков на основе спектральноразрешённого FRET без использования КТ нескольких цветов. В работе [86] была показана возможность использования концентрического FRET-транслятора для определения межфазного распределения пептидов в сборке с КТ.

### *Применение*

Высокая чувствительность переноса энергии электронного возбуждения к расстояниям и изменениям свойств среды позволяет широко использовать их в качестве «наноизмерителей», позволяющих измерять

расстояния и проводить мониторинг структурных и конформационных изменений на наномасштабах. Определение параметров исследуемых образцов, как было описано выше, может осуществляться путём измерения спектральных или временных характеристик системы. После разработки теории Фёрстером [1, 2], первоначально задуманную для понимания эффективности фотосинтеза, были проведены пробные экспериментальные работы [4, 87], показавшие справедливость теории и возможность её применения для исследования биологических наноструктур в живой клетке. FRET идеальный метод для определения молекулярного расстояния или обнаружения присутствуют ли молекулярные комплексы, эта техника все чаще занимает центральное место в биомедицинских науках [88, 89]. На этой основе появилось множество работ по применению FRET в биологии [90-97]. Использование FRET для определения конформации белков и взаимодействий в живых клетках достаточно распространено в различных живых организмах начиная от дрожжей [98], до животных [99, 100] и растений [101].

Чаще всего для измерений с помощью FRET дополнительно пользуются методами микроскопии. В частности в биологических исследованиях очень популярно использование микроскопии визуализации времени жизни, в англоязычной литературе – fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM) [26, 102-104]. Этот метод представляет собой измерение среднего времени жизни флуоресценции хромофора в каждой пространственно-разрешимой точке изображения микроскопа. Преимущество измерения FLIM-FRET состоит в том, что время жизни флуоресценции напрямую зависит от протекания реакции безызлучательной передачи энергии от донора к акцептору, но не зависит от длины светового пути и концентрации фотоактивных центров, что особенно ценно в биологии, так как контролировать количество молекул хромофора в клетке достаточно сложно. К тому же FLIM достаточно быстрая, чтобы сделать возможным измерения процессов, происходящих в живых клетках.

Эти свойства FRET FLIM были использованы для определения различных параметров, таких как pH [105], концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  [106], ассоциация молекул [107], непосредственно в живых клетках. Кроме того, с его помощью можно наблюдать за распределением определённых белков и рецепторов в клетке, а также за их участием в реакциях [108]. Кроме того, в последнее время FRET FLIM используют и для клинических исследований, таких как раннее выявление рака или других заболеваний и патологий, в частности молочной железы [109, 110], желудочно-кишечного тракта [111], рака кожи [112, 113].

Измерение времени жизни люминесценции очень удобный метод для исследований, но не менее распространён и метод определения параметров наносистемы по оценке эффективности безызлучательного переноса энергии по интенсивности люминесцентных сигналов донора и акцептора. Например, для определения взаимодействий [114], размещений белка в клетке [115] или взаимодействия белков [116].

Также для исследований используется флуоресцентная микроскопия спектрального изображения, который использует спектральный подход к количественной оценке изменений в акцепторной интенсивности на длинах волн возбуждения донора. Применяют также для определения внутриклеточной локализации белков и рецепторов [117], взаимодействия белков [118], кроме того для зондирования происходящих в клеточных системах или мембранах процессов [119].

Кроме того процесс FRET используется непосредственно для увеличения разрешения сканирующего ближнепольного микроскопа, что впервые было предложено в работе [120]. В отличие от классического сканирующего микроскопа в случае использования FRET технологии пространственное разрешение микроскопа определяется не диаметром отверстия острия иглы, а радиусом Фёрстера, составляющим порядка 1-5 нм. Такого рода микроскопия даёт изображение с большим разрешением [121, 122].

Ещё одним вариантом применения FRET является использование его в качестве датчика, сигнализирующего о наличии какого-либо процесса. Например, в работе [123] по сигналу FRET определили открытие «коробки», состоящей из самоорганизующихся ДНК.

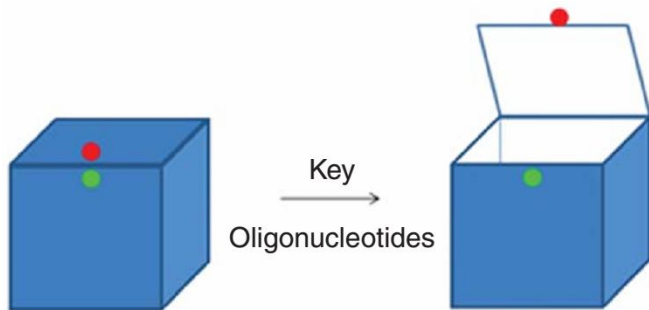


Рис. 1.8. FRET мониторинг «наноразмерной коробки» с регулируемой крышкой, состоящей из самоорганизующихся ДНК [123].

нужных местах: на «коробке» и «крышке», как показано на рис.

1.8. При добавлении определённых олигонуклеотидов, являющихся «ключом» к данной «коробке», происходило её открытие. При этом происходило снижение FRET

из-за увеличения расстояния между донором и акцептором, что позволило

авторам изучить кинетику открывания.

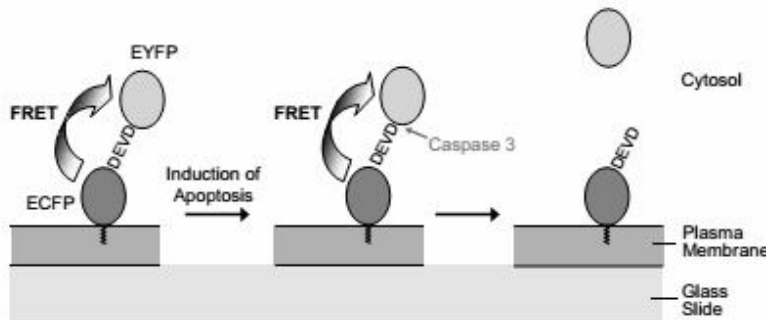


Fig. 1 Membrane-associated test system for apoptosis based on FRET and its interruption.

Рис. 1.9. Мембран-ассоциированная тест система для апоптоза, основанная на наличии FRET и его прерывании

Или использование FRET в качестве датчика протекания процесса апоптоза [124], принцип работы показан на рис. 1.9.

Кроме того, FRET предлагается использовать не только для исследования клеточных структур и улучшения характеристик микроскопа. Его применение возможно и для бытовых приложений. Например, для зондирования жёсткости воды путём определения концентрации кальция и магния в воде [125].

Кроме того, с развитием высокоточных регистрационных приборов стало возможным новое интенсивно развивающееся направление – одно молекулярный FRET (single molecular - smFRET). Измерение обычного FRET

даёт лишь усреднённый по всем донорам и акцепторам сигнал, из-за чего часть важной информации теряется при усреднении. В противовес этому использование одной пары донор-акцептор в smFRET позволяет проводить более тонкие измерения. Первые работы по применению smFRET были проведены ещё в 1999 году для регистрации конформационных изменений рибонуклеиновых кислот и рибонуклеиновых белков [126]. Развитие высокоточных методов регистрации люминесцентного сигнала сделало возможным использовать этот метод для регистрации изменений диффундирующих макромолекул непосредственно в жидких средах, наблюдать их сворачивание и денатурацию [127-131]. Также с помощью smFRET проводятся исследования внутри живых клеток, при этом сложность состоит в возможности их трёхмерного перемещения. Но в некоторых случаях ограниченность области исследования позволяет проводить изучение. Например, smFRET активно используется для исследования ядерных процессов [132, 133].

Также активно применяется возможность разрешения расстояний меньше традиционных оптимальных для FRET 10 нм за счёт использования FRET транслятора, состоящего из трёх хромофоров (тройной комплекс) и более, когда хотя бы один из них является и донором и акцептором [134, 135]. Или, напротив, для увеличения расстояния передачи энергии [81]. В том числе тройные комплексы применяются для диагностики компонент растворов [136-139]. А в работе [140] предлагается использование FRET трансляторов для улучшения характеристики солнечных элементов. Для построения солнечных элементов авторами просчитывается возможность использования сорбентов с полостями цилиндрической и сферической формы в сочетании с FRET трансляторами рис. 1.10.

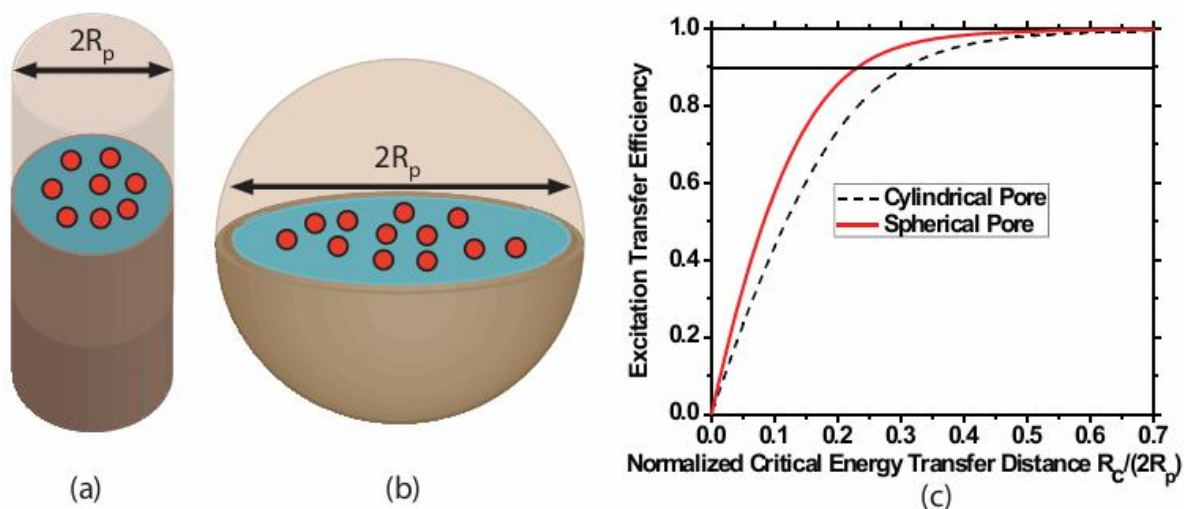


Рис. 1.10. Геометрия цилиндрической (а) и сферической (б) поры диаметром  $2R_p$ . Молекулы красителя-транслятора распределены по всему внутреннему объему поры, сенсбилизирующий краситель плотно покрывает стенки поры. (с) Расчетная эффективность передачи энергии в цилиндрической (пунктирная кривая) и сферической (сплошная линия) поре в отсутствие диффузии в зависимости от соотношения критического расстояния  $R_c$  передачи энергии в поре с диаметром  $2R_p$

В этой работе [140] также показано, что при правильном подборе красителей сенсбилизаторов и трансляторов FRET в порах можно добиться 90% увеличения эффективности поглощения падающего света, что для солнечных батарей с органическими элементами очень хороший показатель.

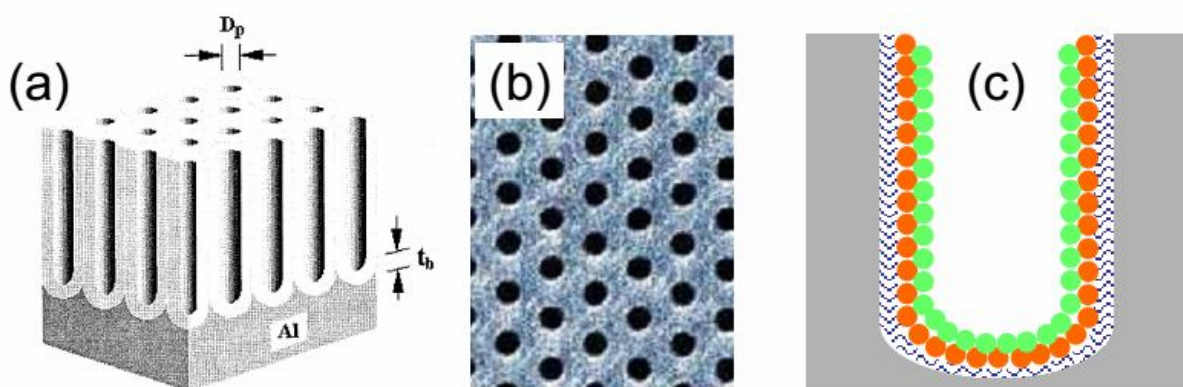


Рис. 1.11. (а) Схема анодированного алюминия, (б) SEM изображение сверху на правильное расположение нанопор в шаблоне анодированного алюминия (с) Схемы слой за слоем осаждения для сборки многослойных конструкций в каждой отдельной нанопоре-матрице [141]

Кроме того, для создания комплексов трансляторов используются различные системы. В работе [141] предлагается с помощью послойного

осаждения в порах анодированного алюминия (рис. 1.11.) и последующего их растворения создавать цилиндрические системы квантовых точек (рис. 1.12.).

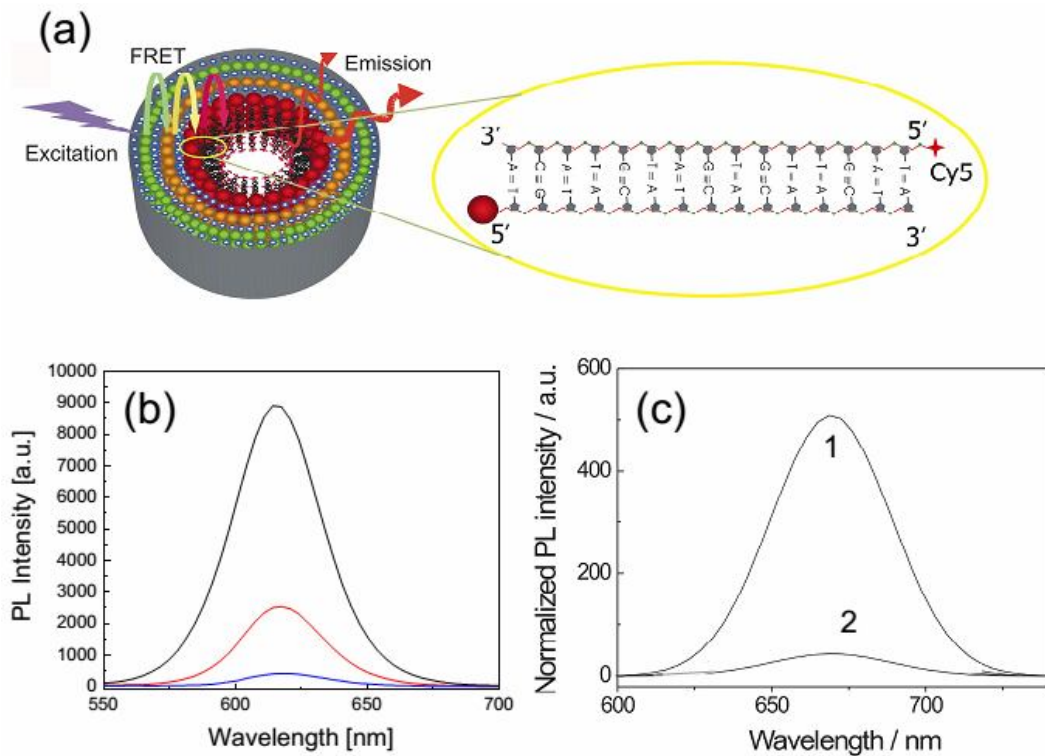


Рис. 1.12. а) цилиндрическая сборка квантовых точек, б) спектры люминесценции гибридных многослойных структур: нижняя кривая – 5 двойных слоёв КТ, средняя – 10, верхняя - 15 в) спектры фотолюминесценции хромофора Cy5 после гибридизации ДНК от переноса энергии с многослойного зонда (1) и от прямого возбуждения (2) [141]

Такая структура значительно увеличивает эффективность FRET, при этом происходит четырёхкратное усиление интенсивности люминесценции при линейном увеличении количества двойных слоёв КТ. Такую систему авторы предлагают использовать для выявления гибридизации ДНК, помеченной Cy 5. Из рис. 1.12. в) видно, что интенсивность люминесценции в комплексе с многослойной структурой КТ значительно выше. В то время как в отсутствие этой системы люминесценцию от Cy 5 при прямом возбуждении зарегистрировать довольно сложно.

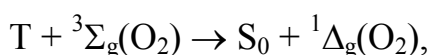
Перенос энергии электронного возбуждения очень чувствительный процесс, который сильно зависит от свойств используемых хромофоров и окружающей среды. Изменение этих свойств приводит к значительным изменениям характеристик флуоресценции, таких как анизотропия,



интенсивность, время жизни. Поэтому данный процесс активно используется для различных исследований наноструктур как физических, так и биологических и постоянно совершенствуется.

## **1.2. Особенности процесса кросс-аннигиляции Т-центров с молекулами кислорода**

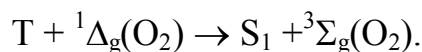
Молекулы атмосферного кислорода находятся в невозбуждённом триплетном состоянии (основном для молекул O<sub>2</sub>). Поэтому для возникновения процесса кросс-аннигиляции, сопровождающегося замедленной флуоресценцией, необходимо протекание двух бимолекулярных фотореакций с участием люминофора в электронно-возбужденном триплетном (Т) состоянии и молекулой кислорода [142-144]. Первая реакция протекает по схеме:



где S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> - основное и первое возбужденное синглетные состояния люминофора; <sup>3</sup>Σ<sub>g</sub> – основное триплетное состояние молекулы O<sub>2</sub>. По своей сути данная реакция представляет собой процесс триплет-триплетного переноса, обнаруженный ещё А.Н. Терениным и В.Л. Ермолаевым в 1952 году [145].

Образование синглетного кислорода путём триплет-триплетного переноса энергии от молекулы красителя к молекуле O<sub>2</sub> было описано в работах [146, 147]. В ходе протекания этого процесса возникают электронно-возбужденные <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> -состояния молекул O<sub>2</sub>, которые часто коротко называют «синглетным кислородом» (основное состояние молекул O<sub>2</sub> - триплетное). Люминесценция синглетного кислорода малоинтенсивна (квантовый выход q~0,01÷0,1), и приходится на инфракрасную область спектра (λ ≈ 1,27·10<sup>-6</sup> м), что значительно осложняет ее измерение. Большая часть <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> -возбуждений

дезактивируется по безызлучательному каналу. Однако часть  ${}^1\Delta_g$  - возбуждений  $O_2$  вступает во вторую реакцию с Т-центрами [142-144], избежавшими дезактивации:



Данная реакция сопровождается замедленной флуоресценцией (ЗФ) органического соединения (излучательный переход  $S_1 \rightarrow S_0$ ) [142-144]. Впервые о наблюдении такого типа реакции сообщили Каутский и Мюллер в работе [148].

Кроме того, для некоторых систем, в том числе для группы фталоцианинов, характерным является другой тип взаимодействия, когда для высвечивания одного кванта ЗФ необходима реакция триплетного центра с двумя синглет-возбуждёнными молекулами кислорода [149, 150]. Впервые такую димольную реакцию Т-центров с молекулами кислорода в 1968 году описали Огризло и Пирсон [151].

Однако, в работе [152] напротив доказано прохождение реакции кросс-аннигиляции именно одной молекулы кислорода с одним Т-центром по линейным зависимостям ЗФ, сенсibilизированной кислородом. Также о протекании реакции взаимодействия Т-центров с молекулами кислорода по типу Каутского-Мюллера говорится и в других работах [153, 154].

За счёт формирования особого незейнштейновского блуждания молекул кислорода в наноструктурированных средах кинетика замедленной флуоресценции, сопровождающая процесс кросс-аннигиляции, будет чувствительной к геометрическим особенностям системы. Такая особенность процесса кросс-аннигиляции была исследована как экспериментально [155], так и теоретически [156].

Кроме наноструктурированности процесс кросс-аннигиляции Т-центров с кислородом чувствителен также и к другим факторам окружающей среды, например вязкости раствора или плёнки. По ЗФ, сопровождающей

данный процесс, можно провести количественные оценки диффузии кислорода, например, в плёнках стеклообразных полимеров полистирола и полиметилметакрилата [157].

Зависимость ЗФ, сопровождающей кросс-аннигиляцию Т-центров с кислородом, от концентрации молекул  $O_2$  может быть использована для создания основанного на этом принципе датчика кислорода. Такого рода датчики молекулярного кислорода состоят из участвующих в процессе кросс-аннигиляции с кислородом фотоактивных молекул, иммобилизованных на некоторой основе, как правило, пористой или наноструктурированной для увеличения площади взаимодействия.

Преимущества такого датчика молекулярного кислорода были отмечены в работах [158, 159]. В первой из них показывается, что использование в качестве регистрируемого сигнала ЗФ, для измерения концентрации кислорода обеспечивает увеличение интенсивности полезного сигнала в люминесцентном датчике, при одновременном сохранении высокой чувствительности сенсора к содержанию кислорода в среде. Во второй отмечается возможность мониторинга за концентрацией кислорода как в основном триплетном, так и в возбуждённом синглетном состоянии в том числе и в естественных условиях, что позволяет применять датчик на основе ЗФ для исследования биологических систем.

Создание датчика кислорода на основе анализа сигналов ЗФ, сопровождающих процесс кросс-аннигиляции, предлагается также и в ряде других работ [160, 161]. В них предлагаются как модификация фотоактивных молекул, путём синтеза новых красителей с улучшенными характеристиками, в том числе высокой чувствительностью ЗФ к концентрации кислорода, температуре и жёсткости полимерной среды [160], так и создание новых наноструктурированных материалов, например, нанотканей из полиуретановых нановолокон с внедрённым тетрафенилпорфирином [161].

Кроме того, сигнал ЗФ, сопровождающий процесс кросс-аннигиляции Т-центров с молекулами кислорода, можно применять не только для мониторинга непосредственно концентрации кислорода в системе, но и для визуализации как пространственного распределения молекул фотоактивных центров, так и миграции молекул кислорода, например, внутри и снаружи нановолокон из полистирола [162]. В этой работе в качестве основных преимуществ такого метода отмечаются: возможность исследования наноструктуры из полистирола или желатина с добавлением тетрафенилпорфирина (ТРР) без дополнительного добавления каких-либо зондов; одновременная визуализация молекул кислорода в синглетном состоянии как внутри нановолокон так и снаружи; пространственный мониторинг фотофизических процессов.

Однако, из-за высокой чувствительности сенсibilизированной кислородом ЗФ к условиям окружающей среды для определения концентрации кислорода в наше время популярен другой оптический метод, основанный на тушении люминесценции (*dynamic fluorescence quenching*) красителя молекулами кислорода. Это явление было открыто ещё в 1935 г. Каутским и Хиршем [163], но интенсивное развитие получило после создания новых люминофоров, а также измерительной техники и источников возбуждения. Такую популярность данному методу измерения концентрации кислорода обеспечило использование в качестве хромофоров рутениевых [164-166] и платиновых комплексов [167-169], а также КТ [170, 171]. Отличает данные комплексы от органических красителей [172-174] высокий квантовый выход люминесценции, низкий уровень фотохимической дегradации и высокая эффективность [175]. Однако, основным минусом таких датчиков можно считать непрозрачность происходящих там процессов переноса энергии и невозможность их математического описания и предсказания результатов работы датчика.

### **1.3. Изменения в протекании безызлучательного переноса энергии в присутствии металлической поверхности**

Металлические наночастицы, особенно благородных металлов, обладают рядом уникальных свойств, как колометрических и проводниковых, так и нелинейных оптических. Эти свойства представляют возможным создание на их основе разнообразных датчиков в том числе и оптических [176]. Наибольшее распространение получили исследования FRET вблизи сферических наночастиц золота и серебра. Это связано прежде всего с относительной простотой их синтеза [177, 178], в том числе и непосредственно внутри биологических объектов [179], и возможностью стабилизации, кроме того в отличие от прочих металлов, например, железа Ag и Au наночастицы не окисляются на воздухе. Кроме того эти наночастицы обладают уникальными оптическими свойствами, которые к тому же сильно зависят от их размера и формы, что даёт дополнительную возможность управления фотопроцессами. Распространённость их использования в биологии и медицине обусловлена их свойствами связывания с традиционными биомолекулами, такими как антитела, нуклеиновые кислоты, рецепторы, антигены и пр. При этом наночастицы возможно наблюдать в сканирующий ближнепольный микроскоп. А в случае использования сканирующего ближнепольного микроскопа, основанного на принципе FRET металлические наночастицы могут выступать в качестве дополнительного фактора усиливающего сигнал, либо увеличивающего контрастность изображения.

Возможность влияния металлических поверхностей и наночастиц на радиационные переходы в фотоактивных молекулах, а также на процесс переноса энергии обуславливаются возможностью возникновения в металле плазмонных колебаний. Плазмонные свойства металлических наночастиц обусловлены, прежде всего, их формой, размером и составом.

Расстояния, на которых FRET протекает эффективно, ограничены характером диполь-дипольного механизма на масштабах порядка  $<100 \text{ \AA}$  ( $R_0 \approx 60 \text{ \AA}$ , радиус Фёрстера  $R_0$  - это расстояние, при котором передаётся 50 % энергии, оно является функцией спектрального перекрытия излучения донора и поглощения акцептора). Ограничения FRET можно преодолеть добавлением в систему наночастиц металла [180]. Расчеты показывают, что наличие поверхностного плазмонного резонанса в наночастице может увеличить эффективность переноса энергии на несколько порядков, если частица металла помещается между донором и акцептором. В этом случае расстояния передачи энергии примерно в 10 раз превышают характерный радиус Фёрстера и составляют порядка 70-100 нм [181].

В большинстве работ наночастицы золота используют непосредственно как тушители флуоресценции, то есть в качестве акцептора FRET-пары. Положительные моменты таких исследований в том, что расстояния, на которых происходит FRET между флуорофором и золотой наночастицей, могут превышать 10 нм, что не представляется возможным при использовании обычных люминесцентных красителей. Кроме того Ag наночастица в качестве FRET-акцептора может участвовать в тушении сразу нескольких доноров на разных длинах волн, охватывающих видимый диапазон и ближнюю инфракрасную область. Это свойство позволяет проводить анализ сразу нескольких расстояний в одном эксперименте [181].

В таком качестве наночастицы золота эффективно используются для выявления специфических последовательностей ДНК, что может найти своё приложение в клинической диагностике патологий, мониторинга качества продуктов питания, лекарств, окружающей среды [182-185].

Принцип функционирования FRET сенсора показан на рис. 1.15. Нуклеиновая кислота с закреплёнными на разных её концах фотоактивной молекулой и серебряной наночастицей, представляющими собой FRET-пару, образует структуру с эффективным FRET тушением флуоресценции донора [186].

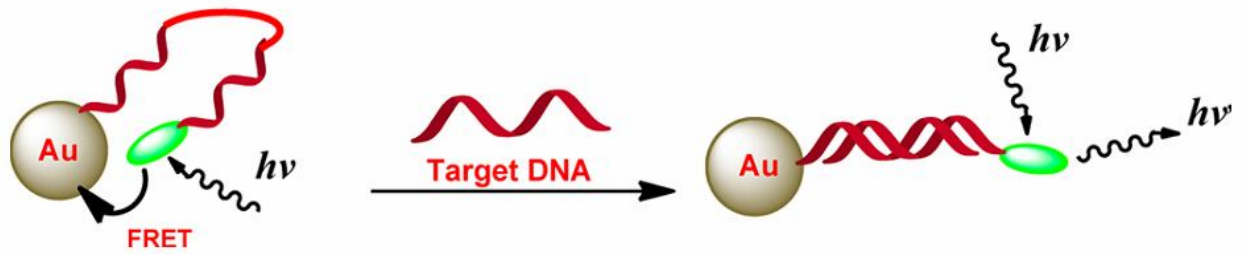


Рис. 1.15. Схема обнаружения ДНК, показывающая наличие FRET между молекулой хромофора и Au наночастицей и его отсутствие до и после гибридизации с ДНК [186]

После взаимодействия данного комплекса с ДНК-мишенью его структура меняется, увеличивается расстояние между флуорофором и Au наночастицей, что, в свою очередь, приводит к увеличению расстояния между донором и акцептором энергии электронного возбуждения и отсутствию FRET.

В зависимости от расстояния взаимодействия металлические наночастицы и поверхности могут как приводить к тушению люминесценции, так и напротив к её усилению [187, 188].

Кроме того, в ряде работ сообщается о влиянии локализованных плазмонов в металле непосредственно на процесс FRET между донором и акцептором. Теоретическое описание такого влияния нанотел различной формы на скорость безызлучательной передачи энергии приведён в работе [189]. В этой работе показано, что нахождение вблизи донора и акцептора энергии металлического или композитного тела может значительно изменить передачу энергии и зависимость скорости переноса от расстояния между парой взаимодействующих молекул.

Конкурирующие механизмы усиления FRET от донора на акцептор и перенос (тушение) на саму сферическую металлическую наночастицу впервые были рассмотрены в работе [190]. После этого теорию по исследованию переноса энергии электронного возбуждения в присутствии металлических наночастиц одиночных или их цепочки были рассмотрены ещё не однократно [191-194].

Наиболее полную теоретическую основу удалось создать авторам в работе [195]. Где был описан процесс FRET между квантовыми точками в присутствии металлической наночастицы, в случае различных геометрических конфигурациях системы (рис. 1.16.).

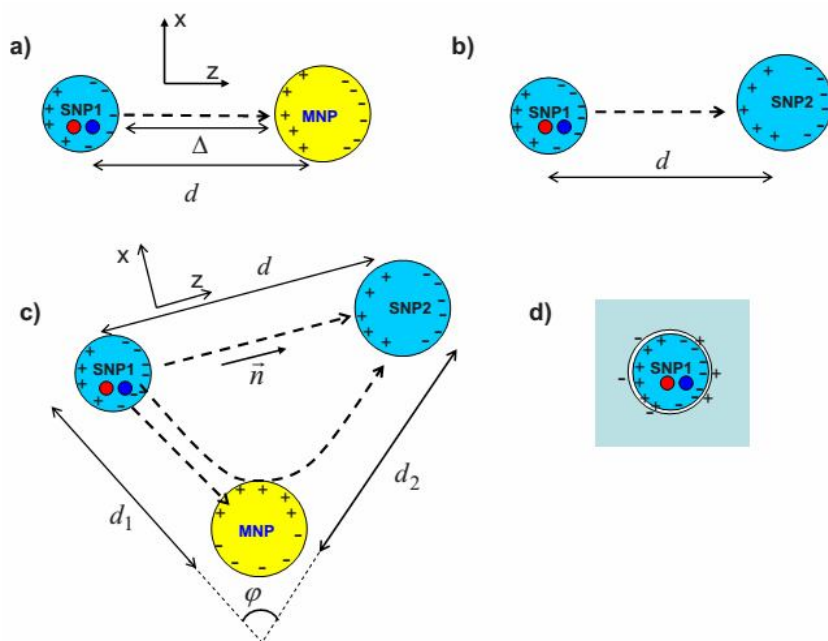


Рис. 1.16. а)-с) схематическое изображение процесса переноса энергии между полупроводниковыми квантовыми точками (SNP1 и SNP2) в присутствии металлической наночастицы (MNP) d) иллюстрирует роль поверхностных изменений[195]

Теоретическое описание безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулом бонора и акцептора вблизи и внутри полого сферического металлического слоя произведено в работе [196]. Расчёт произведён для различных направлений диполей молекулы и различных геометрических конфигураций системы (нахождение донора и акцептора как внутри, так и снаружи металлической оболочки по отдельности и совместно).

Также есть публикации описывающие влияние несферических наночастиц на FRET, например, наноцилиндра [197], наноэллипса [198], нанопроволоки [199] и нанонитей [200].

Теоретически предсказанные изменения скорости переноса пытались наблюдать экспериментально [201, 202]. А с 2003 года экспериментальные исследования в этой области были направлены в основном на модификацию процесса FRET добавлением различных наноструктур с ярко выраженными



плазмонными свойствами. В основном хорошо проявляли себя в этом качестве золотые и серебряные наночастицы [202], тонкие плёнки Ag [193], нанодиски Au [203]. В одной из работ авторы рассмотрели FRET пару, закреплённую на противоположных концах спирали ДНК [202]. Размещение такого комплекса вблизи серебряной наночастицы привело к резкому увеличению эффективности передачи энергии и увеличению радиуса Фёрстера с 35 Å до 166 Å. А в работе [204] была показана возможность FRET между донором и акцептором, расположенных с противоположных сторон тонкой серебряной плёнки, толщина которой составляла до 120 нм. Усиление переноса энергии вблизи металлических наночастиц было показано и в работе [203]. В ней готовились поверхности с адсорбированными на них молекулами донора и акцептора без металлических наночастиц и с ними. Причём адсорбция металлических наночастиц производилась как показано на рис. 1.17.

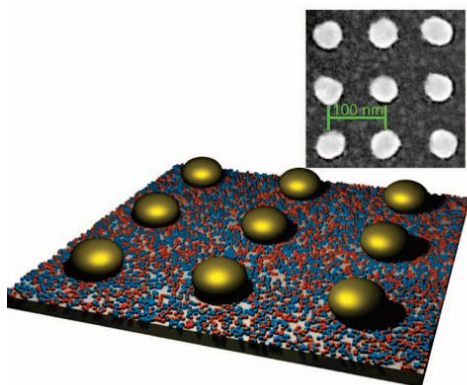


Рис. 1.17. Внизу схематическое изображение массива нанодисков, вверху SEM изображение [203]

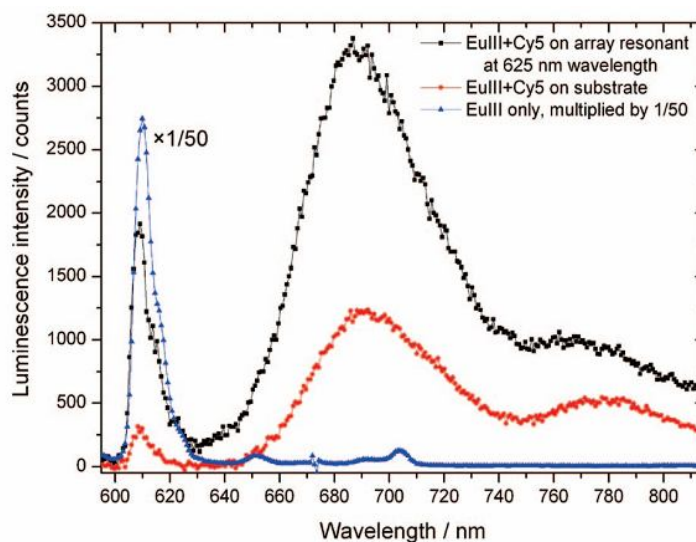


Рис. 1.18. Интенсивность люминесценции донора и акцептора в присутствии металлических нанодисков (чёрная кривая) и без них (красная кривая) [203]

Интенсивность люминесценции в результате добавления наночастиц на поверхность увеличивалась примерно в 3 раза (рис. 1.18.).

В последнее время также интенсивно развивается исследование эффективности переноса энергии вблизи комплексов металлов. Например, в

работе [195] вблизи Au-Ag ядро-оболочка нанокристаллов показано значительное увеличение скорости передачи энергии, а также возможность FRET от донора к акцептору на больших расстояниях между ними.

Основной проблемой экспериментального обнаружения влияния металлических наночастиц на FRET является локализация в пределах фёрстеровских расстояний тройного комплекса донор-акцептор-металлическая наночастица. Одним из решений для жидких растворов можно считать мицеллы, как прямые, так и обратные. Эффективность локализации донор-акцепторных пар в водных пулах обратных мицелл была подтверждена работой [206], в которой показано отсутствие FRET в объёме воды при малой концентрации фотоактивных молекул, в то время как для той же концентрации донора и акцептора, заключённых в пулы обратных мицелл процесс FRET можно наблюдать. Также обратные мицеллы как хороший способ локализации компонент переноса был использован в работе [208], где исследовался FRET между транспортными белками и сульфонатом антрацена. Кроме того есть ряд работ, описывающих возможность синтеза как серебряных [208, 209] и золотых [210, 211], так и более сложных металлических [212, 213] и неметаллических комплексов [212, 214] в мицеллах ПАВ.

А в работе [215] с помощью стационарной и времяразрешённой спектроскопии были исследованы характеристики донор-акцепторных пар, где в качестве донора выступал 2-аминопурин, а акцепторами служили различные кумарины. Кроме того с помощью таких исследований были определены характеристики самой системы обратных мицелл и сделан вывод, что взаимодействие происходит не только между парами внутри мицеллы, но и имеет место межмолекулярное взаимодействие. Такое взаимодействие проявляет себя тем сильнее, чем больше воды в системе и соответственно больше размер самих мицелл.

О межмицеллярном взаимодействии донор-акцепторных пар говорится также в работе [216], где подобное взаимодействие предлагается описывать с точки зрения фрактального распределения взаимодействующих молекул.

В некоторых работах перенос энергии между донором и акцептором применяется для исследования не просто внутренней среды обратной мицеллы, а дополненной каким-либо инородным элементом. Например, в работе [217] наблюдение за характеристиками излучения донор-акцепторной пары использовали для исследования сольватации в среде обратных мицелл с добавлением фермента.

Из приведённого обзора видно, что процесс переноса энергии электронного возбуждения, в том числе, кросс-аннигиляции триплетных центров с возбуждёнными молекулами атмосферного кислорода в настоящее время активно изучаются и находят своё применение в различных областях как физики, так и биологии, химии и даже медицины. Однако, большинство исследований проводятся экспериментально без должного теоретического обоснования механизмов протекания процесса переноса в конкретной наноструктурированной среде. Работ же посвящённых теоретическому обоснованию экспериментально наблюдаемых фактов переноса энергии в наноструктурированных средах, в том числе на поверхности металлических наночастиц не так много. Поэтому данная диссертационная работа посвящена детальному изучению процессов с участием электронно-возбуждённых молекул внутри пор наноструктурированных сред и на поверхности металлических и неметаллических наночастиц.

## Глава 2. Методы исследования процессов с участием электронно-возбуждённых молекул в наноструктурах

### 2.1. Вещества, используемые для проведения экспериментов, и их люминесцентные характеристики

Для исследования наноструктур без их разрушения и изменения свойств в последнее время часто применяют люминесцентные зонды. В проводимых нами экспериментах в качестве фотоактивных молекул зонда были использованы следующие органические красители:

- акридиновый оранжевый (хлоргидрат 3,6-бидиметиламиноакридина)  $C_{17}H_{19}N_3$  – катионный краситель со структурной формулой, показанной на рис.2.1. а), спектрами поглощения и люминесценции в водном растворе рис.2.1. в) и молярной массой  $M = 265.35 \text{ г/моль}$ . Полярность молекулы акридинового оранжевого (АО) позволяет ему хорошо растворяться в воде (растворимость 6 мг/мл), хуже в слабо полярных растворителях (в этиловом спирте – 2 мг/мл) и не растворяться в неполярных. Для проведения экспериментов с обратными мицеллами такая избирательная растворимость очень важна. Она способствует тому, чтобы краситель находился именно в водном пуле внутри мицеллы, а не снаружи в неполярном гексане;

- метиленовый голубой (3,7-бис (диметиламино)-фенотиазин-5-иум хлорид)  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  со структурной формулой – рис.2.1. б), спектром поглощения в водном растворе рис.2.1. г) и молярной массой  $M=319.85 \text{ г/моль}$ . Тиазиновый краситель метиленовый голубой (МГ) обладает хорошей водной растворимостью (35,5 мг/мл), меньшей в спиртах (в этиловом – 15,5 мг/мл) и практически не растворим в неполярных растворителях. Следовательно, он также может применяться для проведения исследований внутри обратных мицелл. Но, в отличие от акридинового оранжевого, метиленовый голубой в воде не люминесцирует. Что позволят при использовании пары АО-МГ наблюдать изменение спектров

люминесценции донора – АО без искажений, которые могла бы внести люминесценция акцептора – МГ.

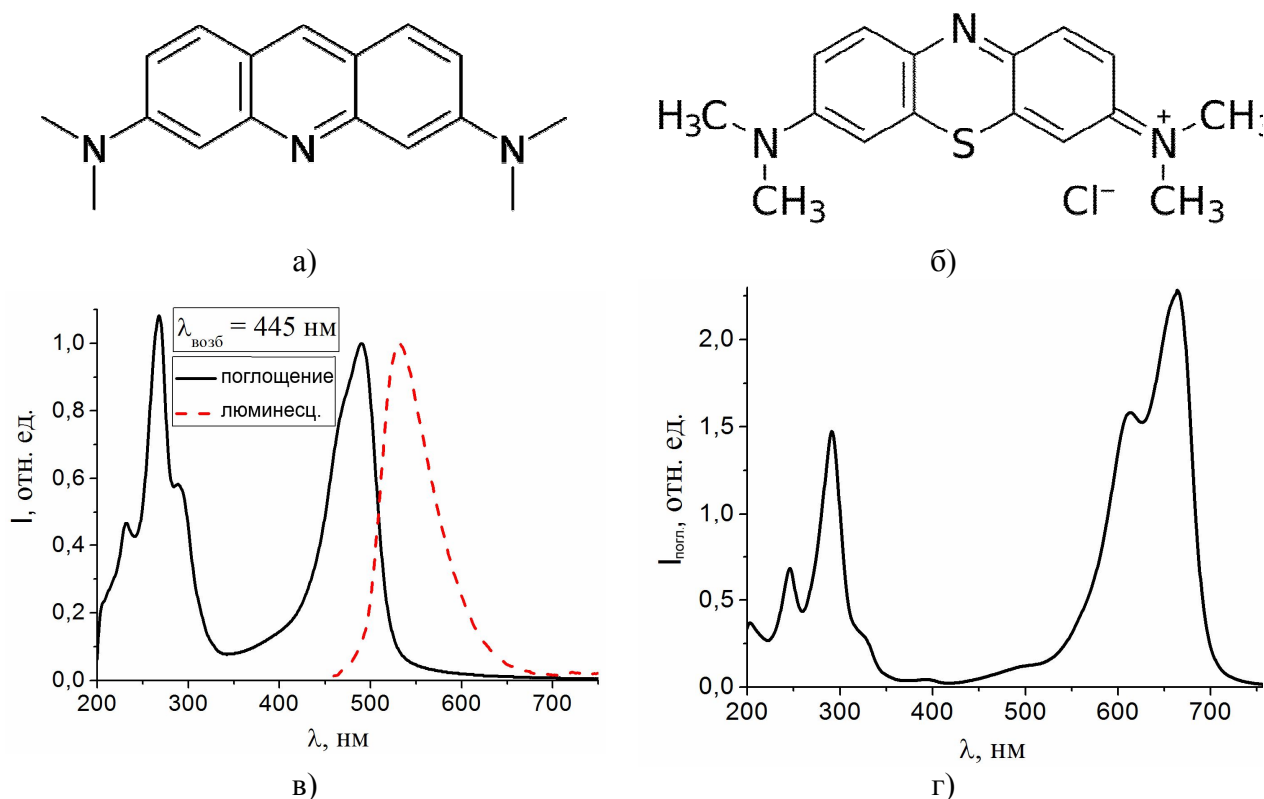


Рис.2.1. Структурные формулы молекул: а) акридинового оранжевого и б) метиленового голубого; в) спектры поглощения и люминесценции АО и г) поглощения МГ

- бенгальский розовый (4,5,6,7-тетрахлоро-3',6'-дигидрокси-2',4',5',7'-тетрайодо-3*H*-спиро[изобензофуран-1,9'-ксантен]-3-он) C<sub>20</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>I<sub>4</sub>O<sub>5</sub> со структурной формулой – рис.2.2. а), спектрами поглощения и люминесценции в водном растворе – рис.2.2. в) и молярной массой  $M = 973.67$  г/моль. Растворимость красителя ксантенового ряда – бенгальского розового (БР) в воде составляет 36 %, значительно меньше в спиртах (в этаноле 7,5%) и очень незначительна в неполярных растворителях.

- родамин 6Ж (родамин 590) C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl со структурной формулой – рис.2.1. б), спектрами поглощения и люминесценции в водном растворе рис.2.2. г) и молярной массой  $M = 479.02$  г/моль. Родамин 6Ж (R6G) обладает очень хорошей растворимостью в спиртах (в этаноле – 40 мг/мл, в бутаноле

80 мг/мл), несколько меньшей в воде (20 мг/мл) и практически не растворяется в не полярных растворителях.

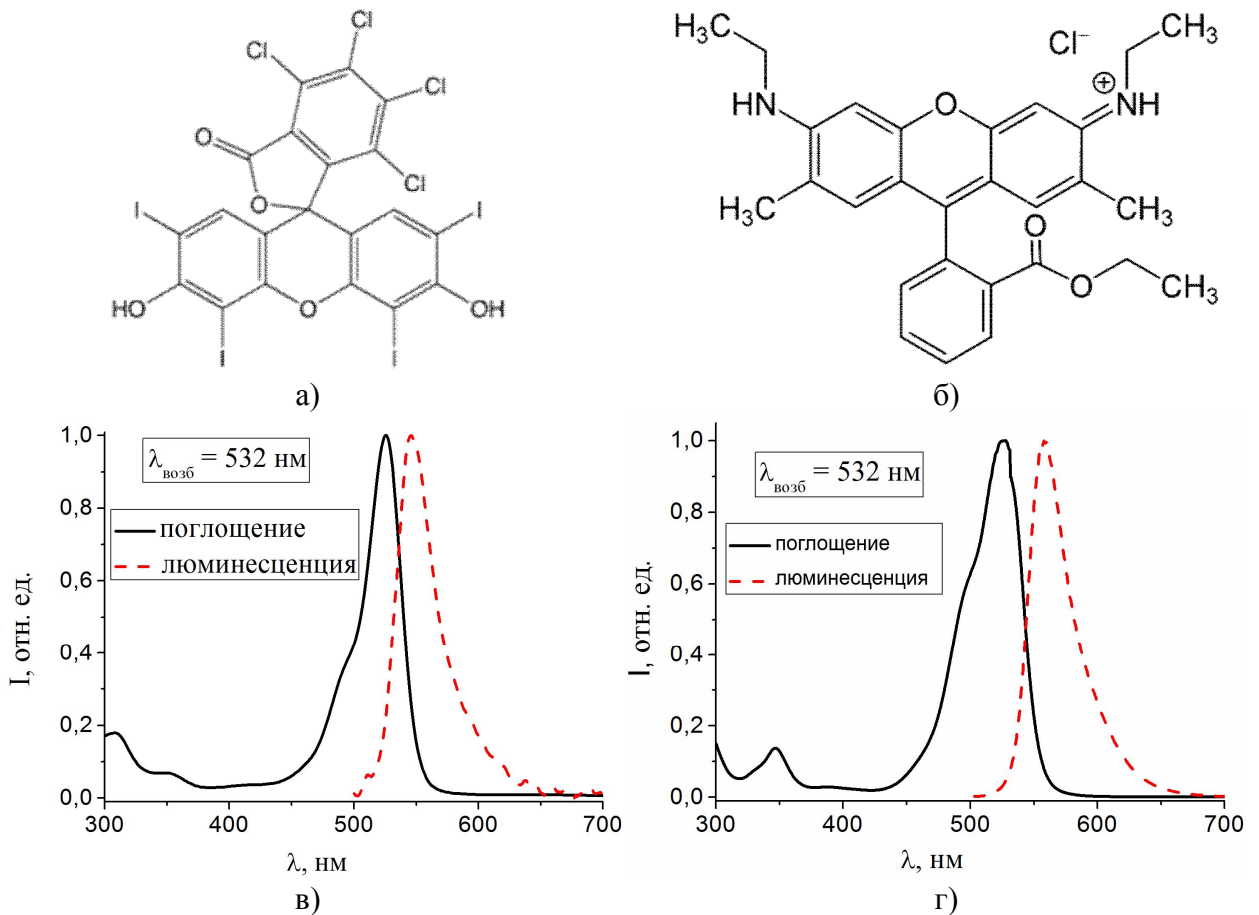


Рис.2.2. Структурные формулы молекул а) бенгальского розового и б) родамина 6Ж; и спектры поглощения и люминесценции в) BR и г) R6G

- эритрозин (2-(6-гидрокси-2,4,5,7-тетрайодо-3-оксо-ксантен-9-ил) бензойная кислота)  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{I}_4\text{Na}_2\text{O}_5$  со структурной формулой – рис. 2.3. а), спектрами поглощения и люминесценции в водном растворе рис.2.3. б) и молярной массой  $M = 879,86 \text{ г/моль}$ . Эритрозин – краситель ксантенового ряда, с очень хорошей растворимостью в воде (111 мг/мл) и несколько меньшей в спиртах (в этиловом – 18,7 мг/мл). Благодаря своей структуре эритрозин обладает высоким квантовым выходом в триплетные возбуждённые состояния, что позволило использовать его в качестве пары молекуле кислорода в реакции кросс-аннигиляции.

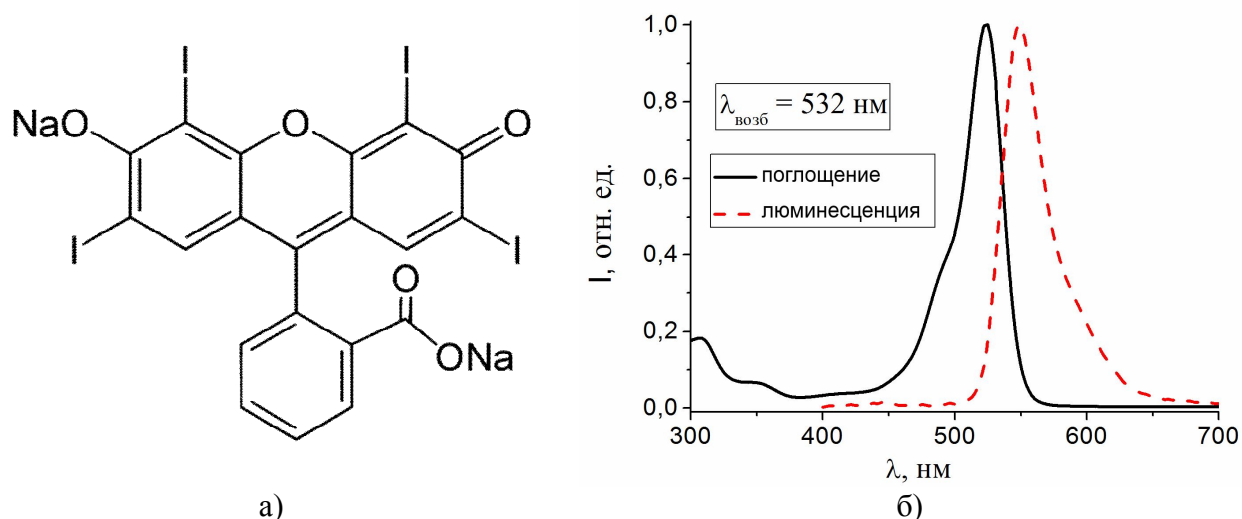


Рис.2.3. Структурная формула молекулы эритрозина а) и б) спектры поглощения и люминесценции

Также для проведения экспериментов были использованы и другие вещества. В частности в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) выступал Тритон X-100 (полиэтиленгликоль *p*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фениловый эфир) – неионное ПАВ  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$  ( $n=9-10$ ), с молярной массой  $M = 646,85$  г/моль, согласно прилагаемому паспорту. Как ко-ПАВ нами был выбран – бензол  $C_6H_6$ .

Для приготовления растворов применялись гексан  $C_6H_{14}$  и дистиллированная вода, полученная при помощи аквадистиллятора ДЭВС-4-Листон (Liston A 1104).

Кроме того, для синтеза серебряных наночастиц были использованы нитрат серебра ( $AgNO_3$ ) и боргидрид натрия ( $NaBH_4$ )

## 2.2. Методика приготовления люминесцентных образцов

### *Образцы для проведения эксперимента по переносу энергии*

Для проведения экспериментов по наблюдению донор-акцепторного (ДА) переноса энергии электронных возбуждений нами были выбраны следующие ДА пары:

1) акридиновый оранжевый (АО) в качестве донора и метиленовой голубой в качестве (МГ) акцептора;

2) АО в качестве донора и бенгальский розовый (БР) в качестве акцептора.

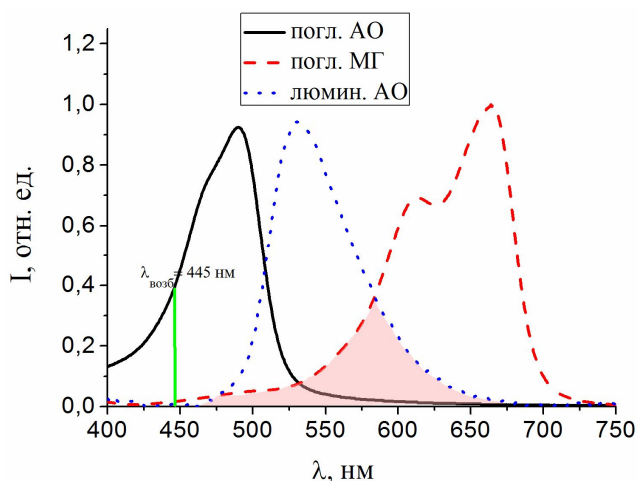


Рис. 2.4. Спектры поглощения АО и МГ и люминесценции АО в водном растворе

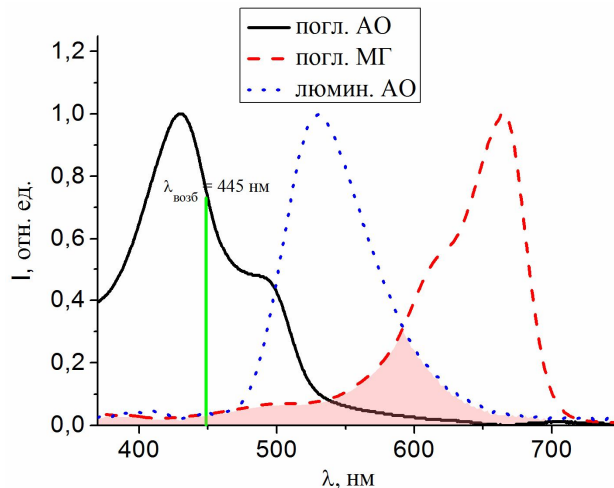


Рис. 2.5. Спектры поглощения АО и МГ и люминесценции АО в растворе обратных мицелл Тритон X-100 (ТХ-100)

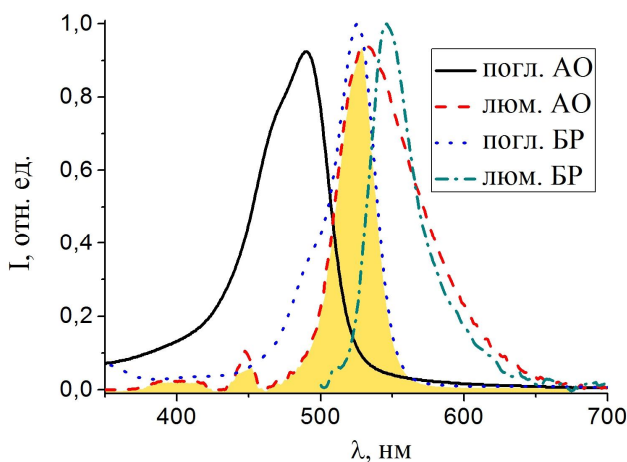


Рис. 2.6. Спектры поглощения и люминесценции АО и БР в водном растворе

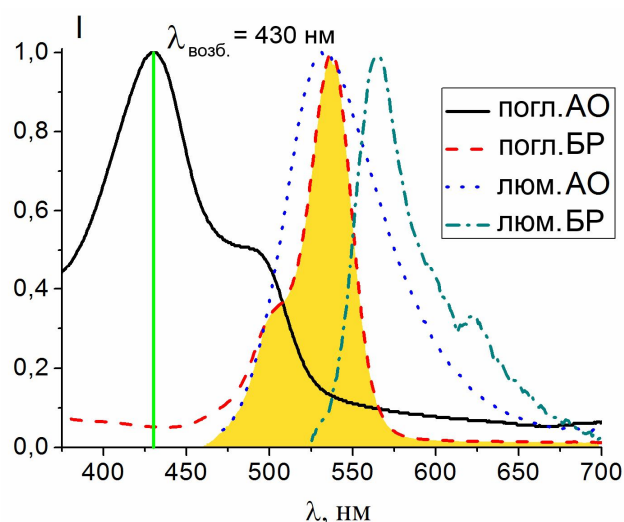


Рис. 2.7. Спектры поглощения и люминесценции АО и БР в растворе обратных мицелл Тритон X-100

Такой выбор обусловлен тем, что все красители находятся преимущественно внутри обратных мицелл. Это подтверждается спектрами поглощения и люминесценции, которые практически совпадают для красителей в водном растворе (рис.2.4., 2.6.) и в растворе обратных мицелл



(рис. 2.5., 2.7.). Точнее в спектрах не наблюдается сдвига максимумов при помещении красителей в мицеллярный раствор, что обязательно произошло бы в случае их растворения в составляющих раствора гексане или бензоле, а не в водном ядре мицеллы.

Кроме того, данные пары как в водном растворе, так и в растворе обратных мицелл (ОМ) обладают нужными для наблюдения переноса энергии характеристиками (рис.2.4.- 2.5. для первой ДА-пары и рис.2.6.-2.7. – для второй):

- хорошим перекрытием спектров люминесценции донора и поглощения акцептора;
- минимальным поглощением акцептора на длине волны возбуждения донора;
- разницей в несколько десятков нанометров между максимумами спектров люминесценции донора и акцептора (для второй пары), что важно для их разрешения по длине волны при регистрации люминесцентного сигнала системы.

Концентрация донора в растворе обратных мицелл в проводимых экспериментах составляла  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а концентрация акцептора варьировалась от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (каждая последующая концентрация в 2 раза превышала предыдущую).

Расчёт массы красителя для получения необходимой концентрации производился по формуле  $m = V M c$ , где  $m$  – масса растворяемого красителя в граммах,  $V$  – общий объём полученной мицеллярной смеси (объём воды для водных растворов) в л,  $c$  – необходимая концентрация в моль/л,  $M$  – молярная масса растворяемого красителя в г/моль. Взвешивание веществ осуществлялось на электронных лабораторных весах AND HR-60 с точностью  $\pm 0,3$  мг.

Система обратных мицелл готовились аналогично методике, приведённой в работах [218] и [219]. В качестве растворителя использовалась смесь гексана с бензолом в соотношении 7:3. Необходимость добавления

спирта, являющегося в данном случае ко-ПАВ, связана с низкой растворимостью ТХ-100 в гексане, которую, как правило, повышают именно за счёт внесения в раствор ко-ПАВ. Соотношение гексана к бензолу как 7 к 3 является оптимальным. Уменьшение количества ко-ПАВ в растворе приводит к неполному растворению ТХ-100 в гексане, а увеличение – к переходу в оптически анизотропное состояние (помутнению) [220].

Далее необходимо было определить оптимальное молярное отношение воды к ПАВ  $W_0$ . Для этого были приготовлены растворы обратных мицелл ТХ-100 с водным раствором родамина 6Ж и различными отношениями  $W_0$ . Спектры поглощения и люминесценции приведены на рис. 2.8. и рис. 2.9. соответственно.

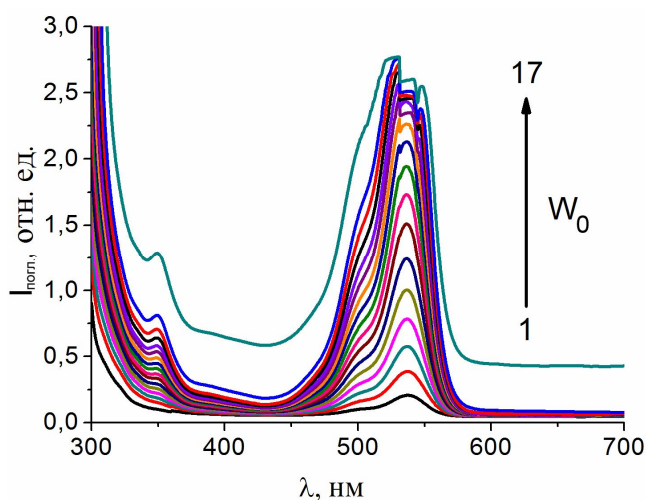


Рис. 2.8. Спектры поглощения водного раствора R6G в ОМ ТХ-100 для  $W_0$  от 1 до 17 по возрастающей

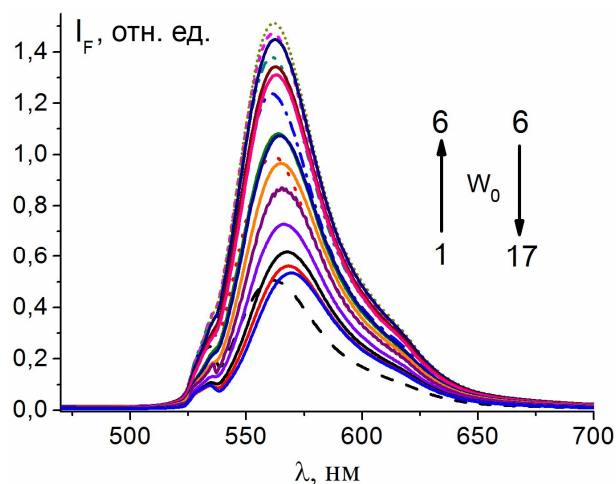


Рис. 2.9. Спектры люминесценции водного раствора R6G в ОМ ТХ-100 для  $W_0$  от 1 до 6 возрастающие с увеличением значения пунктирные кривые и от 6 до 17 – убывающие сплошные

Раствор с  $W_0 = 17$  был уже переходным, как видно из рис. 2.8. и эксперимента он становился мутным. Из спектров люминесценции рис. 2.9. видно, что при значении  $W_0 = 6$  сигнал люминесценции раствора максимален, а с дальнейшим увеличением значения  $W_0$  лишь снижается. Это может быть связано с переходом мицеллярного раствора в микроэмульсию. Исходя из данного опыта значение  $W_0$  для проведения дальнейшего эксперимента, было выбрано равным 5.

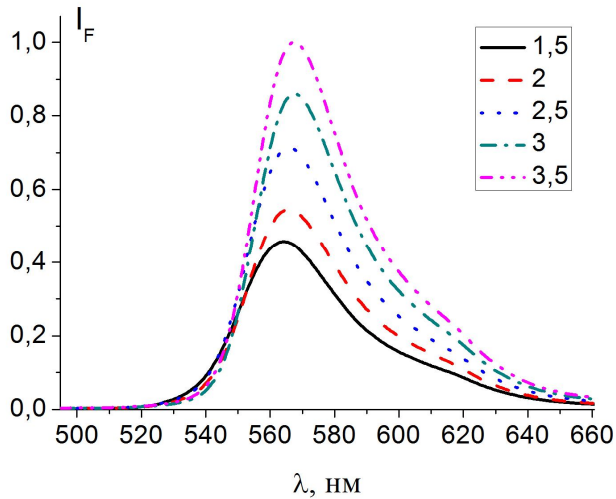


Рис. 2.10. Спектры люминесценции водного раствора R6G в ОМ TX-100 с постоянным значением  $W_0 = 5$  и меняющимся количеством частей TX-100 на 10 частей раствора бензол + гексан

Ещё одной варьируемой величиной в системе обратных мицелл является относительное количество самого ПАВ в растворе. Максимально возможное соотношение TX-100 к раствору не должно превышать 4:10 объёмных долей. На рис. 2.10. показана зависимость люминесценции в случае изменения количества TX-100 в растворе обратных мицелл при неизменном  $W_0 = 5$ .

Чем меньше количество ПАВ в растворе, тем меньше соответственно количество обратных мицелл и водного раствора красителя. Поэтому и наиболее высокий сигнал люминесценции имеет раствор с максимальной концентрацией TX-100 (рис.2.10.). Руководствуясь этими соображениями для проведения дальнейших исследований соотношение TX-100 к раствору гексан-бензол было выбрано равным 3,5:10.

Для выбранной нами системы ОМ TX-100 в растворе гексан-бензол с мольным отношением  $W_0 = 5$  гидродинамический радиус согласно [221] будет составлять порядка 8,5 нм. Учитывая, что средняя длина углеводородных «хвостов» TX-100 составляет 1,3-1,5 нм, радиус водного пула мицелл в нашем эксперименте будет около 7-7,2 нм.

В результате для проведения экспериментов приготовление мицеллярного раствора красителей производилось следующим образом:

- готовился водный раствор красителя таким образом, чтобы конечный мицеллярный раствор получался с нужной концентрацией;

- смешивался трёхкомпонентный раствор гексан, бензол, ПАВ в ранее указанном соотношении: 7 мл гексана, 3 мл бензола и 3,5 мл ТХ-100. Полученный на этом этапе раствор уже представляет собой раствор обратных мицелл, но пока только «безводных» мицелл;

- водный раствор добавляли к «безводному» мицеллярному раствору в таком количестве, чтобы мольное отношение воды к ПАВ  $W_0$  равнялось пяти. Полученную смесь интенсивно перемешивали до получения прозрачного однородного раствора.

Например, для приготовления раствора акридинового оранжевого концентрацией  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л к «безводному» мицеллярному раствору объёма 13,5 мл (7 мл гексана; 3 мл бензола; 3,5 мл ТХ-100;) добавляли 0,5 мл водного раствора АО концентрацией  $5,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Приготовление мицеллярного раствора, содержащего молекулы красителя и наночастицы серебра, производилось путём смешения в соотношении один к одному двух растворов: мицеллярного раствора наночастиц и мицеллярного раствора с двойной концентрацией красителей, но непременно с одинаковым мольным отношением  $W_0$ .

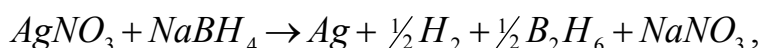
#### *Синтез наночастиц серебра в обратных мицеллах ПАВ*

После подбора и тестирования донор-акцепторной пары в чистом мицеллярном растворе эффективность переноса энергии определялась в системе с наночастицами серебра. Для этого производился синтез серебряных наночастиц методом химического восстановления непосредственно внутри обратных мицелл по разработанной методике аналогично тем, что представлены в работах [208, 213].

Для приготовления мицеллярного раствора наночастиц серебра сначала готовили водные растворы нитрата серебра с концентрацией 0,05 моль/л и боргидрида натрия – 0,1 моль/л. Затем водный раствор нитрата серебра добавляли к раствору «безводных» обратных мицелл и интенсивно перемешивали до получения однородного прозрачного раствора с  $W_0 = 5$ . Аналогичную процедуру повторяли и для водного раствора боргидрида

натрия. В результате получали два мицеллярных раствора с одинаковым  $W_0=5$ , а значит и равными радиусами мицелл. Следовательно, при их смешении изменения молярного отношения воды к ПАВ, а значит и радиусов водных пулов мицелл не происходит.

После этого при непрерывном перемешивании в мицеллярный раствор боргидрида натрия по капле добавляли мицеллярный раствор нитрата серебра, в результате чего в водном ядре мицелл происходила реакция:



и наблюдалось изменение цвета раствора от бесцветного до тёмно-коричневого, почти чёрного, что говорило об очень высокой концентрации серебряных наночастиц.

Данная методика синтеза серебряных наночастиц позволяет получать мицеллярный раствор с большой концентрацией наночастиц, согласно [208] концентрация наночастиц составляет порядка  $28,6 \text{ мкг/м}^3$ . В результате чего поглощение такого раствора на длине волны возбуждения получилось гораздо больше, чем поглощение мицеллярного раствора АО рис.2.11. Этот факт приводит к тому, что сигнал люминесценция донора для мицеллярного раствора, содержащего наночастицы, получается слабым. Не смотря на это, удалось провести эксперимент по наблюдению тушения донора (АО) молекулами акцептора (МГ) в присутствие серебряных наночастиц.

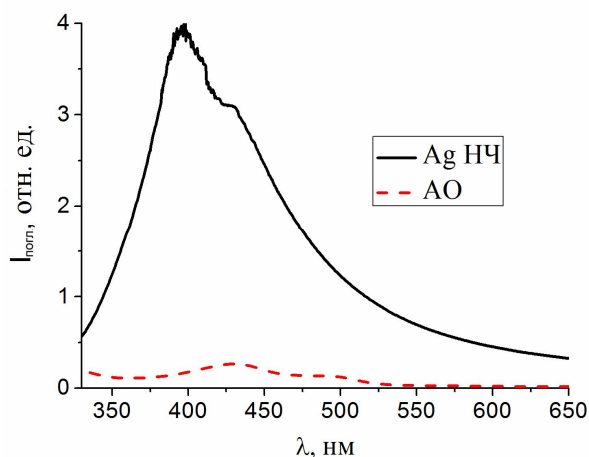


Рис.2.11. Спектры поглощения акцептора (АО) и серебряных наночастиц

В данном случае методика синтеза и размер обратной мицеллы [221] сопоставимы с работой [213], соответственно и размер синтезируемых наночастиц в наших экспериментах будет составлять порядка 20 нм. Также согласно этой работе серебряные наночастицы, синтезируемые методом химического восстановления внутри обратных мицелл имеют форму близкую к сферической.

Для того чтобы была возможность наблюдать непосредственно за разгоранием люминесценции акцептора за счёт переноса энергии электронного возбуждения с донора в присутствие серебряных наночастиц концентрации реагентов для их синтеза пришлось уменьшить и взять следующими: 0,025 моль/л  $AgNO_3$  и 0,05 моль/л  $NaBH_4$ . В результате приготовления наночастиц серебра по выше описанной методике получился раствор светло-жёлтого цвета. На рис.2.12 (пунктирная кривая) показан спектр поглощения раствора с наночастицами при разбавлении в 2 раза согласно методике приготовления растворов с красителем. Видно, что поглощение на длине волны возбуждения акцептора в этом случае значительно снизилось, но всё равно в 2 раза превышает спектр поглощения АО. Поэтому перед приготовлением мицеллярных растворов красителей с наночастицами, полученный после синтеза раствор дополнительно разбавлялся. Причём, разбавление производилось таким образом, чтобы сохранялся остальной состав смеси и мольное отношение воды к ПАВ, а также мицеллярный раствор красителей с наночастицами относительно первоначального был разбавленный в 3 раза. В итоге был получен раствор серебряных наночастиц, спектр поглощения которого стал соизмеримым со спектром поглощения донора (АО).

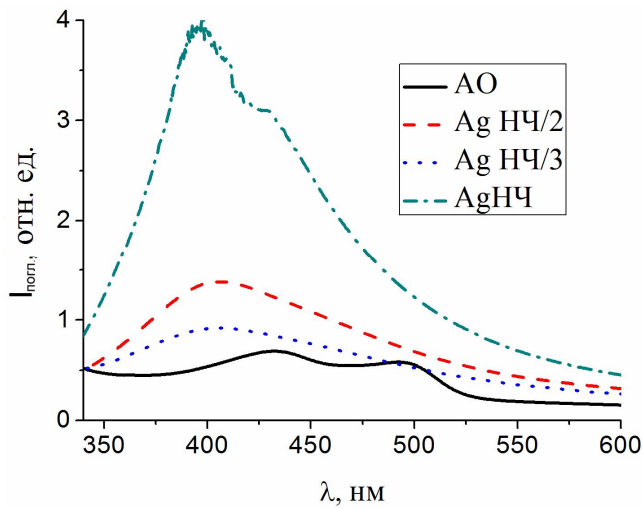


Рис.2.12. Спектры поглощения донора (АО) и серебряных наночастиц, синтезированных с меньшей (в 2 раза) концентрацией реагентов (Ag НЧ/2) и разбавленный (Ag НЧ/3)

В этом случае концентрация наночастиц, согласно [208], также получалась меньше (около  $7,155 \text{ мкг/м}^3$ ), что снижало наблюдаемое влияние наночастиц на перенос энергии, но позволяло наблюдать более уверенные сигналы люминесценции донора (АО). А также приводило к увеличению сигнала люминесценции акцептора (БР) непосредственно за счёт переноса энергии от донора в присутствии наночастиц. Последнее из-за слабого сигнала люминесценции в концентрированном растворе наночастиц не представлялось возможным.

Размеры наночастиц согласно [213] при снижении концентрации нитрата серебра значительно не меняются. Следовательно, и во второй части проводимых экспериментов размер серебряных наночастиц будет составлять порядка  $20 \text{ нм}$ . Кроме того, подтверждением сохранения прежнего размера может служить также спектр поглощения (рис. 2.12.), максимум которого не изменился с уменьшением концентрации нитрата серебра. А уменьшение спектра поглощения мицеллярного раствора серебряных наночастиц при прежнем положении максимума свидетельствует именно об уменьшении концентрации при прежних размерах [208].

*Образцы для экспериментов по кросс-аннигиляции Т-центров с кислородом*

Для проведения экспериментов по наблюдению замедленной флуоресценции (ЗФ), сопровождающей процесс кросс-аннигиляции Т-

центров с молекулами кислорода, были приготовлены образцы двух типов: пористые стёкла и силохром С-70, с внедрёнными в их поры молекулами красителя.

Для проведения эксперимента по наблюдению изменений времяразрешённых сигналов ЗФ в зависимости от радиуса нанополости, в которой происходит реакция кросс-аннигиляции, были использованы три вида пористых стёкол с тремя различными радиусами пор: 6,5 нм; 2,9 нм и 1,7 нм. Заполнение пор молекулами красителя осуществлялось путём помещения пористых стёкол в водный раствор эритрозина с концентрацией  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л и последующим их высушиванием. При этом поры ничем не блокировались, поэтому содержание в них кислорода соответствовало его концентрации в окружающем пористое стекло воздухе.

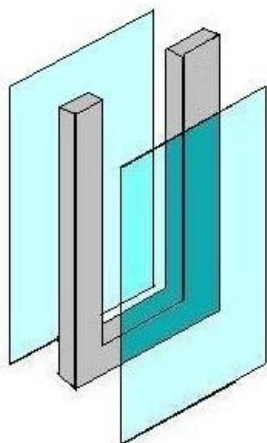


Рис. 2.13. Схематичное изображение кюветы для эксперимента с силохромом С-70

Для оптимального использования силохрома в данных экспериментальных условиях была изготовлена кювета, представленная на рис. 2.13. Представляющая из себя два покровных стекла, закреплённых на П-образном пластике толщиной в несколько миллиметров. Такая форма кюветы способствует оптимальным условиям экспериментального исследования. Внедрение молекул красителя в поры силохрома производилось путём их пропитывания водным раствором эритрозина или эозина. После чего на силохром дополнительно наносили слой полимера – поливинилбутираля (ПВБ) или поливинилового спирта (ПВС). Различие между этими полимерами для нашего эксперимента состоит главным образом в проницаемости для молекул  $O_2$ . ПВС обладает хорошей проницаемостью для молекул атмосферного кислорода, а ПВБ напротив слабопроницаем.



Проведение иллюстративного эксперимента по наблюдению кросс-аннигиляции триплет-возбуждённых центров с молекулами кислорода на поверхности частицы сферической формы осуществлялось на примере микрочастиц  $Al_2O_3$ . Для этого порошок оксида алюминия пропитывали водным или спиртовым (этанол) раствором эритрозина и спрессовывали в «таблетку» для удобства проведения дальнейшего эксперимента. Концентрация эритрозина в растворе для пропитки составляла  $10^{-3}$  моль/л. Кроме того, были проведены измерения временных зависимостей ЗФ, сопровождающей процесс кросс-аннигиляции, от наличия полимерного покрытия (ПВБ или ПВС). Концентрация полимера в растворе составляла 10% по массе. Покрытие проводилось двумя способами:

- готовили раствор полимера вместе с эритрозином и этой смесью пропитывали порошок оксида алюминия;
- сначала пропитывали порошок раствором эритрозина, спрессовывали и лишь затем покрывали полимером.

### **2.3. Измерение спектров поглощения и люминесценции**

Измерение спектров поглощения исследуемых образцов производили с помощью двухлучевого спектрофотометра PG Instruments T70 с погрешностью измерений оптической плотности 0,002 относительных единиц. Перекрытие рабочего спектрального диапазона в этом спектрофотометре 190-1100 нм осуществляется с помощью дейтериевой и галогеновой ламп с точностью установки длины волны 0,3 нм и шириной оптической щели – 2 нм. Прилагаемое программное обеспечение позволяет в автоматическом режиме получать готовые спектры поглощения исследуемых растворов.

Измерение спектров люминесценции образцов производилось на спектроскопической установке, схема которой приведена на рис.2.14.

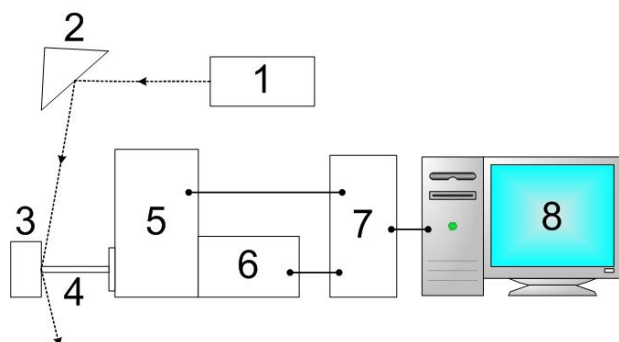


Рис.2.14. Блок-схема спектроскопической установки. 1- блок возбуждения; 2 – монохроматор или направляющее зеркало; 3 – исследуемый образец; 4 – оптическое волокно; 5 – монохроматор МДР-206; 6 – фотоэлектронный умножитель ФЭУ-84; 7 – блок управления; 8 – персональный компьютер (ПК)

В качестве источников возбуждения использовались LED (light emitting diode) с максимумом излучения на длине волны 460 нм (спектр излучения представлен на рис.2.15) и лазеры АТС 53-250 и LQ-529В.

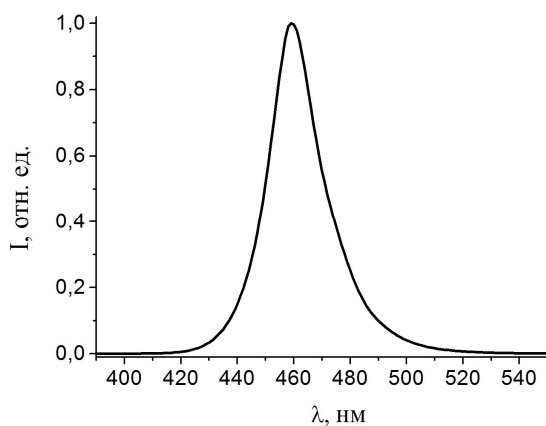


Рис.2.15. Спектр излучения LED

Возбуждение молекул красителя исследуемого образца на длине волны 532 нм осуществлялось непосредственным направлением лазерного излучения от твердотельного лазера с диодной накачкой АТС 53–250. Для формирования же излучения другой длины волны (430 и 445 нм) излучение LED фокусировали с помощью зеркального конденсора ЗРК-150 с увеличением 1, относительным отверстием 1:4 и фокусным расстоянием 101,5 мм. Затем сфокусированное излучение LED селектировали, используя монохроматор.

От исследуемого образца сигналы свечения либо фокусировались собирающей линзой на щели монохроматора, либо с помощью оптического волокна и специальной насадки заводились непосредственно в монохроматор МДР-206 (5 на рис. 2.14.) с регулируемыми входной и выходной щелями, с периодом дифракционной решетки 1200 штрихов на мм, фокусным

расстоянием зеркальных объективов 180 мм и относительным отверстием 1:4. Непосредственно с выходной щелью монохроматора (5 на рис. 2.14.) соединён ФЭУ-84 (6 на рис. 2.14.), данные с которого в автоматическом режиме обрабатывались на ПК, согласованно с данными, поступающими от монохроматора. Это позволяло после необходимой настройки наблюдать на экране ПК и далее работать с готовыми экспериментальными спектрами люминесценции.

#### 2.4. Измерение времяразрешенных сигналов замедленной флуоресценции

Для наблюдения времяразрешённых сигналов замедленной флуоресценции исследуемого образца использовалась экспериментальная установка, схема которой показана на рис.2.16.

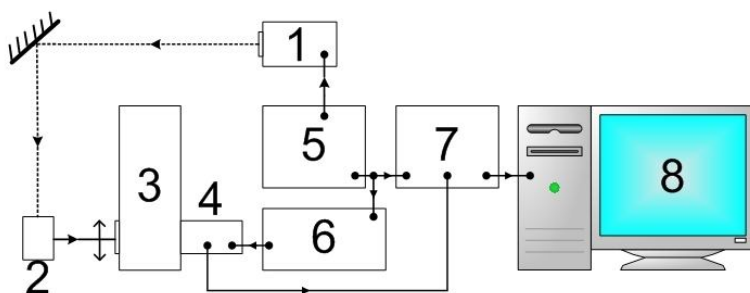


Рис.2.16. Блок-схема кинетической установки. 1 – импульсный лазер LQ-529B; 2 – вакуумированная кювета; 3 – монохроматор МДР-206; 4 – фотоэлектронный умножитель ФЭУ-84; 5 – импульсный высоковольтный генератор Г 5-56; 6 – импульсный генератор Г 5-15; 7 – цифровой осциллограф; 8 – ПК

Исследуемый образец помещался в вакуумируемую ячейку (2 на рис.2.16.). С помощью пластинчато-роторного масляного насоса ЗНВР-1Д производилась откачка воздуха из ячейки, обеспечивая разреженную атмосферу с остаточным давлением  $\sim 0,3$  Па. Возбуждение молекул красителя осуществлялось импульсами второй гармоники твердотельного лазера LQ-529B на иттрий-алюминиевом гранате, активированном ионами неодима ( $\text{IAG: Nd}^{3+}$ ), с длиной волны генерации 532 нм, длительностью импульса 10 нс и энергией 200 мДж, по результатам измерения термопарной головкой

Ophir 30A. Запуск лазера LQ-529B производился импульсом генератора Г5-56 (6 на рис.2.16.).

Молекулы красителя за время длительности импульса переходили в триплетное возбуждённое состояние. При большой концентрации кислорода происходило практически полное тушение сигналов фосфоресценции и замедленной флуоресценции (ЗФ), которые возрастали при постепенной откачке. Регистрацию сигнала ЗФ от триплет-триплетной аннигиляции производили при максимальной откачке или с постепенным увеличением давления для регистрации изменения сигнала с изменением концентрации кислорода. Излучение от образца фокусировалось системой линз на входной щели монохроматора МДР-206 (3 на рис.2.16.), соединённого с ФЭУ-84 (4 на рис.2.16.). Регистрация сигнала производилась на длине волны 680 нм.

Регистрируемый ФЭУ-84 времяразрешённый сигнал через цифровой осциллограф GDS-840, производивший автоматическое усреднение по 32 кривым, передавалась на ПК. Запуск осциллографа производился со второго канала генератора Г 5-56 одновременно с запуском генератора Г 5-15, «запирающего» ФЭУ, с задержкой в несколько десятков микросекунд относительно первого канала Г 5-56. Данная задержка между сигналами с первого и второго канала Г 5-56 необходима для синхронизации момента запуска осциллографа, генератора Г 5-15 и лазерного импульса. Подаваемым с генератора Г 5-15 импульсом отрицательной полярности (-100 В) на модулятор ФЭУ через разделительный конденсатор производилась модуляция чувствительности («запирание») ФЭУ на время генерации импульса лазером LQ-529B. Постоянная времени измерительного комплекса не превышала 1 мкс.

### **Глава 3. Кинетика тушения и кросс-аннигиляции электронно-возбуждённых центров в нанопористых средах с полостями сферической и цилиндрической формы**

#### **3.1 Квазистатическое тушение возбужденных молекул в сферических нанопорах по обменному и диполь-дипольному механизму в условиях конформационных переходов полимерной цепи с адсорбированными на ней молекулами акцептора**

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между внедрёнными в исследуемую систему молекулами давно используется для зондирования наноструктурированных сред [31, 32, 123], в том числе биологических [88-90]. Основой теории Фёрстера служит межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие, и характерный радиус переноса для фёрстеровского механизма составляет величину порядка 4-5 нм [1]. Для переноса по обменному, декстерову механизму характерные расстояния переноса – 0,7-1 нм [20]. Характерный масштаб переноса по обоим механизмам пригоден для измерения расстояний и размеров нанообъектов и наноструктур. Времяразрешённые сигналы затухания люминесценции донорных центров позволяют получать информацию о наноструктуре исследуемого объекта относительно простым способом, если реализован статический режим переноса [147]. Однако, в ряде случаев молекулы фотоактивных центров, участвующие в процессе переноса, способны менять своё местоположение, что может приводить к неправильной трактовке полученных сигналов люминесценции, следовательно, и к неверным оценкам пространственного масштаба нанообъекта. В пределе быстрой миграции молекул бинарный зонд практически перестаёт «чувствовать» размеры неоднородности структуры, и характерной длиной, в этом случае, служит лишь эффективный радиус переноса, параметрически зависящий от коэффициента диффузии реагентов [147, 222].

Нанопористая структура со сферическими или цилиндрическими полостями является одной из типичных исследуемых наносистем. Для закрепления внутри поры молекул бимолекулярного зонда может быть использована полимерная цепь. В ряде случаев полимерная макромолекула внутри сферической полости может быть нестатичной и совершать стохастические колебания вместе с закреплёнными на ней фотоактивными центрами в пределах малой пространственной области, с размерами от одного до нескольких ангстрем. Очевидно, что в случае закрепления на цепи молекул бинарного зонда кинетика безызлучательного переноса энергии в донор-акцепторной паре будет зависеть от характера связанного движения звеньев макромолекулы.

Перенос энергии между молекулами донора и акцептора экспериментально можно обнаружить по донорной люминесценции, интенсивность которой определяется концентрацией возбуждённых донорных центров. Поэтому теоретические расчёты проводили именно для этой величины.

Одним из вариантов размещения фотоактивных центров в такой системе может быть случай, когда молекулы донора жёстко закреплены на стенках сферической нанопоры, а молекулы акцептора равномерно распределены по полимерной цепи, находящейся внутри полости, и совершают стохастические колебания на звеньях этой цепи.

В этом случае, чтобы учесть подвижность акцептора, рассмотрим квазистатическое тушение электронно-возбуждённых молекул донора, распределённых по поверхности сферической поры, молекулами акцептора, закреплёнными на совершающей стохастические колебания полимерной цепи.

В начальный момент времени конфигурация доноров и акцепторов статична, и тушение происходит более эффективно на малых расстояниях, то есть в начальный момент времени кинетика тушения представляет собой статическое тушение доноров неоднородно распределёнными в поре

акцепторами и выражается в следующем виде:

$$n_D(t) \xrightarrow{t \rightarrow 0} n_0 \exp \left[ -\frac{t}{\tau_D} - N_A \int_0^R \int_0^\pi f(r) \{1 - \exp(-U(\rho)t)\} 2\pi r^2 \sin\theta dr d\theta \right], \quad (3.1)$$

где  $\rho = \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos\theta}$  - расстояние между донором и акцептором;  $n_0$  - начальная концентрация возбуждённых донорных центров в поре;  $\tau_D$  - время жизни возбуждённого состояния донора;  $N_A$  - число молекул акцептора в поре;  $U(\rho)$  - скорость переноса энергии в донор-акцепторной паре;  $f(r)$  - радиальное, нормированное на единицу ( $\int_V f(r) 4\pi r^2 dr = 1$ ,  $V$  - объём нанопоры) распределение звеньев полимерной цепи, а  $N_A f(r) = n_A(r)$  выражает пространственное распределение концентрации акцепторов в поре (при их однородном распределении по полимерной цепи). Геометрическая конфигурация донора и акцептора в сферической нанопоре схематически показаны на рис. 3.1.

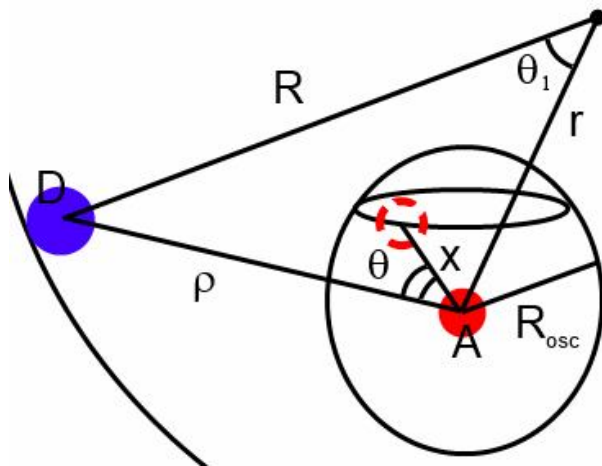


Рис. 3.1. Схематическое изображение части сферической нанопоры радиуса  $R$  с распределёнными по поверхности донорами и колеблющимися на полимерной цепи акцепторами

Случайные смещения акцептора, закреплённого на конформационно колеблющейся полимерной цепи, представляют собой случайные блуждания в потенциале  $V(r)$ . Форма потенциала может быть аппроксимирована кривой

с двумя минимумами (двухминный потенциал), параболой, линейной функцией или прямоугольной потенциальной ямой.

Для точного решения трёхмерной задачи для функции плотности распределения донор-акцепторных пар на полимерной цепи в сферической нанопоре с потенциалом  $V(r)$  и скоростью дистанционного переноса энергии  $U(r)$  необходимо найти решение уравнения Фоккера-Планка с дополнительным слагаемым  $U(|\mathbf{x} + \mathbf{c}|)g(r, \rho, \theta, t)$  для учёта передачи энергии от донорной молекулы на поверхности к «удалённым» акцепторам, для которых  $r \leq R$ .

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} g(r, \rho, \theta, t) = & -U(|\mathbf{x} + \mathbf{c}|)g(r, \rho, \theta, t) + D \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left[ \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial r} V(r) \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right\} g(r, \rho, \theta, t) \end{aligned} \quad (3.2)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии акцептора, колеблющегося на звеньях полимерной цепи («коэффициент диффузии» звеньев макроцепи в поле  $V(r)$ ),  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура.

Решение уравнения (3.2) для произвольных функций  $V(r)$  и  $U(r)$  возможно только численными методами, поэтому при малых колебаниях можно построить приближённый вариант теории с использованием концепции квазистатического тушения с учётом смещений звеньев относительно их равновесных положений. Для корректного учёта диффузионных флуктуаций акцептора вводится эффективная скорость квазистатического дистанционного переноса энергии в виде:

$$U_{eff}(\rho, t) = \int_0^{R_{osc}} \int_0^\pi U(|\mathbf{x} + \mathbf{c}|) g_0(x, t) 2\pi x^2 \sin \theta dx d\theta, \quad (3.3)$$



здесь  $R_{osc}$  - амплитуда смещения акцептора. Плотность распределения  $g_0(r, t)$  - функция нулевого приближения, решение уравнения (3.2) без реакционного слагаемого  $U(|\mathbf{x} + \mathbf{c}|)g(r, \rho, \theta, t)$ .

Тогда из уравнения  $P_t'(\rho, t) = -U_{eff}(\rho, t)P(\rho, t)$  для вероятности  $P(\rho, t)$  отсутствия переноса энергии в донор-акцепторной паре получается выражение:

$$P(\rho, t) = \exp\left[-\int_0^t U_{eff}(\rho, t') dt'\right].$$

И концентрация возбуждённых молекул донора, распределённых по поверхности сферической нанопоры, заполненной полимерной цепью с функцией распределения  $f(r)$ , и колеблющимися на ней акцепторами, будет определяться выражением:

$$n_D(t) = n_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_D} - N_A \int_0^R \int_0^\pi f(r) \left\{1 - \exp\left[-\int_0^t U_{eff}(\rho, t') dt'\right]\right\} 2\pi r^2 \sin\theta_1 dr d\theta_1\right], \quad (3.4)$$

здесь  $\rho = \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rrcos\theta_1}$ , подробнее используемые геометрические параметры показаны на рис.3.1.

В случае сферически симметричной потенциальной ямы

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < R_{osc} \\ \infty, & r \geq R_{osc} \end{cases}$$

Амплитуда смещения акцептора  $R_{osc}$  должна удовлетворять граничному условию  $\partial g_0(r, t) / \partial r|_{r=R_{osc}} = 0$ . Тогда  $g_0(r, t)$  принимает вид:

$$g_0(r, t) = \frac{3}{4\pi R_{osc}^3} \left[ 1 + \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{\infty} \left( 1 + \lambda_k^2 R_{osc}^2 \right) \frac{\sin(\lambda_k r)}{\lambda_k r} \exp(-\lambda_k^2 D t) \right], \quad (3.5)$$

где  $\lambda_k$  - положительные корни уравнения  $tg(\lambda_k R_{osc}) = \lambda_k R_{osc}$ .

Перенос энергии электронного возбуждения с донора на акцептор может происходить по обменному и диполь-дипольному механизму. Скорость дистанционного переноса энергии  $U(r)$  для этих случаев будет иметь вид:  $U(r) = U_0 (R_F / r)^6$  для фёрстерового переноса энергии по диполь-дипольному механизму и  $U(r) = U_0 \exp[-2(r - r_0)/L]$  - для обменного, где параметр  $L$  - характерный масштаб перекрытия электронных оболочек взаимодействующих молекул, его величина порядка 0,1 нм;  $r_0$  - минимальный радиус донор-акцепторной пары.

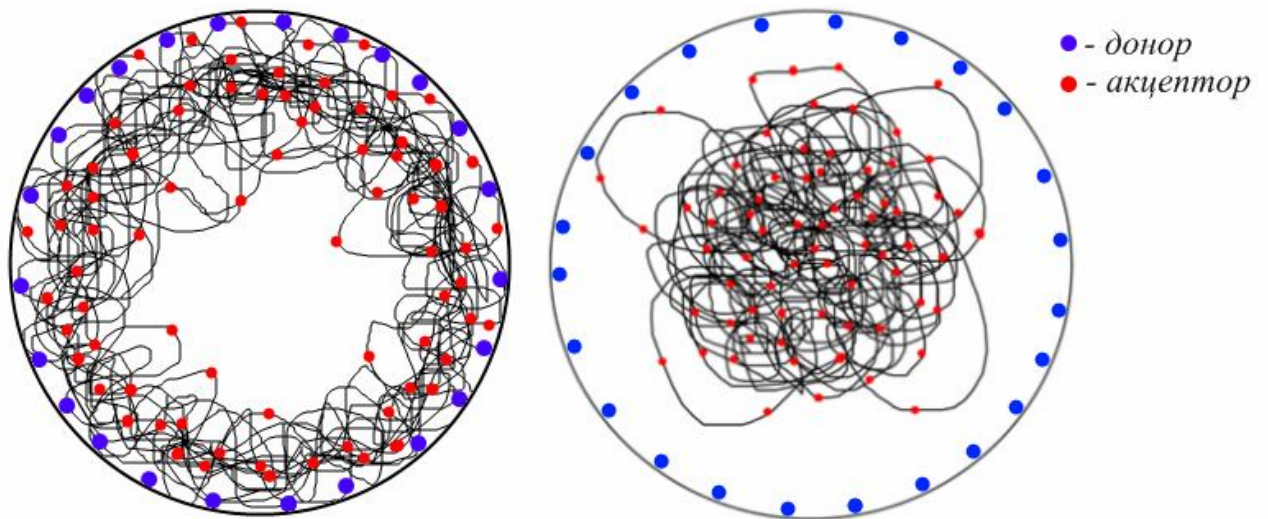


Рис.3.2. Сферическая нанопора с внедрённой полимерной макромолекулой в двух конфигурациях: с закреплёнными на ней молекулами акцептора и распределёнными по поверхности полости донорами

Кроме того, в сферической нанопоре звенья полимерной цепи могут быть сконцентрированы в центре или распределены по поверхности рис.3.2,

что меняет функцию распределения  $f(r)$ . Для сконцентрированной в центре сферической нанопоры полимерной цепи [223]:

$$f(r) = \frac{1}{2\pi R r^2} \sin^2\left(\frac{\pi r}{R}\right); \quad (3.6)$$

для распределённой по поверхности макромолекулы функцию распределения можно смоделировать с помощью  $\delta$ - потенциала притяжения  $V(r) = -\alpha \delta(r - r_0)$  на расстоянии  $r_0$  от поверхности сферической нанопоры [224]:

$$f(r) = \begin{cases} A^2 \frac{sh^2(qr)}{r^2}, & 0 < r < r_0 \\ A^2 \frac{sh^2(qr_0)}{sh^2[q(R-r_0)]} \frac{sh^2[q(R-r)]}{r^2}, & r_0 < r < R \end{cases}, \quad (3.7)$$

где  $A$  - нормировочная постоянная,  $q$  - решение уравнения:

$$q [cth(qr_0) + cth(q(R-r_0))] = \frac{6\alpha}{a^2 k T}. \quad (3.8)$$

Здесь  $a$  - размер мономера полимерной цепи,  $T$  - температура в Кельвинах,  $k$  - постоянная Больцмана.

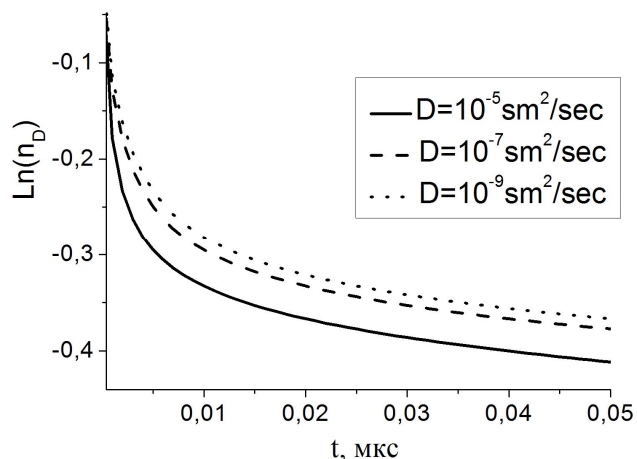


Рис. 3.3. Временные изменения концентрации донорных центров в сферической полости с распределёнными по поверхности полимерными макромолекулами в случае переноса энергии по механизму Декстера для различных значений коэффициента диффузии

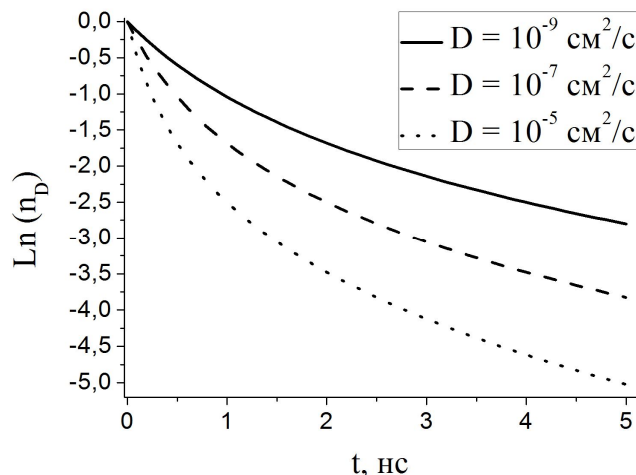


Рис. 3.4. Временные изменения концентрации донорных центров в сферической полости с распределёнными по поверхности полимерными макромолекулами в случае переноса энергии по механизму Ферстера для различных значений коэффициента диффузии

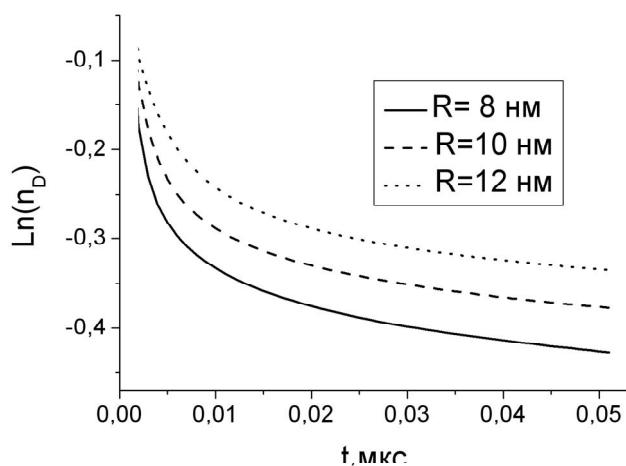


Рис. 3.5. Временные изменения концентрации донорных центров в сферической полости с распределёнными по поверхности полимерными макромолекулами в случае переноса энергии по механизму Декстера для различных значений радиуса поры

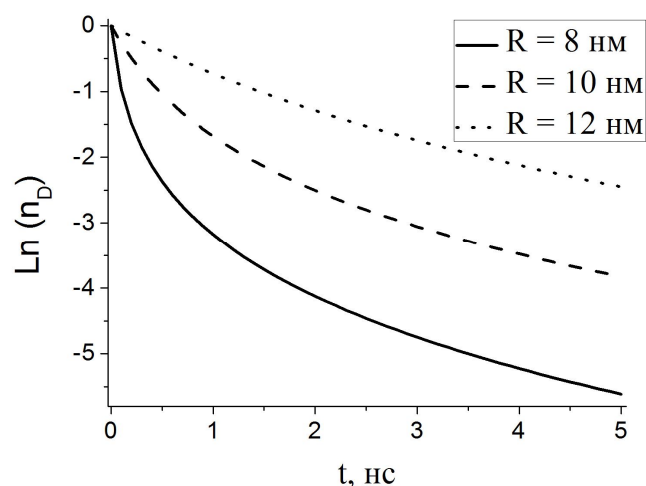


Рис. 3.6. Временные изменения концентрации донорных центров в сферической полости с распределёнными по поверхности полимерными макромолекулами в случае переноса энергии по механизму Ферстера для различных значений радиуса поры

В результате математических расчётов для распределённой по поверхности сферической нанопоры полимерной цепи для переноса энергии по обоим механизмам получили временные изменения концентрации донорных центров, определяющих соответственно экспериментально измеряемый сигнал, показанные на рис. 3.3. -3.6. Расчёты произведены для

следующих значений параметров:  $r_0 = 0.3 \text{ нм}$ ,  $R = 10 \text{ нм}$ ,  $U_0 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $D = 10^{-7} \text{ см}^2 / \text{с}$ ,  $R_{osc} = 0.5 \text{ нм}$ ,  $N_A = 100$ ,  $\tau_D = 10^{-3} \text{ с}$ .

Из рис. 3.3. -3.6. видны существенные различия во времени разворачивания кинетики тушения донорных центров в случае различных механизмов переноса энергии с донора на акцептор (диполь-дипольный или обменный). Из-за особенностей протекания процесса тушения по механизму Декстера и по механизму Фёрстера в первом случае кинетика тушения разворачивается в микросекундном диапазоне, а во втором – в наносекундном.

Из сравнения рис. 3.3.-3.6. видно, что наиболее чувствительным к коэффициенту диффузии и радиусу наночастицы в случае распределения акцептора на полимерной цепи, адсорбированной на поверхности сферической полости, является кинетика тушения донора при переносе энергии по механизму Фёрстера. Это может быть связано с тем, что стохастические колебания полимерной цепи вносят большой вклад при разворачивании кинетики в наносекундном диапазоне. Либо при переносе энергии по диполь-дипольному механизму влияние изменения положения акцептора вблизи донора значительно сильнее.

Следовательно, в случае распределения акцептора на полимерной цепи вблизи поверхности сферической наночастицы при протекании переноса энергии по диполь-дипольному механизму нельзя пренебрегать колебаниями акцептора. Отсутствие учёта колебаний при таком расчёте может привести к неправильной интерпретации экспериментальных результатов.

Для сконцентрированной в центре сферической нанопоры полимерной цепи и переноса энергии по обоим механизмам временные изменения концентрации донорных центров, определяющих соответственно экспериментально измеряемый сигнал, показаны на рис. 3.7 -3.10.

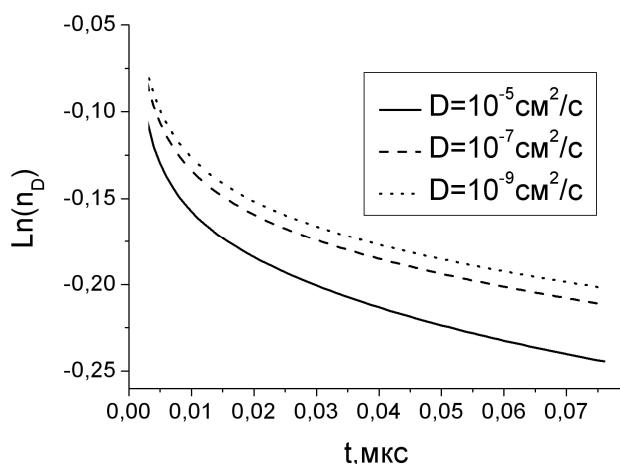


Рис. 3.7. Временные изменения концентрации донорных центров в сферической полости со сгруппированными в центре полимерными макромолекулами в случае переноса энергии по механизму Декстера для различных значений коэффициента диффузии

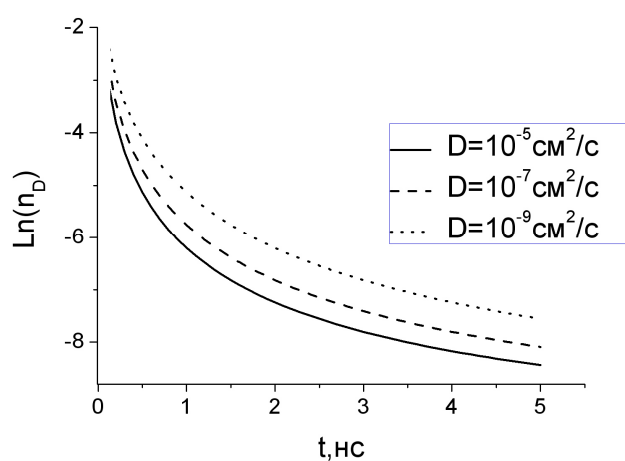


Рис. 3.8. Временные изменения концентрации донорных центров в сферической полости со сгруппированными в центре полимерными макромолекулами в случае переноса энергии по механизму Ферстера для различных значений коэффициента диффузии

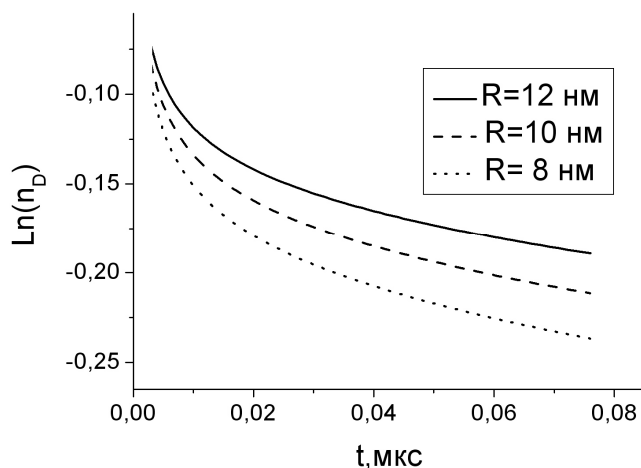


Рис. 3.9. Временные изменения концентрации донорных центров в сферической полости со сгруппированными в центре полимерными макромолекулами в случае переноса энергии по механизму Декстера для различных значений радиуса поры

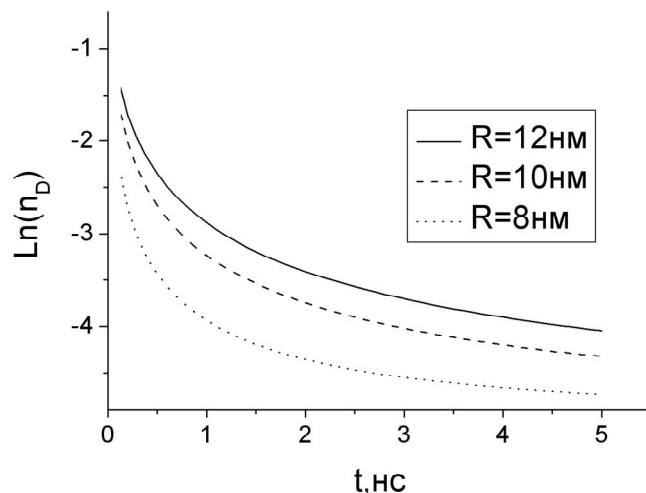


Рис. 3.10. Временные изменения концентрации донорных центров в сферической полости со сгруппированными в центре полимерными макромолекулами в случае переноса энергии по механизму Ферстера для различных значений радиуса поры

В случае полимерной цепи сконцентрированной в центре полости изменение коэффициента диффузии и радиуса полости влияют примерно одинаково на оба механизма переноса энергии, и изменение кинетики тушения донора при этом значительно меньше, чем в случае приповерхностного распределения полимерной цепи. Такое изменение можно объяснить расположением всех акцепторов в некотором отдалении от доноров, в то время, как приповерхностное распределение полимерной цепи

обеспечивало очень тесное расположение доноров и акцепторов. Тем не менее, и в случае центрального распределения полимерной цепи наиболее чувствительным кинетика тушения донорных молекул к изменению радиуса полости оказалась в случае переноса энергии на акцептор по диполь-дипольному механизму.

### 3.2. Квазистатическое тушение возбужденных молекул в сферических нанопорах по обменному и диполь-дипольному механизму в условиях конформационного движения полимерной цепи с адсорбированными на ней молекулами донора

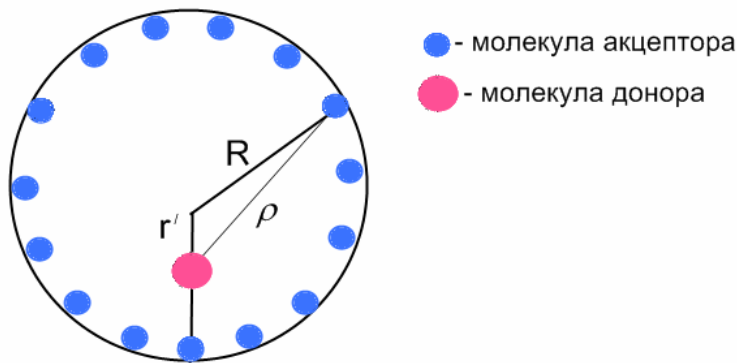


Рис.3.11 Схематическое изображение нанопоры с молекулами донора и акцептора в ней

Возможна ситуация обратная описанной выше, когда закреплённым неподвижно на стенках сферической нанопоры можно считать молекулы акцептора, а стохастически колеблющимися на звеньях полимерной цепи – молекулы донора. В этом случае задача симметрична относительно оси, проходящей через центр поры и молекулу донора. Для статического случая с донором на расстоянии  $r$  от центра сферической нанополости радиуса  $R$  (рис. 3.11) вероятность отсутствия дезактивации донора к моменту времени  $t$  будет выглядеть в виде:

$$P(t|r') \xrightarrow{t \rightarrow 0} \exp \left[ -\frac{t}{\tau_D} - 2\pi \tilde{n}_A R^2 \int_0^\pi \{1 - \exp[U(\rho)t] \sin \theta d\theta \} \right] \quad (3.9)$$

где  $\rho = \sqrt{R^2 + r'^2 - 2Rr' \cos \theta}$

$U(\rho)$  - скорость дистанционного переноса энергии;

$\tilde{n}_A$  - число молекул акцептора на единицу площади;

$\tau_D$  - время жизни донора в возбуждённом состоянии.

Для донора же, совершающего стохастические колебания со звеньями полимерной цепи возле равновесного положения  $r'$ , скорость дистанционного переноса энергии  $U(\rho)$  становится случайной функцией, поскольку расстояние от центра  $r' \rightarrow r' + x(t)$ , где  $x(t)$  - случайный процесс.

При равномерном распределении молекул акцептора по поверхности сферической полости и однородном распределении донора по звеньям полимерной макромолекулы, вместе с которой он совершает стохастические колебания, такие колебания являются малыми, поэтому можно рассматривать данный случай как квазистатистический.

Тогда для нахождения наблюдаемой величины – результирующей интенсивности свечения донора необходимо найти суперпозицию кинетик с усреднённой (с плотностью  $g_0(x, t)$ ) вероятностью с весовой функцией  $f_D(r)$ .

В этом случае, выражения для усреднённой вероятности и интенсивности свечения донорных центров будет выглядеть в виде (3.10) и (3.11) соответственно.

$$P(r, t) = \int_{-x_0}^{x_0} \exp \left[ -t / \tau_D - 2\pi \tilde{n}_A R^2 \int_0^\pi \{1 - \exp[-U(\rho)t]\} \sin \theta d\theta \right] g_0(x, t) dx, \quad (3.10)$$

$$I_D(t) = 4\pi n_0 \int_0^R f_D(r) P(r, t) r^2 dr, \quad (3.11)$$



где введены следующие обозначения:

$g_0(r, t)$  - сферически симметричная функция Грина, которая для случая прямоугольной потенциальной ямы определяется по формуле (3.5);

$f_D(r)$  - функция распределения донора в поре, при равномерном распределении молекул донора по макромолекуле, соответствует функции распределения звеньев полимерной цепи в поре, её вид показан в формулах (3.6) и (3.7) для сгруппированной в центре поры и по её поверхности соответственно;

Значение расстояний  $r$ ,  $R$ ,  $\rho$ ,  $x$  показаны на рис.3.12.

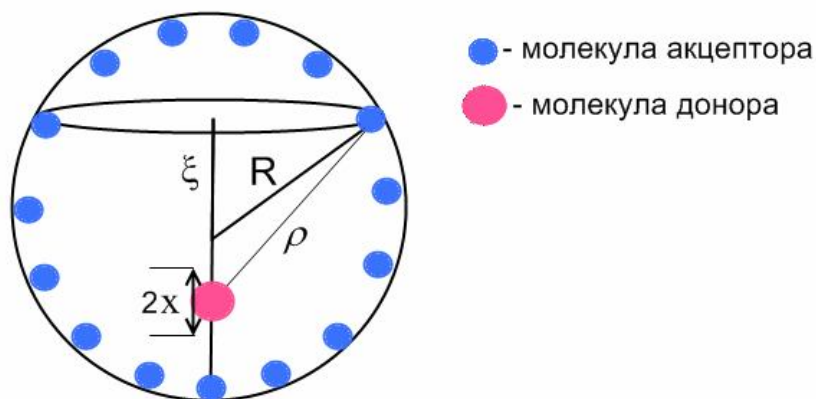


Рис.3.12. Схематическое изображение нанопоры с молекулами донора и акцептора в ней

Для реализации модели справедливы также два механизма переноса энергии электронного возбуждения от донора к акцептору – механизм фёрстера и механизм декстера, скорости дистанционного переноса энергии  $U(r)$  для которых будут иметь вид:  $U(r) = U_0 (R_F / r)^6$  для фёрстерового переноса энергии по диполь-дипольному механизму и  $U(r) = U_0 \exp[-2(r - r_0) / L]$  - для обменного.

Также возможны различные конформации полимерной цепи: в центре нанопоры и у её поверхности, схематическое изображение таких пор приведены на рис.3.13. и 3.14.

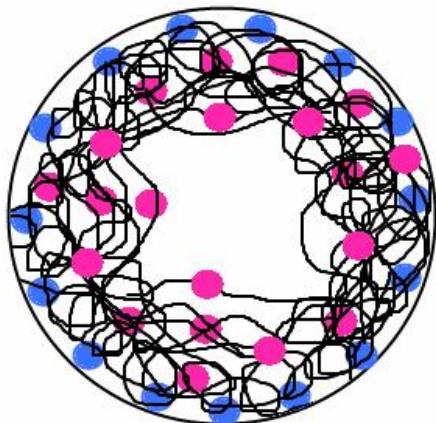


Рис. 3.13 Изображение нанопоры с донором, адсорбированным звеньями полимерной цепи, и акцептором, жёстко закреплённым на стенках поры. В случае максимума плотности звеньев **вблизи стенок полости**

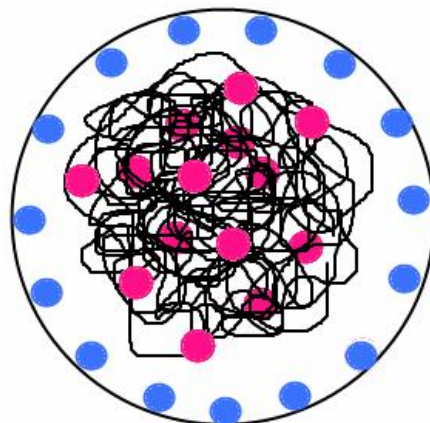


Рис. 3.14 Изображение нанопоры с донором, адсорбированным звеньями полимерной цепи, и акцептором, жёстко закреплённым на стенках поры. В случае максимума плотности звеньев **в центре полости**

Рис. 3.14. Изображение нанопоры с донором, адсорбированным звеньями полимерной цепи, и акцептором, жёстко закреплённым на стенках поры. В случае максимума плотности звеньев в центре полости

В результате математических расчетов с учётом конформации полимерной цепи (в центре поры или у её поверхности) и безызлучательного переноса энергии по механизму Декстера графики интенсивности излучения донора будут иметь вид, показанный на рис. 3.15-3.18. Для расчетов были приняты следующие значения констант  $r_1 = 0.3 \text{ нм}$ ,  $R_{por} = 10 \text{ нм}$ ,  $U_0 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,

$$D = 10^{-7} \text{ см}^2 / \text{с}, \quad r_m = 0.5 \text{ нм}, \quad R_{osc} = 0.5 \text{ нм}, \quad N_A = 100, \quad \tau_D = 10^{-3} \text{ с}.$$

Из рис. 3.17. и 3.18. видно, что при расположении звеньев полимерной цепи вблизи поверхности поры интенсивность излучения донора более чувствительна, чем при конформации звеньев в центре полости. Это может объясняться большей площадью взаимодействия донора электронного возбуждения с акцептором и соответственно при изменении радиуса поры это приводит к большим её изменениям, что и имеет отражение в изменении

ИНТЕНСИВНОСТИ.

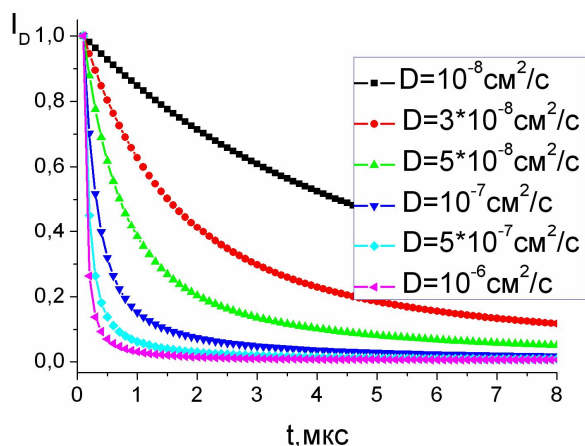


Рис. 3.15. Декстеровский перенос энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **в центре полости**. Различные коэффициенты диффузии смещающихся звеньев цепи

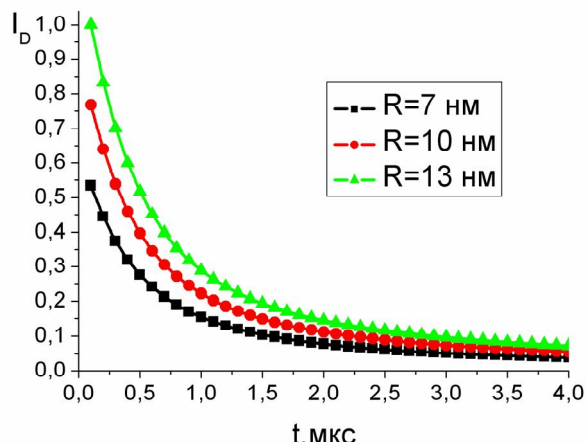


Рис. 3.16 Декстеровский перенос энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **в центре полости**. Различные значения радиуса нанополости

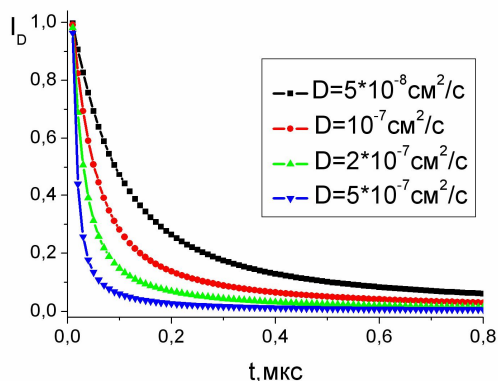


Рис. 3.17. Декстеровский перенос энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **вблизи стенок** полости. Различные коэффициенты диффузии смещающихся звеньев цепи.

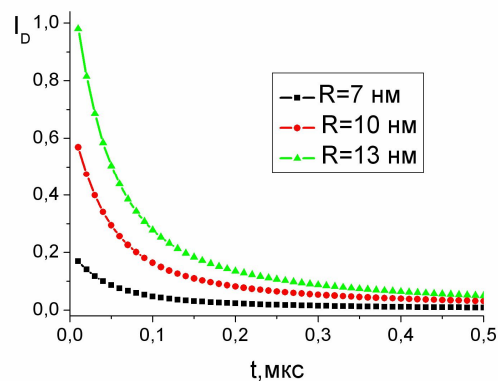


Рис. 3.18. Декстеровский перенос энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **вблизи стенок** полости. Различные значения радиуса нанополости

Для различных коэффициентов диффузии из рис. 3.15., 3.17. можно наблюдать уменьшение изменения интенсивности сигнала донорных центров при увеличении диффузии больше  $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ .

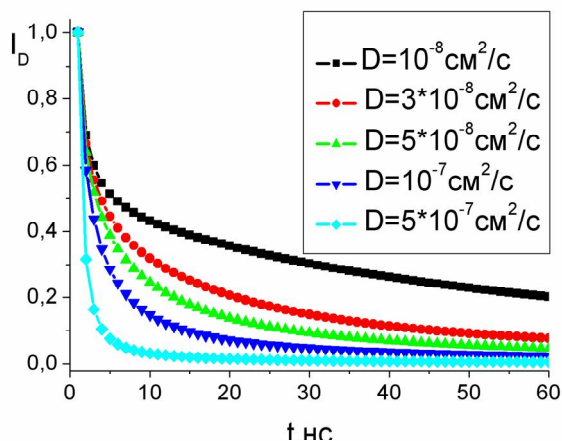


Рис. 3.19. Фёрстеровский перенос энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **в центре полости**. Различные коэффициенты диффузии смещающихся звеньев цепи

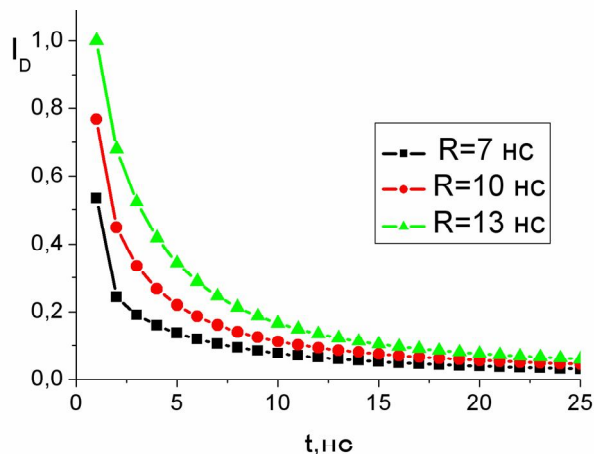


Рис. 3.20. Фёрстеровский перенос энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **в центре полости**. Различные значения радиуса нанополости

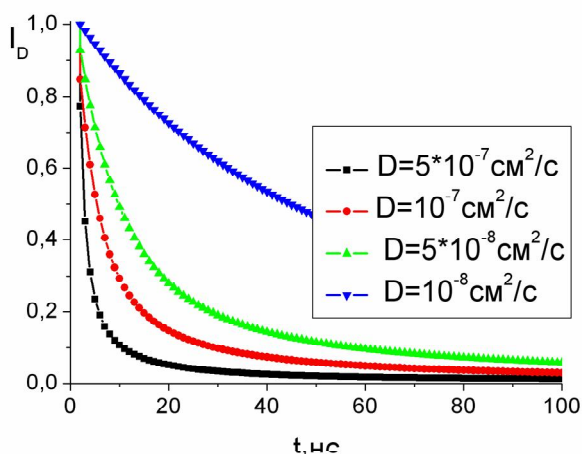


Рис. 3.21. Фёрстеровский перенос энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **вблизи стенок** полости. Различные коэффициенты диффузии смещающихся звеньев цепи.

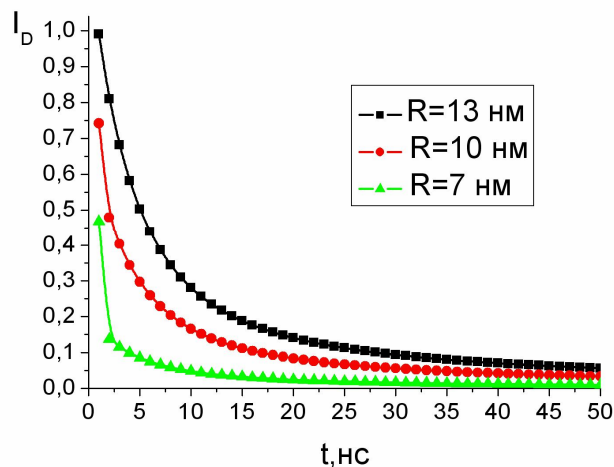


Рис. 3.22. Фёрстеровский перенос энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **вблизи стенок** полости. Различные значения радиуса нанополости

При учёте безызлучательного переноса энергии по механизму Фёрстера для интенсивности сигнала люминесценции донора были получены следующие графики (рис. 3.19.-3.22.).

На рис. 3.19.-3.22. представлены кривые затухания населенности донорных состояний в нанопорах при индуктивно-резонансном механизме переноса энергии электронного возбуждения. Очевидно, что в этом случае кинетика процессов разворачивается на наносекундном диапазоне времен. На рис. 3.19.-3.22. показаны зависимости кинетических кривых тушения от

коэффициента диффузии стохастических смещений звеньев макроцепи в порах с различным радиальным распределением плотности звеньев. Из графиков видно, что при преимущественном расположении звеньев полимерной цепи вблизи поверхности поры интенсивность излучения донора более чувствительна к изменениям коэффициента диффузии этих звеньев, по сравнению с конформацией макроцепи, обеспечивающей избыточную локализацию звеньев в центре полости. Это может быть связано с тем, что радиус нанопоры соизмерим с ферстеровским радиусом переноса, и при преимущественном размещении донорных молекул в центре полости (рис. 3.19.) эффективное число тушителей возрастает по сравнению со случаем приповерхностного размещения (рис. 3.21.). Таким образом, имеет место ситуация прямо противоположная той, что наблюдается в случае декстерового тушения (рис. 3.15.-3.17.).

Как и в случае обменно-резонансного тушения кинетика распада возбужденных состояний при безызлучательном переносе энергии по механизму Фёрстера оказалась чувствительной к изменениям радиуса нанопоры. Однако, эти изменения теперь не столь ярко выражены, как в случае обменного тушения. В целом тенденция для более медленного распада возбужденных донорных состояний с приповерхностной их локализацией при диполь-дипольном переносе энергии остается в силе и при варьировании радиуса нанопоры.

Обращает на себя внимание и тот факт, что для различных радиусов пор, также как и при декстеровом механизме, временные изменения интенсивности люминесценции донора для конформации полимерной цепи с максимумом плотности звеньев по краям поры (рис. 3.22.) более значительные, чем при конформации звеньев в центре поры (рис. 3.20.)

### 3.3. Кросс-аннигиляция электронных возбуждений свободно блуждающих по объёму сферической нанопоры молекул кислорода, с закреплёнными на полимерной цепи или на поверхности нанополости иммобилизованными триплет-возбуждёнными центрами

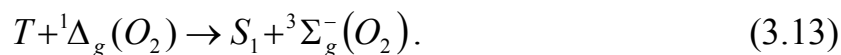
Кроме того для исследования пористых систем кроме донор-акцепторного переноса по механизмам Декстера и Фёрстера может использоваться реакция кросс-аннигиляции электронных возбуждений. Данная реакция может проходить между фотоактивными центрами с высоким квантовым выходом в триплетные состояния, закреплёнными внутри нанополости, и молекулами кислорода, свободно блуждающими с некоторым коэффициентом диффузии  $D$  в зависимости от вязкости окружающей среды. В таком случае реакция кросс-аннигиляции будет чувствительна к геометрии поры, в которой протекает, за счёт формирования особого неэйнштейновского блуждания молекул кислорода в структурах с ограниченной геометрией.

Взаимодействие молекул атмосферного кислорода с триплет-возбуждёнными центрами (Т-центрами) протекает в две стадии:



где  $T$  - триплетное состояние люминофора,  $S_0$  - основное (синглетное по спиновой мультиплетности) состояние люминофора,  ${}^3\Sigma_g^-(O_2)$  - основное (триплетное) состояние молекулы кислорода,  ${}^1\Delta_g(O_2)$  - возбуждённое (синглетное) состояние молекулы кислорода. Таким образом, на первой стадии происходит тушение триплет-возбуждённых молекул люминофора и переход молекул кислорода в электрон-возбуждённое синглетное состояние  ${}^1\Delta_g(O_2)$ , которые, в свою очередь, приближаясь на достаточное для реакции

расстояние к избежавшим дезактивации триплетным центрам, вступают с ними в реакцию кросс-аннигиляции (3.13)



Здесь  $S_1$  - первое возбуждённое синглетное состояние люминофора, являющееся «флуорогенным», благодаря чему процесс (3.13) сопровождается замедленной флуоресценцией (ЗФ) сенсбилизатора. Двухстадийная реакция (3.12)-(3.13) имеет более сложную, по сравнению с одностадийной, кинетику. В рассматриваемом случае её формирование зависит и от характера пространственного распределения молекул люминофора.

При распределении фотоактивных центров, являющихся донрами в реакции (3.12), по поверхности сферической нанопоры, заполненной молекулами кислорода, схематично такую ситуацию можно изобразить в виде рис. 3.23.

В данной модели для нахождения точного решения радиусы молекул 1-го и 2-го рода считаются одинаковыми.

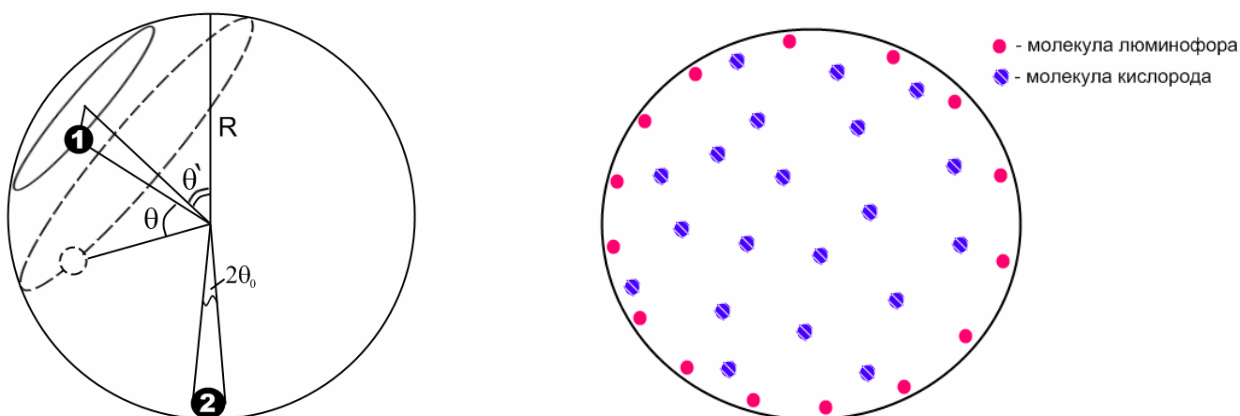


Рис. 3.23. Модель сферической нанопоры с внедрёнными молекулами,  $R$  – радиус сферической нанопоры,  $\theta_0$  - так называемый угол взаимодействия,  $\theta$  - угол между положением молекулы в момент времени  $t$  и стартовым,  $\theta'$  - угол, с помощью интегрирования по которому учитывается однородное распределение, 1 – молекулы акцептора, 2 – молекулы донора

В случае процесса кросс-аннигиляции диффузно движущихся по объёму нанопоры возбуждённых молекул  $O_2$ , контактно реагирующих с триплет возбужденными центрами (Т-центрами), закреплёнными на её поверхности, для парциальной скорости аннигиляции электронных возбуждений будет справедливо выражение:

$$K(t|\theta') = 8\pi^2 R r_0 D \left( \frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_{\theta=\pi-\theta_0},$$

где  $G(t, \theta|\theta')$  - функция Грина уравнения диффузии на сфере,  $R$  - радиус поры,  $r_0$  - радиус молекулы фотоактивного центра.

$$G(t, \theta|\theta') = \sum_k \frac{(2k+1)}{4\pi R^2} P_k(\cos\theta) P_k(\cos\theta') \exp\left[-\frac{k(k+1)Dt}{R^2}\right],$$

$D$  – коэффициент диффузии;  $P_k(\cos\theta)$  – полином Лежандра степени  $k$ .

Среднюю, по поверхности нанопоры, плотность Т-центров получаем интегрированием парциальных кинетических режимов для аннигиляции односортовых возбуждений с начальной плотностью  $n_0$ .

$$n(t) = \frac{1}{2} n_0 \int_0^{\pi-\theta_0} \frac{\sin\theta d\theta}{1 + n_0 S(t|\theta')}, \quad S(t|\theta') = \int_0^t K(t'|\theta') \exp(-t'/\tau_T) dt'.$$

Здесь  $\tau_T$  – время жизни возбуждённого триплетного состояния люминофора. Для интенсивности аннигиляционной замедленной флуоресценции в этом случае можно записать



$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2} n_0^2 \exp\left(-\frac{2t}{\tau_T}\right) \int_0^{\pi-\theta_0} \frac{K(t|\theta') \sin \theta' d\theta'}{[1+n_0 S(t|\theta')]^2}. \quad (3.14)$$

В двухкомпонентной системе «Т-центры – молекулярный кислород», с выраженной кросс-аннигиляцией, средняя по поверхности поры концентрация возбуждённых триплетных центров определяется выражением:

$$n_T(t) = \frac{1}{2} n_0 \int_0^{\pi-\theta_0} \exp\left[-t/\tau_T - \int_0^t K(t'|\theta) dt'\right] \sin \theta d\theta, \quad (3.15)$$

а парциальная концентрация молекул синглетного кислорода:

$$n_{\Delta}(t|\theta) = n_{ox} \int_0^t K(t'|\theta) n_T(t'|\theta) \exp\left[\frac{t'-t}{\tau_{\Delta}} - \int_{t'}^t [K(t''|\theta) + K_{\Delta}(t)] n_T(t''|\theta) dt''\right] dt' \quad (3.16)$$

В результате проведенных вычислений получены графики временных зависимостей концентрации триплет-возбуждённых фотоактивных центров, пропорциональной интенсивности фосфоресценции (Рис.3.24.) и интенсивности замедленной флуоресценции (Рис.3.25) для пор разных размеров. Статическая аннигиляция между Т-молекулами красителя в кинетической модели не учитывалась.

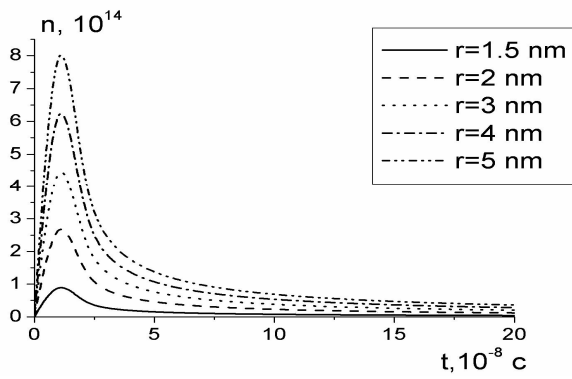


Рис.3.24. Графики временных зависимостей концентрации возбуждённых молекул для пор разного радиуса

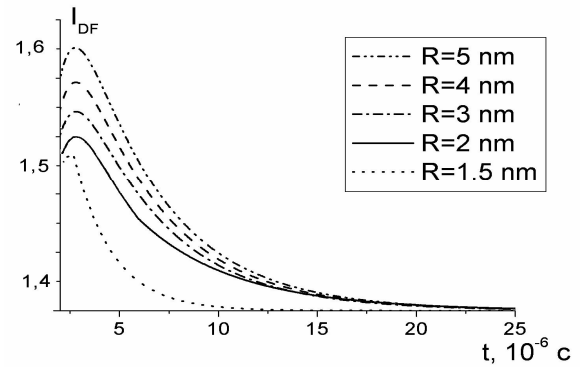


Рис.3.25. Графики временных зависимостей интенсивности замедленной флуоресценции красителя для различных радиусов пор

Из графиков видно, что при увеличении радиуса поры происходит рост амплитуды сигнала люминесценции и его «затяжка» во времени, что и наблюдалось в экспериментах (Рис. 3.26).

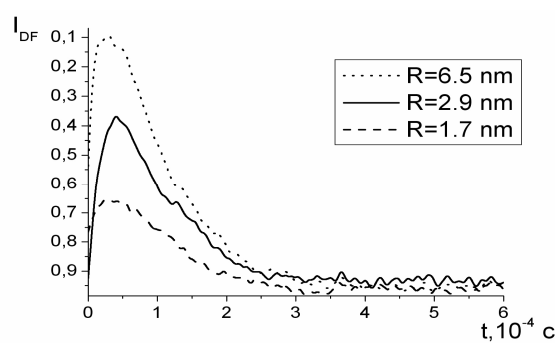


Рис. 3.26. Экспериментальные кинетические сигналы интенсивности ЗФ для разных давлений кислорода в системе

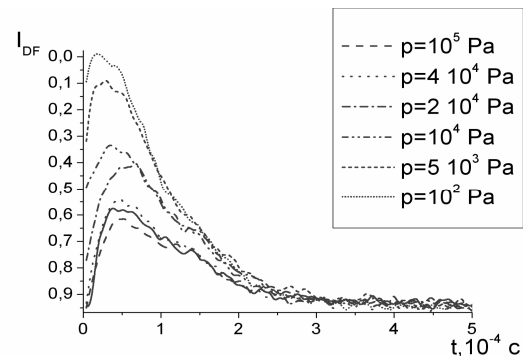


Рис. 3.27. Экспериментальные кинетические кривые ЗФ для пористых стекол с разными радиусами пор

Экспериментальные исследования проводились с использованием пористых стёкол со средним радиусом пор 6,5; 2,9 и 1,7 нм. В качестве фотоактивных закреплённых молекул выступали акридиновый оранжевый и эритрозин, парными по аннигиляции мобильными молекулами являлись молекулы кислорода ( $^1\Delta_g(O_2)$ ). В результате были получены сигналы замедленной флуоресценции при различных радиусах пор (рис. 3.26.) и давлениях воздуха, соответствующих разному количеству кислорода (рис. 3.27.). Сигналы ЗФ при различных давлениях на рис. 3.27 приведены для

одного образца с радиусом  $R = 1,7 \text{ нм}$ , так как характер изменения кривых с давлением для всех трёх образцов с разными радиусами пор был аналогичен.

### Нанопора с полимерной цепью

Также возможен случай, когда фотоактивные центры распределены не по поверхности полости, а закреплены на полимерной макромолекуле внутри сферической нанопоры. В этом случае распределение триплетных центров внутри поры будет зависеть от конформации полимерной цепи. В зависимости от самой макромолекулы и свойств пористого материала макромолекула в полости может оказаться в одной из двух радикально противоположных конформаций: сгруппированной в центре и распределённой по поверхности. Вид сферической нанопоры для таких случаев представлен на рис.3.28.

Рассмотрим кинетику двустадийной реакции (3.12)-(3.13) свободно блуждающего кислорода с участием электрон-возбуждённых триплетных молекул, закреплённых равномерно на внедрённой в сферическую нанопору полимерной цепи. Кислород в этом случае свободно диффундирует по всей поре. Если фотоактивные центры закреплены на полимерной цепи равномерно, то их распределение в поре будет повторять распределение полимерной цепи.

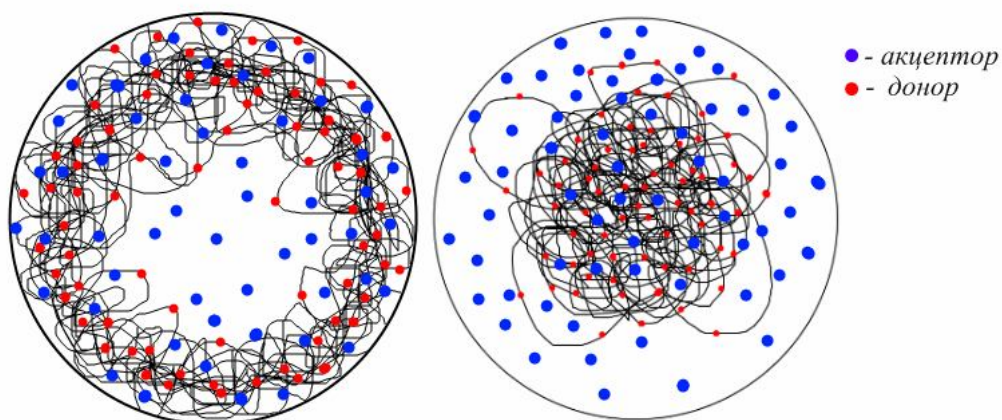


Рис. 3.28. Схематическое изображение сферической нанопоры с внедрённой полимерной цепью в двух конфигурациях с закреплёнными на ней молекулами донора, и свободно блуждающими по объёму сферической поры молекулами акцептора (кислорода)

Тогда распределение концентрации триплетных центров  $n_T(\mathbf{r}, t)$  будет следовать закону  $n_T(\mathbf{r}, t) = \eta f(t)n(\mathbf{r})$ , где  $\eta$  - квантовый выход,  $f(t)$  - временной фактор дезактивации триплетных состояний,  $n(\mathbf{r})$  - радиальное распределение концентрации в сферической нанопоре.

Для концентрации дельта-кислорода  $n_\Delta(r, t)$  в данном случае можно записать уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_\Delta(r, t) = D_\Delta \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r n_\Delta(r, t) - \frac{1}{\tau_\Delta} n_\Delta(r, t) + \\ + 4\pi r_m D_m^\Sigma n_T(r, t) n_{ox}(r) - 4\pi r_m D_m^\Delta n_T(r, t) n_\Delta(r, t) \end{aligned} \quad (3.16)$$

Коэффициенты диффузии в уравнении снабжены индексами электронных состояний молекул кислорода и символом  $m$ , указывающим на микроскопический характер случайных блужданий кислорода в малых областях полимерной структуры,  $\tau_\Delta$  - время жизни  $\Delta$  - кислорода,  $r_m$  - радиус реакции взаимодействия триплетного центра с молекулой кислорода.

Решение в общем случае данного уравнения возможно лишь численными методами из-за наличия последнего слагаемого, содержащего в себе обе искомых величины  $n_T(r, t)$  и  $n_\Delta(r, t)$ . Это слагаемое отвечает за мощность кросс-аннигиляционной дезактивации и необходимо лишь для установления уровня накачки, при котором нелинейный режим кинетики становится существенным. При низком уровне накачки им можно пренебречь в нулевом приближении. Тогда задача по нахождению концентрации дельта-кислорода  $n_\Delta^{(0)}(r, t)$  имеет аналитическое решение при неизменном коэффициенте мезодиффузии  $D_\Delta$  в областях занятых макромолекулами и свободных от них.

Граничное условие к уравнению (3.16) для замкнутой поры представляет собой равенство нулю градиента плотности молекул кислорода

на поверхности поры. Тогда решение самого уравнения можно найти методом функций Грина.

$$n_{\Delta}(r, t) = 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_{ox} e^{-t/\tau_{\Delta}} \int_0^t \int_0^R e^{\tau/\tau_{\Delta}} n_T(\rho, \tau) G(r, \rho, t - \tau) 4\pi \rho^2 d\rho d\tau, \quad (3.17)$$

где  $n_{ox}$  - концентрация кислорода в поре,  $G(r, \rho, t - \tau)$  - функция Грина, имеющая вид:

$$G(r, \rho, t - \tau) = \frac{3}{4\pi R^3} \left[ 1 + \frac{2R^2}{3r\rho} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 + \lambda_k^2 R^2)}{\lambda_k^2 R^2} \sin(\lambda_k \rho) \sin(\lambda_k r) \exp(\lambda_k^2 D_{\Delta}(t - \tau)) \right].$$

Для дальнейшего изучения  $n_{\Delta}(r, t)$  необходим вид пространственно-временного распределения триплетных центров  $n_T(r, t)$ . Как было указано ранее, это распределение определяется квантовым выходом, временным фактором и начальным распределением триплетных центров, в данном случае  $n_T(r, t)$  подчиняется закону дезактивации Смолуховского:

$$n_T(t, r) = \eta n(\mathbf{r}) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_{ox} \left( t + 2r_0 \sqrt{\frac{t}{\pi D_m^{\Sigma}}} \right) \right\}, \quad (3.18)$$

Вид начальной концентрации триплетных центров  $n_T(\mathbf{r})$  при их равномерном распределении по звеньям полимерной цепи повторяет распределение в нанопоре полимерной цепи. Возможно два случая:

- полимерная цепь имеет максимум в центре поры;
- полимерная цепь расположена по поверхности поры.

1. Для сгруппированных в центре поры звеньев макроцепи можно использовать выражение для объёмной плотности  $n(\mathbf{r})$  молекул люминофора (макроцепи) общим числом  $N$  в виде [223]

$$n(r) = \frac{N}{2\pi R r^2} \sin^2\left(\frac{\pi r}{R}\right), \quad (3.19)$$

которое в графическом виде для числа фотоактивных молекул  $N=100$  и поры радиуса  $R=10$  нм представляется в виде рис.3.29.

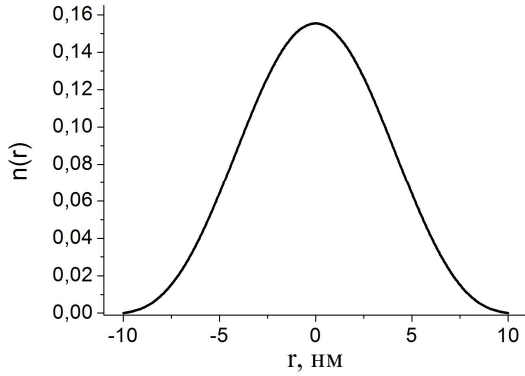


рис.3.29. распределение молекул люминофора в сферической нанопоре для сгруппированных в центре поры радиуса 10 нм звеньев полимерной цепи

В этом случае выражение для концентрации дельта-кислорода на основе (3.17)-(3.19) получается выражение:

$$n_{\Delta}(r,t) = \frac{4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_{ox} N_0}{(4/3)\pi R^3} \left\{ \frac{[\exp(-\alpha t) - \exp(-t/\tau_{\Delta})]}{1/\tau_{\Delta} - \alpha} + \frac{R}{3\pi} \sum_{k=1}^{\infty} C_k \frac{(1 + \lambda_k^2 R^2)}{\lambda_k^2 R^2} \frac{\{\exp(-\alpha t) - \exp[-(\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta})t]\}}{\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta} - \alpha} \frac{\sin(\lambda_k r)}{r} \right\}, \quad (3.20)$$

где  $C_k = 4\pi R \int_0^1 \sin^2 \frac{\pi r}{R} \frac{\sin(\lambda_k r)}{r} d(r/R)$ ;  $\lambda_k > 0$  - собственные значения задачи,

являющиеся корнями уравнения  $tg(\lambda_k R) = \lambda_k R$ ;  $\alpha = 1/\tau_T + K_{\Sigma} n_{ox}$  - константа скорости дезактивации Т-центров в глобуле, при наличии там молекул  $O_2$ ;

$N_0 = \eta f(0)N$  - начальное число Т-центров;  $K_{\Sigma} = 4\pi r_m D_m^{\Sigma}$ .

Временное распределение молекул синглетного кислорода в нанопоре, заполненной макроцепью с максимумом в центре, имеет вид, представленный на рис. 3.30.

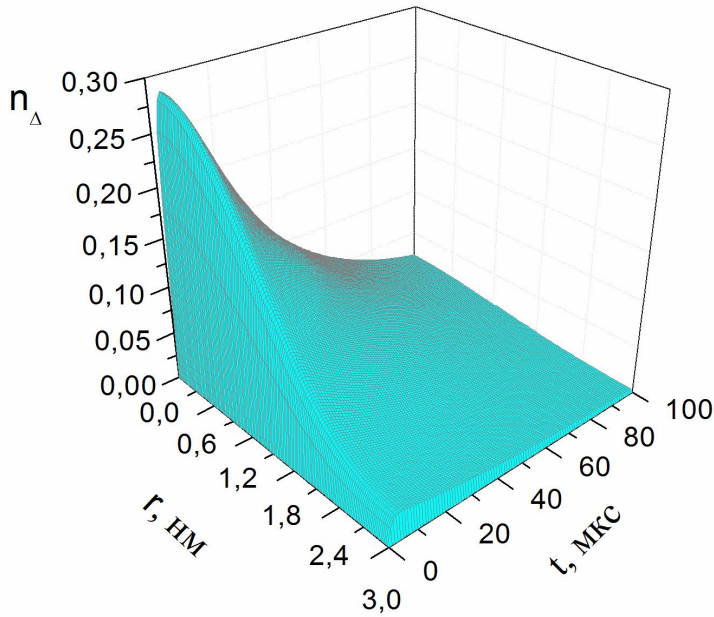


Рис. 3.30. Пространственно-временное распределение концентрации  $\Delta$ -возбуждённых молекул кислорода при аннигиляции с триплетными центрами, закреплёнными на полимерной цепи без притяжения к стенкам поры

График построен для следующих значений постоянных параметров:  
 $\tau_T = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ ,  $\tau_\Delta = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ ,  $n_{ox} = 1 \text{ нм}^{-3}$ ,  $D_m^\Sigma = 10^{-8} \text{ см}^2 / \text{с}$ .

Из рис. 3.30. видно, что образование синглетных возбуждений на начальном этапе происходит в центре полости, то есть там, где плотность звеньев, а, следовательно, и молекул люминофора максимальны. Далее же в результате свободной диффузии молекул кислорода и их повторной реакции (кросс-аннигиляции) с ещё не потушенными фотоактивными центрами уже спустя 20 мкс радиальное распределение  $n_\Delta(r, t)$  становится практически однородным по объёму поры. Пространственно-временное распределение синглетного кислорода может быть важно и само по себе, поскольку  $^1\Delta_g(O_2)$  участвует в многочисленных фотодинамической реакции в химических и биологических системах. В частности, синглетный кислород участвует в фотодинамическом устранение раковых опухолей и других явлениях важных для фотомедицины.

Аннигиляционное слагаемое из уравнения (3.16), будет определять форму импульса  $I_{DF}^{T\Delta}(t)$  кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции.

$$I_{DF}^{T\Delta}(t) = \varphi_S p_{T\Delta} 4\pi r_m D_m^\Delta \int_0^\infty n_T(r,t) n_\Delta(r,t) 4\pi r^2 dr \quad (3.21)$$

где  $\varphi_S$  - квантовый выход флуоресценции,  $p_{T\Delta}$  - квантовая эффективность образования триплетного состояния дельта-кислорода.

Используя выражения (3.18)-(3.20) в графическом виде для интенсивности замедленной флуоресценции в случае полимерной цепи с максимумом плотности в центре сферической нанопоры для различных радиусов поры будет выглядеть в виде рис. 3.31.

Из рис.3.31. видна сильная зависимость интенсивности замедленной флуоресценции  $I_{DF}^{T\Delta}(t)$  от радиуса сферической нанопоры. С увеличением радиуса  $R$  происходит снижение интенсивности и «затягивание» сигнала, что связано с увеличением средних расстояний, которые необходимо преодолеть кислороду до столкновения с триплетным центром.

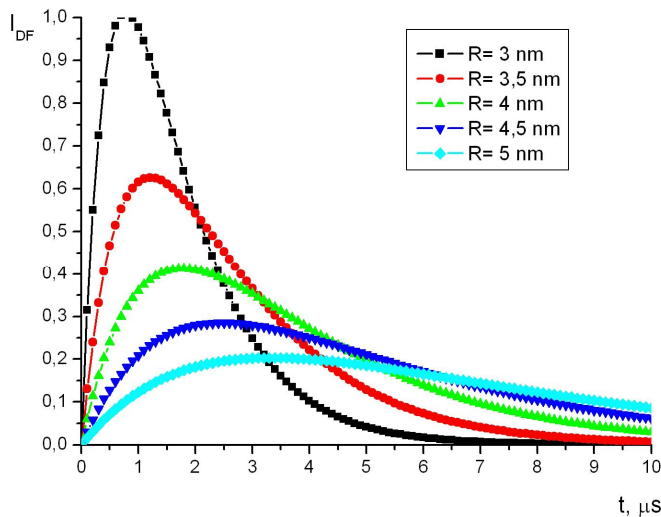


Рис. 3.31. Временные зависимости интенсивности кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции красителя в нанопорах различного радиуса  $R$

2. В случае притяжения звеньев полимерной цепи к стенкам сферической поры потенциал притяжения можно смоделировать  $\delta$ -функциональной потенциальной ямой  $V(r) = -\alpha \delta(r - r_0)$  на расстоянии  $r_0$  от бесконечно высокой стенки – поверхности полости.



Тогда максимум плотности звеньев, а, следовательно, и фотоактивных центров формируется вблизи поверхности. Тогда выражение для концентрации будет иметь вид [224]:

$$n(r) = n_0 \begin{cases} A^2 \frac{sh^2(qr)}{r^2}, & 0 < r < r_0 \\ A^2 \frac{sh^2(qr_0)}{sh^2[q(R-r_0)]} \frac{sh^2[q(R-r)]}{r^2}, & r_0 < r < R \end{cases}, \quad (3.22)$$

где  $A$  - нормировочная постоянная,  $q$  - решение уравнения:

$$q [cth(qr_0) + cth(q(R-r_0))] = \frac{6\alpha}{a^2 k T} \quad (3.23)$$

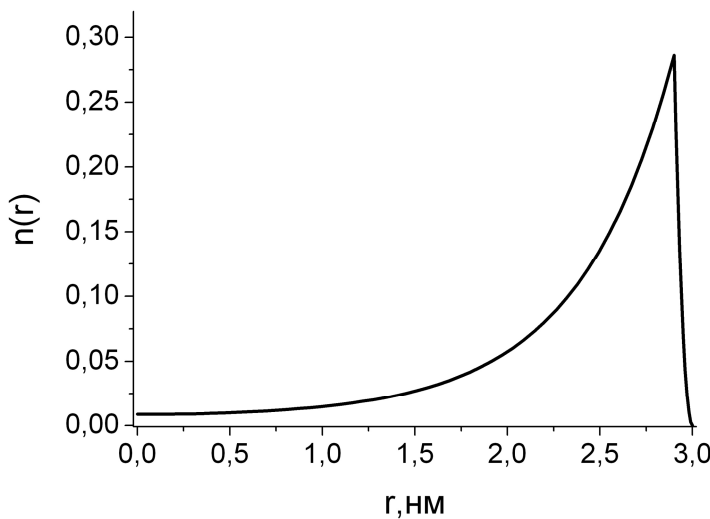


Рис. 3.32. распределение молекул люминофора в сферической нанопоре радиуса 3 нм для распределения звеньев полимерной цепи по поверхности

А в графическом виде такое распределение концентрации фотоактивных центров в поре при сильном притяжении звеньев полимерной цепи к стенкам сферической нанополости будет выглядеть в виде рис.3.32.

Подставляя выражение (3.22) в (3.17) и (3.18) для распределения концентрации дельта-кислорода  $n_{\Delta}(r, t)$ , получим выражение:

$$n_{\Delta}(r, t) = \frac{4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_{ox} A^2}{4/3\pi R^3} \left[ \frac{\exp(-\alpha t) - \exp(-t/\tau_{\Delta})}{\tau_{\Delta}^{-1} - \alpha} C_0 + \right. \\ \left. + \frac{R}{3\pi} \sum_{k=1}^{\infty} C_k \frac{1 + \lambda_k^2 R^2}{\lambda_k^2 R^2} \frac{\{\exp(-\alpha t) - \exp(-(\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta})t)\}}{\lambda_k^2 D_{\Delta} + \tau_{\Delta}^{-1} - \alpha} \frac{\sin(\lambda_k^2 r)}{r} \right], \quad (3.24)$$

где

$$C_0 = \frac{\pi}{q} \left\{ sh(2qr_0) + \frac{sh^2(qr_0)}{sh^2(q(R-r_0))} [sh(qr_0) - sh(2qR)] \right\} + 2\pi \left[ \frac{sh^2(qr_0)}{sh^2(q(R-r_0))} (r_0 - R) - r_0 \right]$$

и

$$C_n = 8\pi^2 R \left\{ \int_0^{r_0} sh^2(q\rho) + \frac{\sin(\lambda_n \rho)}{\rho} d\rho + + \frac{sh^2(qr_0)}{sh^2(q(R-r_0))} \int_{r_0}^R sh(q(R-\rho)) \frac{\sin(\lambda_n \rho)}{\rho} d\rho \right\}.$$

Кинетика радиального распределения концентрации дельта-кислорода в сферической нанопоре радиуса  $R = 3 \text{ нм}$  с конформацией звеньев полимерной цепи вблизи поверхности полости будет иметь вид рис. 3.33.

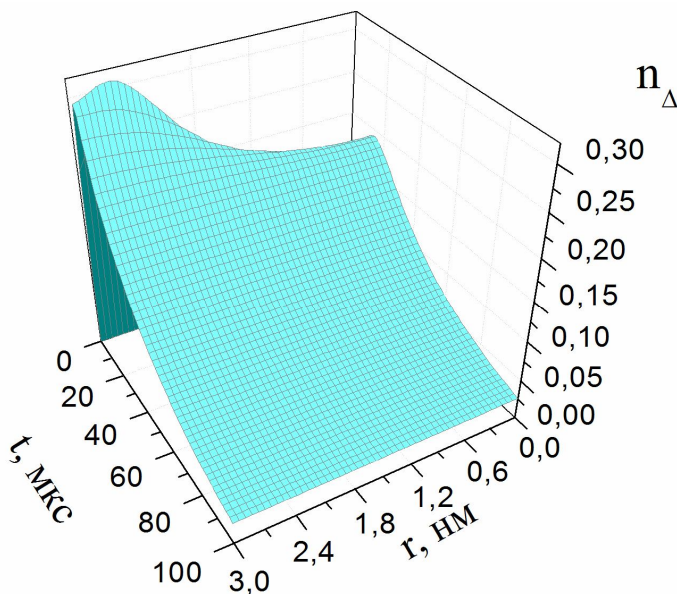


Рис. 3.33. Пространственно-временное распределение концентрации синглет-возбужденных молекул кислорода в сферической полости с приповерхностным распределением звеньев.  
 $\tau_T = 7.6 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ ,  $\tau_{\Delta} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ ,  
 $n_{ox} = 1 \text{ нм}^{-3}$ ,  $D_m^{\Sigma} = 10^{-8} \text{ см}^2 / \text{с}$ .

На рис.3.33. видно, что, в отличие от рис.3.30., максимальная

концентрация дельта-кислорода в начальный момент времени образуется не в центре поры, а вблизи её стенок, где в этом случае плотность триплетных центров максимальна. По прошествии 20 мкс также происходит выравнивание распределения возбуждённых молекул кислорода по объёму поры и в дальнейшем их дезактивация идёт по единому временному закону.

Интенсивность замедленной флуоресценции, вычисленная по формуле (3.21) с учётом (3.24) в графическом представлении для разных значений радиуса поры и коэффициента диффузии представлены на рис.3.34. и рис.3.35. соответственно.

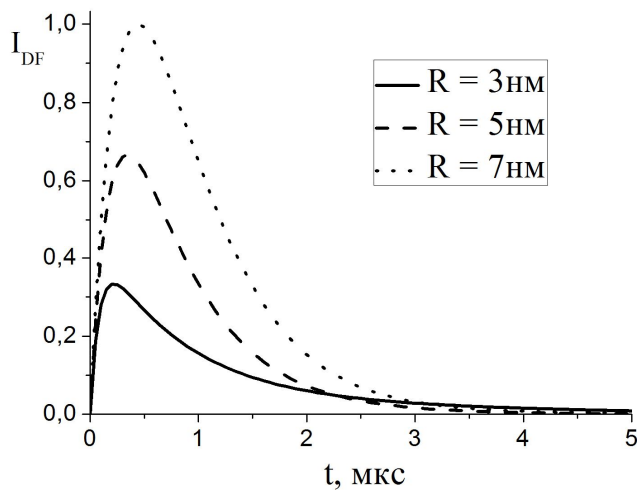


Рис. 3.34. Интенсивность замедленной флуоресценции для разных значений радиуса поры

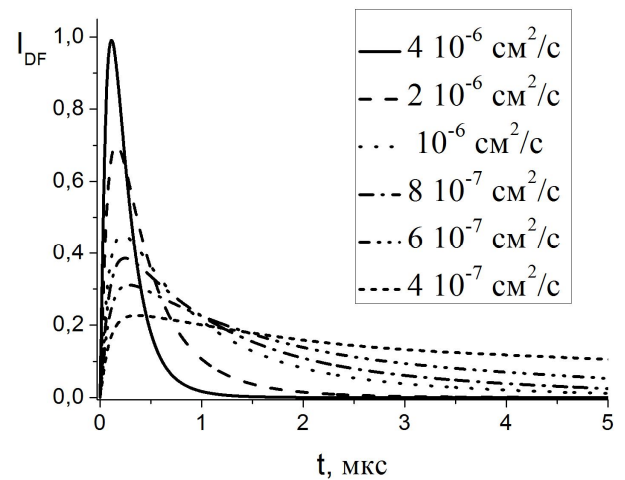


Рис. 3.35. Интенсивность замедленной флуоресценции для разных значений коэффициента диффузии

Из рис.3.34. видно, что с увеличением радиуса поры при всех прочих равных значениях параметров наблюдается увеличение интенсивности замедленной флуоресценции примерно в 2 раза для изменения в 2 нм. Такое поведение объясняется тем, что при одинаковой концентрации молекул люминофора и кислорода в поре большего радиуса помещается большее их количество. Однако существенного изменения характера кривых при этом не наблюдается, в отличие от случая сконцентрированной в центре полимерной цепи (рис.3.30.).

Изменение же коэффициента диффузии приводит к значительному изменению характера временной зависимости интенсивности замедленной

флуоресценции (рис.3.35.). С уменьшением коэффициента диффузии происходит уменьшение интенсивности замедленной флуоресценции, и затягивание сигнала во времени. Это связано с меньшей подвижностью молекул кислорода и, соответственно, увеличению времени между взаимодействиями их с молекулами люминофора.

Сравнение временной зависимости интенсивности замедленной флуоресценции для двух разных конформаций полимерной цепи при всех прочих равных параметрах нормированных на единицу, представлено на рис. 3.36.

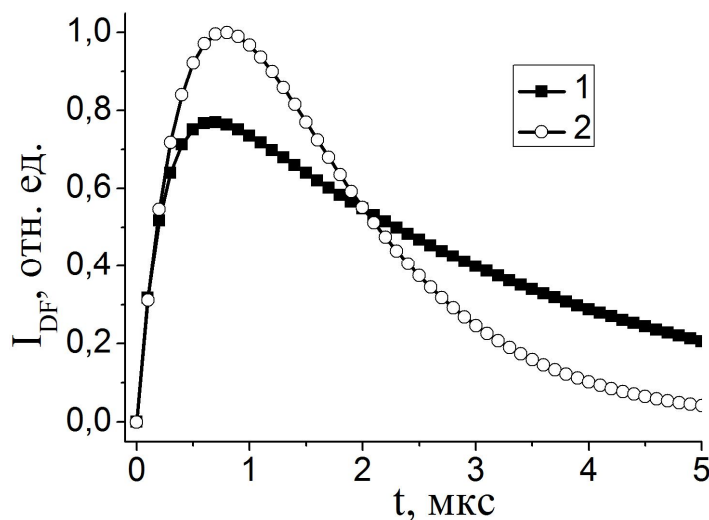


Рис.3.36. Временные зависимости интенсивности кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции красителя в нанопоре радиусом  $R = 3$  нм с потенциалом притяжения (1) и без него (2)

Из рис.3.36. видно, что максимум интенсивности ЗФ в случае конформации полимерной цепи с максимумом в центре сферической нанопоры примерно на 20% превышает максимум для случая притяжения стенками полости. Это может быть связано с большей локализацией триплетных центров, а, следовательно, и меньшими расстояниями, которые необходимо диффузионно пройти молекулам кислорода для возникновения реакции кросс-аннигиляции. То есть в некоторый момент времени большее количество молекул кислорода в возбуждённом состоянии может подойти достаточно близко к не дезактивированным триплетным центрам, не потеряв возбуждение, и вступить во вторую часть реакции (3.13), сопровождающейся ЗФ. Кроме того, более тесное расположение триплетных молекул при

центральной конформации полимерной цепи приводит и к их дезактивации почти в 2 раза быстрее, чем при распределении по краям сферической поры.

В связи с развитой теорией был проведён иллюстративный эксперимент с силохромом С-70, поры которого заполнялись Т-центрами (эритрозином или эозином) и дополнительно покрывались полимером – поливинилбутиралем (ПВБ) или поливиниловым спиртом (ПВС). При этом макромолекулы полимера находились преимущественно снаружи силохрома, но их наличие внутри пор также не исключается.

На рис. 3.37. – 3.40. приведены зависимости времяразрешённых сигналов ЗФ от давления воздуха над образцом, прямо пропорционального количеству кислорода в системе для двух красителей: эозина и эритрозина, а также двух полимеров: ПВС и ПВБ. Так как ПВБ слабо проницаем для молекул кислорода, то и зависимость сигнала ЗФ в этом случае от давления воздуха наблюдается довольно слабая (рис. 3.38., 3.40.). ПВС же напротив обладает хорошей проницаемостью для молекул кислорода, в результате чего сигналы ЗФ обнаруживают высокую чувствительность к давлению воздуха над образцом, что видно из рис. 3.37., 3.39.

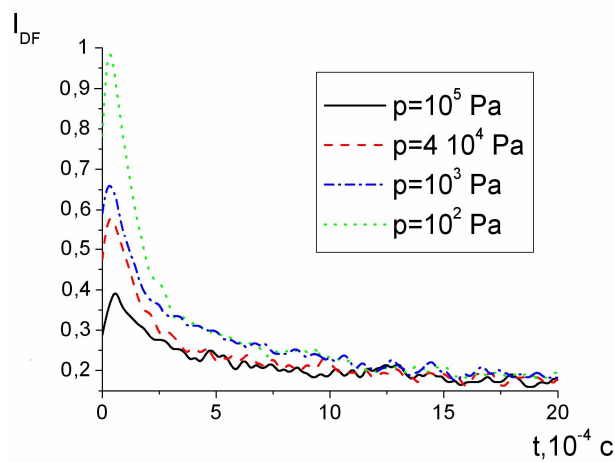


Рис. 3.37. Времяразрешённый сигнал ЗФ системы эритрозин-антрацен в силохроме с ПВС

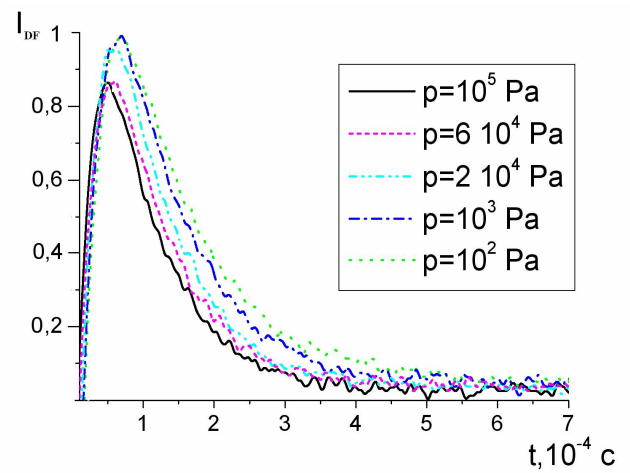


Рис. 3.38. Времяразрешённый сигнал ЗФ системы эритрозин-антрацен в силохроме с ПВБ

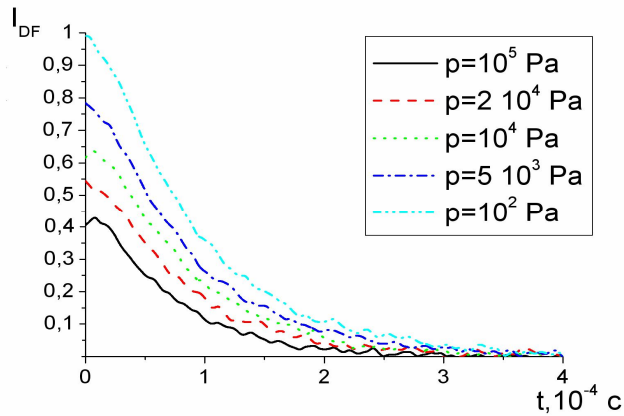


Рис. 3.39. Времяразрешённый сигнал ЗФ системы эозин-антрацен в силохроме с ПВС

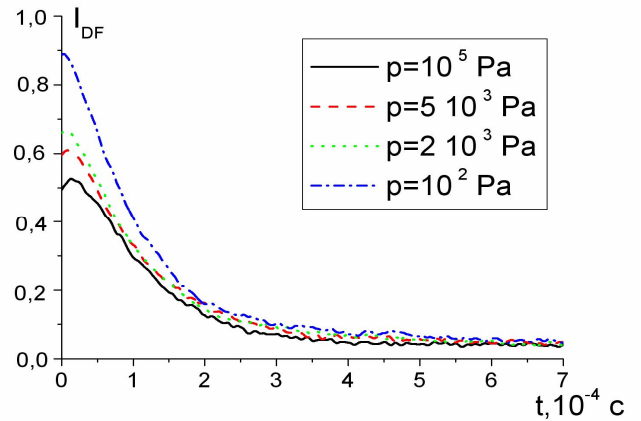


Рис. 3.40. Времяразрешённый сигнал ЗФ системы эозин-антрацен в силохроме с ПВБ

Сравнивая между собой времяразрешённые сигналы ЗФ соответствующие одним красителям, но разным полимерам в окружении (рис 3.37. с 3.38. и рис. 3.39. с 3.40.) можно наблюдать отличие не только в чувствительности сигнала к количеству кислорода, но и во времени затухания самой ЗФ. Причём время затухания сигнала в случае полимерного покрытия ПВБ превышает его же в случае ПВС для обоих красителей примерно в 2 раза.

Данный иллюстративный эксперимент показывает, что не только смена красителя может значительно повлиять на времяразрешённый сигнал ЗФ, но также смена заполняющей поры среды тоже оказывает существенное влияние на продолжительность свечения ЗФ и её чувствительность к кислороду.

**3.4. Кросс-аннигиляция электронных возбуждений свободно блуждающих по объёму цилиндрической нанопоры молекул кислорода, с закреплёнными на полимерной цепи внутри нанополости иммобилизованными триплет-возбуждёнными центрами**

Кросс-аннигиляция как и перенос энергии также является очень чувствительным к наномасштабным изменениям инструментом, что показывает в том числе и рис. 3.36. Поэтому рассмотрение цилиндрической геометрии кросс-аннигиляции кислорода с триплетными центрами также не маловажно.

Рассмотрим реакцию кросс-аннигиляции свободно блуждающих в полости молекул кислорода с фотоактивными центрами, равномерно распределёнными по полимерной цепи, находящейся внутри вытянутой цилиндрической поры равномерно по всей её длине. Радиальное же распределение полимерной цепи, следовательно и триплетных центров, может различаться в зависимости от потенциала стенок полости.

Кинетическое уравнение для дельта-кислорода в случае цилиндрической симметрии может быть записано в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_{\Delta}(r, t) = D_{\Delta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} n_{\Delta}(r, t) - \frac{1}{\tau_{\Delta}} n_{\Delta}(r, t) + \\ + 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_T(r, t) n_{ox}(r) - 4\pi r_m D_m^{\Delta} n_T(r, t) n_{\Delta}(r, t) \end{aligned} \quad (3.25)$$

Для решения данного уравнения в общем виде также в отсутствие последнего «аннигиляционного» слагаемого в правой части, обоснованность расчёта без которого описана выше, в цилиндрических координатах получается тогда:

$$n_{\Delta}(r, t) = 4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_{ox} e^{-t/\tau_{\Delta}} \int_0^t \int_0^R e^{\tau/\tau_{\Delta}} n_T(\rho, \tau) G(r, \rho, t - \tau) 2\pi \rho L d\rho d\tau. \quad (3.26)$$

Функция Грина в этом случае

$$G(r, \rho, t - \tau) = \frac{3}{\pi R^2} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{D_{\Delta} \mu_n^2 (t - \tau)}{R^2} \right] \frac{J_0 \left( \frac{\mu_n r}{R} \right) J_0 \left( \frac{\mu_n \rho}{R} \right)}{J_0^2(\mu_n)} \right],$$

где  $\mu_n$  – корни уравнения  $J_1(\mu_n)$  с функцией Бесселя первого порядка  $J_1$ .

Интенсивность замедленной флуоресценции для реакции (3.12)-(3.13) в случае непроницаемой цилиндрической поры длины  $L$  будет вычисляться по формуле:

$$I_{DF}^{T\Delta}(t) = \varphi_S p_{T\Delta} 4\pi r_m D_m^{\Delta} \int_0^{\infty} n_T(r, t) n_{\Delta}(r, t) 2\pi r L dr \quad (3.27)$$

В случае отсутствия притяжения полимерной цепи стенками цилиндрической нанопоры (потенциал твёрдой стенки) радиальное распределение плотности звеньев макромолекулы и триплетных центров будет иметь вид, показанный на рис. 3.41. и выражаться формулой [225]:

$$n_T(r) = \psi^2(r) = A^2 J_0^2(\sqrt{\lambda_0} r). \quad (3.28)$$

Здесь  $J_0(\sqrt{\lambda_0} r)$  – функции Бесселя нулевого порядка,  $\lambda_0$  – корень уравнения  $J_0(\sqrt{\lambda_0} R) = 0$ .



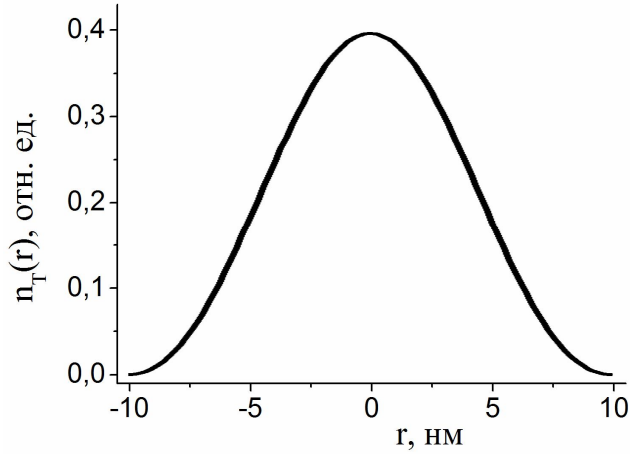


Рис. 3.41. Радиальное распределение триплетных центров в цилиндрической нанопоре радиусом 10 нм без притяжения полимерной цепи стенками поры

Если же стенки цилиндрической полости обладают потенциалом притяжения, то его аналогично описанному выше случаю для сферической нанопоры можно смоделировать  $\delta$ -функциональной потенциальной ямой на расстоянии  $r_0$  от бесконечно высокой стенки – поверхности поры для любого радиального среза по  $z$ :

$$V(\rho) = \begin{cases} -\alpha \delta(\rho - \rho_0), & 0 \leq \rho < R \\ \infty, & \rho \geq R \end{cases}.$$

Радиальное распределение триплетных центров и плотности полимерных звеньев для такого потенциала будет иметь вид, показанный на рис.3.42. и определяться по формуле [226]:

$$n_T(r) = \psi^2(r) = \begin{cases} A^2 \left( 1 - \frac{K_0(qr_0) I_0(qR)}{I_0(qr_0) K_0(qR)} \right)^2 I_0^2(qr), & 0 < r < r_0 \\ A^2 \left( I_0(qr) - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} K_0(qr) \right)^2, & r_0 < r < R \end{cases}. \quad (3.29)$$

Здесь  $I_0(qr)$ ,  $K_0(qr)$  – функции Бесселя мнимого аргумента, а параметр  $q$  –

$$\text{корень уравнения } K_0(qr_0)I_0(qr_0) = \frac{a^2 kT}{6\alpha r_0} + I_0^2(qr_0) \frac{K_0(qR)}{I_0(qR)}.$$

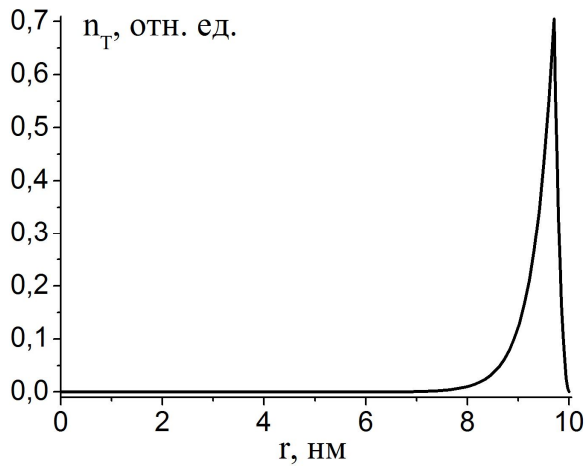


Рис. 3.42. Радиальное распределение триплетных центров в цилиндрической нанопоре радиусом 10 нм с потенциалом притяжения полимерной цепи стенками полости

Рассчитывая (3.27) с учётом (3.26) для интенсивности ЗФ в случае отсутствия (для концентрации триплетных центров используется выражение (3.28)) и наличия (для концентрации триплетных центров используется выражение (3.29)) притяжения звеньев полимерной цепи стенками полости получается временная зависимость, показанная на рис.3.43.

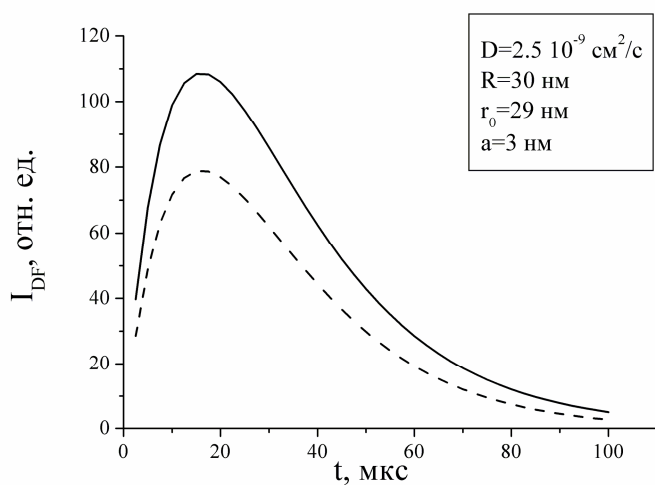


Рис. 3.43. Временные зависимости интенсивности ЗФ при кросс-аннигиляции свободно блуждающих в цилиндрической нанопоре молекул кислорода с фотоактивными центрами, закреплёнными на полимерной цепи внутри полости, обладающей потенциалом притяжения (сплошная кривая) и не обладающей (штриховая кривая)

Из рис.3.43. видно, что в случае цилиндрической поры при разной конформации полимерной цепи интенсивность ЗФ для центрального распределения напротив ниже, чем при распределении по краям. Это может быть связано с тем, что в случае цилиндрической нанопоры более компактным расположением обладает цепь с конформацией вблизи стенок полости, что видно из сравнения рис.3.42. и 3.41.

В результате можно наблюдать существенные различия во временных зависимостях люминесценции в нанопорах как от их формы и размеров, так и от структурированности среды внутри самой полости. Данное свойство может найти своё применение для исследования параметров наноструктуриры и окружающей её среды.

## Глава 4. Кинетика фотореакций в приповерхностном полимерном слое на поверхности неметаллических сферических и цилиндрических наночастиц

### 4.1. Квазистатическое тушение распределённых по поверхности сферической наночастицы возбужденных донорных центров, акцепторами, совершающими стохастические колебания на полимерной цепи

Типичными наноструктурами, кроме нанопористых сред, являются системы, содержащие наночастицы. В этом случае проведение исследование их размеров и свойств также может осуществляться с помощью безызлучательного переноса энергии с донора на акцептор. Кинетика люминесценции молекул бинарного зонда, как и в случае пористых структур, будет чувствительна как к пространственным размерам и форме наночастицы, так и к наличию подвижности фотоактивных центров на поверхности.

В пункте 3.1 было выведено выражение для концентрации донорных центров распределённых по поверхности сферической нанопоры в случае квазистатического тушения молекулами акцептора, совершающими стохастические колебания на звеньях полимерной цепи. Аналогично можно провести вывод для топологически обратной задачи – сферической наночастицы радиуса  $R$  с распределёнными по её поверхности донорами и стохастически колеблющимися на адсорбированной частицей полимерной цепи акцепторами. В этом случае концентрация донорных центров будет выражаться в следующем виде:

$$n_D(t) = n_0 \exp \left[ -\frac{t}{\tau_D} - 2\pi N_A \int_0^{\infty} \int_0^{\theta_0} f(r') \left\{ 1 - \exp \left[ -\int_0^t U_{eff}(r, t') dt' \right] \right\} r'^2 dr' \sin \theta d\theta \right], \quad (4.1)$$

где  $n_0$  - концентрация возбуждённых молекул донора и  $N_A$  - общее число молекул акцептора на поверхности сферической наночастицы,  $\theta_0$  - угол минимального сближения частиц донора и акцептора  $r^2 = R^2 + r'^2 - 2Rr' \cos \theta$ , подробнее геометрия задачи показана на рис.4.1.

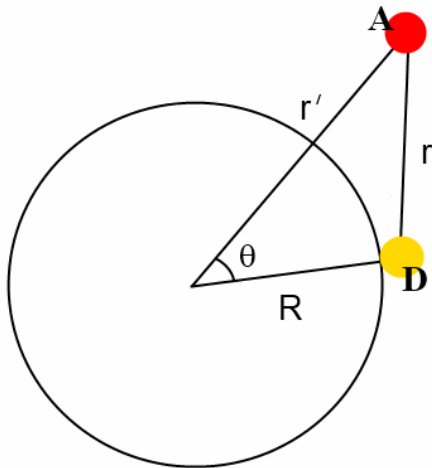


Рис. 4.1. Схематическое расположение донора и акцептора на поверхности сферической частицы

Эффективная скорость переноса энергии  $U_{eff}$  для случая донора, распределённого по поверхности наночастицы, и акцептора стохастически колеблющегося на звеньях полимерной цепи вблизи поверхности наночастицы, формируется аналогично (3.3) в 3.1 и имеет вид:

$$U_{eff}(\rho, t) = \int_0^{R_{osc}} \int_0^\pi U(|\mathbf{r} + \mathbf{c}|) g_0(r, t) 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta$$

Стохастические колебания акцептора можно представить как колебания в прямоугольной потенциальной яме вида:

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < R_{osc} \\ \infty, & r \geq R_{osc} \end{cases},$$

где  $R_{osc}$  - амплитуда смещений акцептора. Они должны удовлетворять

граничному условию  $\partial g_0(r, t) / \partial t \Big|_{r=R_{osc}} = 0$ . Функция, удовлетворяющая такому граничному условию, будет иметь вид:

$$g_0(r, t) = \frac{3}{4\pi R_{osc}^3} \left[ 1 + \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{\infty} \left( 1 + \lambda_k^2 R_{osc}^2 \right) \frac{\sin(\lambda_k r)}{\lambda_k r} \exp(-\lambda_k^2 D t) \right],$$

где  $\lambda_k$  - положительные корни уравнения  $tg(\lambda_k R_{osc}) = \lambda_k R_{osc}$ .

Распределение акцепторных центров на поверхности сферической наночастицы будет повторять (в случае равномерного распределения по полимерной цепи) распределение звеньев макроцепи на сферической поверхности и будет представлять собой решение уравнения Гросберга-Хохлова [227] для сферической наночастицы и потенциала притяжения в виде  $\delta$ -функциональной потенциальной ямы  $\varphi = -\alpha\delta(r - r_\delta)$  глубиной  $\alpha$  на расстоянии  $r_\delta - R$  от поверхности [224]:

$$f(r) = \psi^2(r) = \begin{cases} \frac{A^2}{r^2} (e^{-qr} - e^{-2qR} e^{qr})^2, & R < r < r_\delta \\ \frac{A^2}{r^2} (1 - e^{-2qR} e^{2qr_\delta})^2 e^{-2qr}, & r_\delta < r < \infty \end{cases}, \quad (4.2)$$

где  $q$  решение трансцендентного уравнения  $1 - \frac{a^2 k T q}{3\alpha} = \exp[-2q(r_\delta - R)]$ ,  $a$  - размер звена полимерной цепи,  $T$  - температура окружающей среды,  $A$  - нормировочная постоянная.

Кроме того, важен механизм переноса энергии электронного возбуждения от донора к акцептору. Перенос может осуществляться по индуктивно-резонансному и обменному механизму. Формулы для скорости безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения в этих случаях имеют вид, описанный ранее в гл.3:  $U(r) = U_0 \exp[-2(r - r_0)/L]$  для

переноса по механизму Декстера и  $U(r) = U_0(R_F/r)^6$  в случае переноса энергии по механизму Фёрстера.

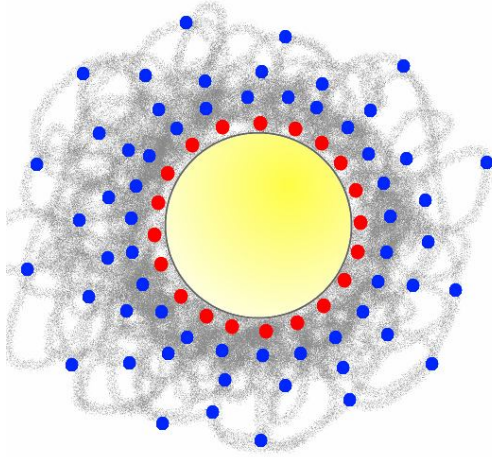


Рис. 4.2. Схематическое расположение донора (по поверхности) и акцептора (на полимерной цепи) на поверхности сферической наночастицы

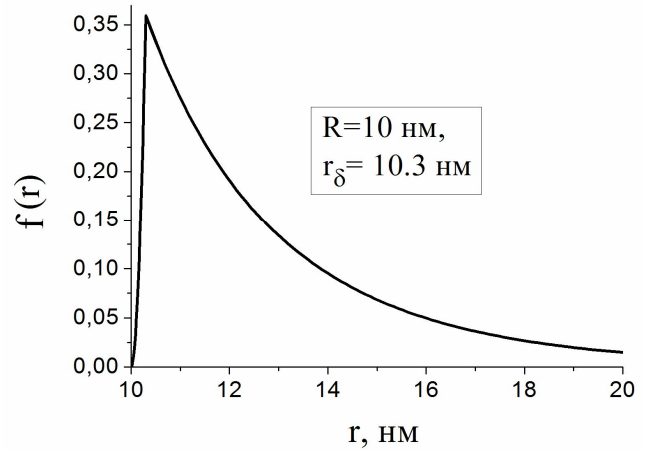


Рис. 4.3. Функция распределения акцепторов на звеньях полимерной цепи вблизи наночастицы радиуса  $R$

В результате численных расчётов для кинетики тушения донора в рассматриваемой подвижной системе получились результаты, показанные на рис. 4.4. и 4.5. для переноса по обменному и диполь-дипольному механизмам соответственно. На этих рисунках показано отличие кинетики тушения донора при наличии колебаний акцептора (сплошная кривая) и при неподвижно закреплённых молекулах акцептора (пунктирная кривая) при прочих равных условиях. Расчёты производились при следующих значениях параметров: глубина ямы в потенциале притяжения звеньев  $\alpha = 0,005 \text{ Эв нм}^3$ , размер звена полимерной цепи  $a = 0,5 \text{ нм}$ , температура среды  $T = 300 \text{ К}$ , радиус поры  $R = 10 \text{ нм}$ , расстояние от поверхности местонахождения ямы в потенциале притяжения звеньев  $r_\delta - R = 0,5 \text{ нм}$ ,  $U_0 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ , радиус стохастических колебаний молекул акцептора  $R_{osc} = 0,5 \text{ нм}$ , коэффициент диффузии  $D = 10^{-7} \text{ см}^2 / \text{с}$ ,  $L = 0,1 \text{ нм}$ , радиус реакции для скорости переноса по механизму Декстера  $r_0 = 0,5 \text{ нм}$ , радиус Фёрстера  $R = 5 \text{ нм}$ , число частиц акцептора вблизи наночастицы  $N_A = 100$ .

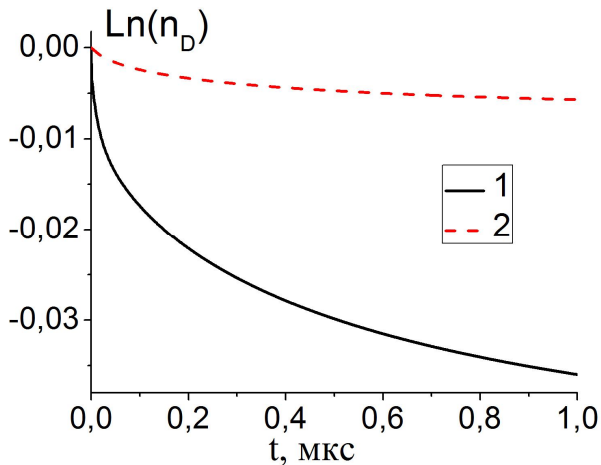


Рис. 4.4. Кинетика затухания донора, колеблющимися на полимерной цепи (1, сплошная кривая) и неподвижно закреплёнными (2, пунктирная кривая) молекулами акцептора для переноса энергии по механизму Декстера

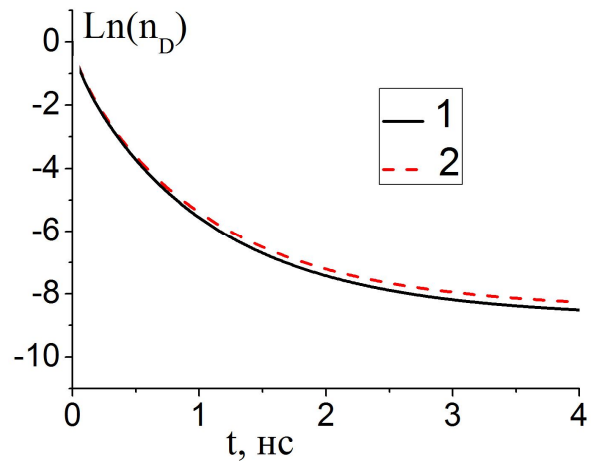


Рис. 4.5. Кинетика затухания донора, колеблющимися на полимерной цепи (1, сплошная кривая) и неподвижно закреплёнными (2, пунктирная кривая) молекулами акцептора для переноса энергии по механизму Фёрстера

Из рис. 4.4. видно, что при переносе электронного возбуждения по обменному механизму, колебания акцептора вносят значительные изменения в кинетику тушения донора, ускоряя её за 1 мкс почти на 7 порядков. В то время как при диполь-дипольной передаче влияние колебаний оказывается незначительным.

Это может объясняться тем, что при обменном механизме передачи энергии даже малые изменения расстояния между донором и акцептором вносят значительный вклад в формирование кинетики тушения донора. При диполь-дипольном же не столь значителен вклад стохастических колебаний акцептора в люминесценцию донора. Это и понятно, поскольку характерный радиус переноса для диполь-дипольного механизма составляет 4-5 нм [1], а для обменного 0,7-1 нм [20].

Поэтому дальнейшее исследование кинетики тушения донора производилось только для обменного механизма передачи энергии электронного возбуждения между донорами и стохастически колеблющимися на звеньях полимерной цепи акцепторами.



На рис. 4.6.-4.8. представлены зависимости кинетики тушения донора от изменений различных параметров исследуемой системы (радиуса наночастицы  $R$ , коэффициента диффузии  $D$ , влияющего на подвижность акцептора на полимерной цепи, радиуса колебаний  $R_{osc}$ ), соответствующих изменениям внешних условий. Изменение коэффициента диффузии или радиуса колебаний, например, может быть вызвано изменением температуры окружающей среды или изменением её химического состава.

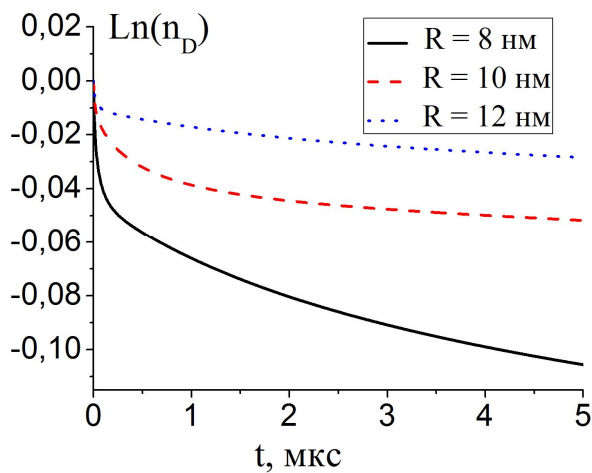


Рис. 4.6. Кинетика затухания донора, колеблющимися на полимерной цепи молекулами акцептора для переноса энергии по обменному механизму для разных радиусов наночастицы

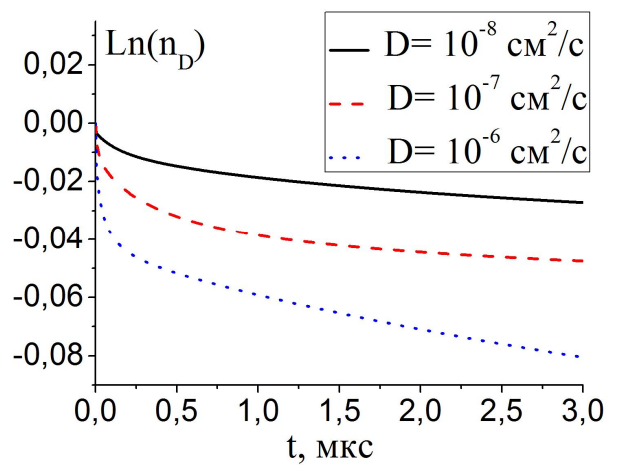


Рис. 4.7. Кинетика затухания донора, колеблющимися на полимерной цепи молекулами акцептора для переноса энергии по обменному механизму для разных коэффициентов диффузии

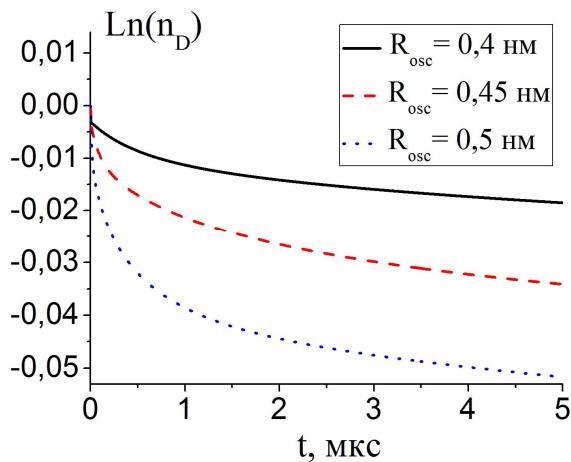


Рис. 4.8. Кинетика затухания донора, колеблющимися на полимерной цепи молекулами акцептора для переноса энергии по обменному механизму

Уменьшение радиуса сферической наночастицы на 2 нм приводит к ускорению затухания люминесценции донора. Например, через 2 мкс сигнал

люминесценции донора на поверхности сферы с большим радиусом на 2 порядка превышает сигнал на поверхности сферы с меньшим радиусом (рис.4.6.). Это свидетельствует о том, что кинетика тушения донора, распределённого по поверхности сферической наночастицы, акцепторами, колеблющимися со звеньями полимерной цепи, очень чувствительна к радиусу этой наночастицы при протекании переноса энергии по обменному механизму. Что можно использовать для определения среднего радиуса наночастиц в растворе.

Также к ускорению затухания донорной люминесценции в рассматриваемом случае приводит и увеличение коэффициента диффузии (рис. 4.7.) За 2 *мкс* различие между сигналами с коэффициентами диффузии отличающимися на порядок составляет примерно 1,8 порядка. Что можно применить для мониторинга вязкости раствора даже в реальном времени.

Сильное влияние на люминесценцию донора оказывает и изменение подвижности полимерной цепи. Увеличение радиуса колебаний  $R_{osc}$  на 0,1 *нм* ускоряет тушение люминесценции донора (рис. 4.8.), и за 5 *мкс* интенсивности донорного свечения отличаются почти на 3 порядка.

Как показывают численные расчёты кинетики тушения в целом система «сферическая наночастица с донорами на поверхности и колеблющимися на звеньях макромолекулы – полимерной оболочки акцепторами» является очень чувствительной к вязкости, температуре и размеру находящихся в ней сферических наночастиц. Данные свойства могут быть использованы как для создания управляемых наноструктур, так и для использования такой системы для мониторинга изменений окружающей среды, в частности температуры и вязкости.

**4.2. Кросс-аннигиляция электронных возбуждений свободно блуждающих молекул кислорода с триплет-возбуждёнными центрами, закреплёнными на полимерной цепи, адсорбированной проницаемой для  $O_2$  сферической наночастицей**

Процесс кросс-аннигиляции электронных возбуждений, протекающий на поверхности сферической наночастицы с макроцепью подобен описанному в 3.3 случае – кросс-аннигиляции фотоактивных центров в сферической нанополости с адсорбированной поверхностью полимерной цепью. Однако, кинетика протекания фотореакции на поверхности наночастицы будет определяться не общим количеством мигрирующих активных центров (молекул кислорода) в поре, а их концентрацией и диффузией фактически в бесконечном пространстве. Рассмотрим ту же двустадийную реакцию (3.12)-(3.13). По-прежнему фотоактивные центры, в первой реакции (3.12) выступающие в качестве доноров, распределены на полимерной цепи, только в данном случае адсорбированной проницаемой наночастицей. В качестве акцепторов энергии будут выступать свободно блуждающие с диффузией  $D$  молекулы кислорода.

Распределение полимерной цепи на поверхности сферической наночастицы, а, следовательно, и триплетных центров (при их равномерном распределении по полимерной цепи) в этом случае будет также представлять собой решение уравнения Гросберга-Хохлова [227] для сферической наночастицы и потенциала притяжения в виде  $\delta$ -функциональной потенциальной ямы  $\varphi = -\alpha\delta(r - r_0)$  на расстоянии  $r_0$  от поверхности:

$$n_T(r) = \psi^2(r) = \begin{cases} A^2 \frac{e^{-2qr} (e^{2qr} - e^{2qR})^2}{4q^2 r^2}, & R < r < r_0 \\ A^2 \frac{e^{-2qr} (e^{2qr_0} - e^{2qR})^2}{4q^2 r^2}, & r_0 < r < \infty \end{cases} \quad (4.3)$$

где параметр  $q$  является корнем уравнения ( $R$  - радиус сферы,  $a$  - размер звена цепи)

$$q = \frac{3\alpha}{a^2 k_B T} [1 - \exp(2q(R - r_0))]. \quad (4.4)$$

Распределение триплетных молекул в этом случае имеет вид, показанный на рис. 4.9.

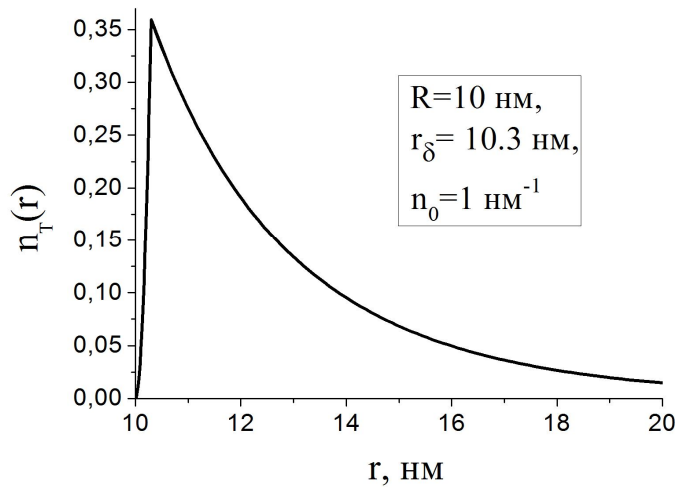


Рис. 4.9. Распределение триплетных центров у поверхности сферической наночастицы

Для плотности электронных возбуждений молекул кислорода  $n_\Delta(r, t)$  решение можно найти на основе кинетического уравнения [228]

$$\frac{\partial}{\partial t} n_\Delta(r, t) = D_\Delta \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} n_\Delta(r, t) - \frac{1}{\tau_\Delta} n_\Delta(r, t) + 4\pi r_m D_m^\Sigma n_T(r, t) n_{ox}(r) - 4\pi r_m D_m^\Delta n_T(r, t) n_\Delta(r, t), \quad (4.5)$$

где  $\tau_\Delta$  - время жизни возбуждённого состояния молекул кислорода,  $r_m$  - радиус реакции,  $D_m^\Delta$  и  $D_m^\Sigma$  коэффициенты микродиффузии возбуждённых молекул кислорода и молекул кислорода в основном состоянии соответственно. Решение, полученное из уравнения (4.5) справедливо при

постоянном коэффициенте мезодиффузии  $D_{\Delta}$  молекул кислорода в областях с полимерными цепями и без них.

Получить аналитическое решение для уравнения (4.5) достаточно сложно. В первом порядке приближения возможно решение этого уравнения без последнего «аннигиляционного» слагаемого в правой части, отвечающего за процесс слияния возбуждений. В данном виде уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\Delta}(r, t) = D_{\Delta} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} n_{\Delta}(r, t) - \frac{1}{\tau_{\Delta}} n_{\Delta}(r, t) + 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_T(r, t) n_{ox}(r)$$

можно решить в квадратурах. Решение будет иметь вид:

$$n_{\Delta}(r, t) = 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_{ox} e^{-t/\tau_{\Delta}} \int_0^{\infty} \int_R e^{-t'/\tau_{\Delta}} n_T(\rho, \tau) G(r, \rho, t - \tau) 4\pi \rho^2 d\rho d\tau. \quad (4.6)$$

Для сферической проницаемой наночастицы функцию Грина  $G(r, \rho, t - \tau)$  в выражении (4.6) можно найти из уравнения диффузии

$$\frac{\partial}{\partial t} G(r, \rho, t - \tau) = -\frac{G(r, \rho, t - \tau)}{\tau_{\Delta}} + \frac{D_{\Delta}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} G(r, \rho, t - \tau) + \frac{\delta(r - \rho)}{4\pi r^2} \delta(t - \tau). \quad (4.7)$$

В пределе малых концентраций возбуждений можно воспользоваться известным выражением для сферической функции Грина диффузионной задачи без дополнительных граничных условий:

$$G(r, \rho, t - \tau) = \frac{1}{4\pi r \rho \sqrt{\pi D_{\Delta}(t - \tau)}} \exp\left[-\frac{r^2 + \rho^2}{4D_{\Delta}(t - \tau)}\right] sh\left[\frac{r\rho}{2D_{\Delta}(t - \tau)}\right]. \quad (4.8)$$

Такой системой может быть, например, фуллерен с адсорбированной на его

поверхности полимерной цепью с фотоактивными центрами, взаимодействующими с молекулами кислорода в реакции кросс-аннигиляции рис. 4.10.

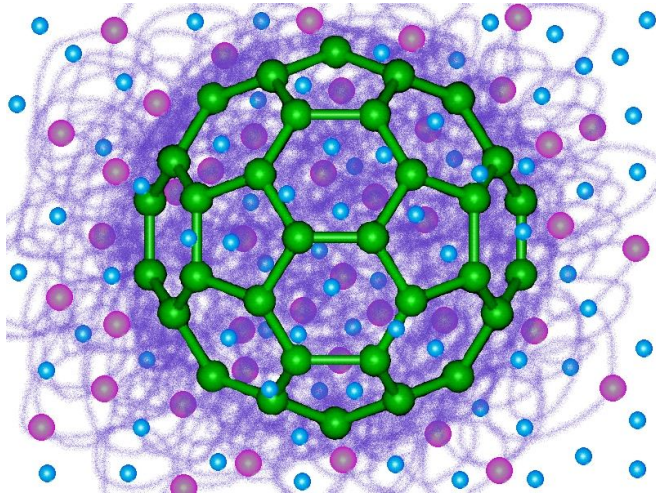


Рис. 4.10. Схематическое расположение полимера с закреплёнными на нём триплетными центрами на поверхности фуллерена в кислородной атмосфере.

Временное распределение триплетных центров в такой системе подчиняется закону дезактивации Смолуховского

$$n_T(t, r) = \eta n(\mathbf{r}) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_m D_m^\Sigma n_{ox} \left( t + 2r_m \sqrt{\frac{t}{\pi D_m^\Sigma}} \right) \right\}. \quad (4.9)$$

где  $\eta$  - квантовая эффективность (квантовый выход) люминесценции, а радиальное распределение  $n(\mathbf{r})$  определяется выражением (4.3).

Пространственно-временное распределение возбуждённых молекул кислорода на основе выражения (4.6) с учётом (4.8) и (4.9) имеет вид, показанный на рис. 4.11 для радиуса проницаемой наночастицы  $R = 0,4 \text{ нм}$ . Выбор наночастицы такого радиуса для расчёта обусловлен значениями для фуллерена C60 имеющего форму близкую к сферической и радиусом  $R \approx 0,4 \text{ нм}$  [229].

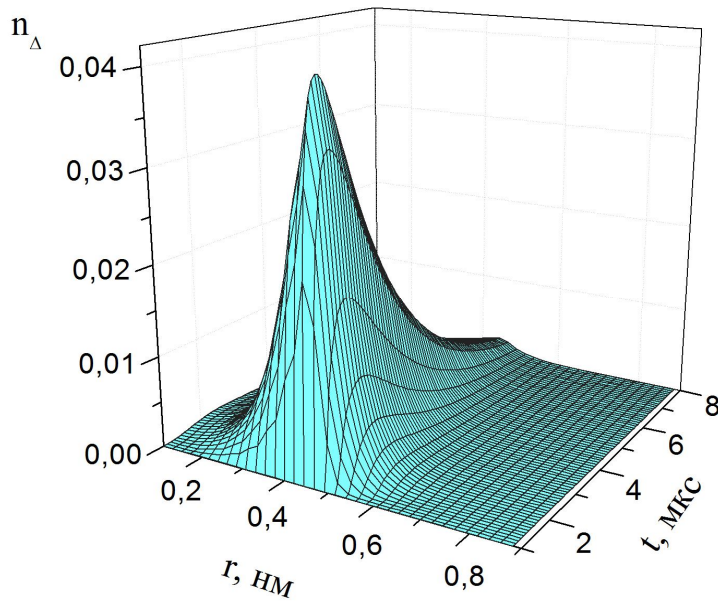


Рис. 4.11. Пространственно-временное распределение концентрации дельта-кислорода возле фуллерена радиуса  $R = 0,4 \text{ нм}$  с полимерной оболочкой

Образование возбуждённых молекул кислорода происходит вблизи триплетных центров, поэтому пространственное распределение дельта-кислорода (рис.4.11.), особенно в начальный момент времени, практически полностью повторяет пространственное распределение триплетных центров (рис.4.9.). Главное различие заключается в том, что возбуждённые молекулы кислорода образуются не только снаружи наночастицы, но и вблизи поверхности внутри проницаемой для кислорода наносферы. При этом максимум концентрации возбуждённых молекул кислорода находится вблизи поверхности проницаемой наночастицы с внешней стороны, примерно там же где находится максимум триплетных центров. По временной оси наблюдается выход на максимум с нулевого уровня, так как в начальный момент производится возбуждение лишь триплетных центров, а переход в возбуждённое состояние молекул кислорода происходит лишь при приближении их на достаточное для взаимодействия расстояние. В результате чего максимальное число молекул кислорода, перешедших в возбуждённое состояние, оказывается примерно через 1 мкс.

Из-за диффузионного движения возбуждённых молекул  $O_2$  со временем происходит расширение по  $r$  пространственного распределения, в том числе и в области без триплетных центров, что особенно заметно в

районе 2 мкс.

За счёт кросс-аннигиляции возбуждённых молекул кислорода с избежавшими дезактивацию триплетными центрами его концентрация уменьшается практически до нуля за время около 9 мкс.

Процесс кросс-аннигиляции сопровождается замедленной флуоресценцией люминофора, её интенсивность можно найти как интеграл по всему пространству, где есть фотоактивные центры, от произведения концентраций триплетных возбуждений молекул красителя и синглетных возбуждений молекул кислорода. В данном случае интенсивность будет выражаться следующей формулой:

$$I_{DF}(t) \sim \int_R^{\infty} n_T(r,t) n_{\Delta}(r,t) 4\pi r^2 dr. \quad (4.10)$$

Учитывая выражения (4.3) и (4.9) для временной зависимости интенсивности замедленной флуоресценции сенсбилизатора получаются графики, показанные на рис. 4.12. и 4.13. для различных значений параметров.

Рис. 4.12. показывает, что при увеличении коэффициента диффузии в 2 раза максимум интенсивности возрастет на 178%, а время жизни при этом сокращается с 1 до 0,65 мс. Что объясняется увеличением подвижности молекул кислорода, следовательно, повышением числа и первых и вторых контактов с триплет-возбуждёнными центрами, а также сокращением времени между ними. Сокращение времени между контактами также способствует увеличению сигнала ЗВ за счёт увеличения вероятности вторичного взаимодействия молекулы кислорода до «потери» возбуждения или до перехода в конфигурацию, не подходящую протекания реакции кросс-аннигиляции.



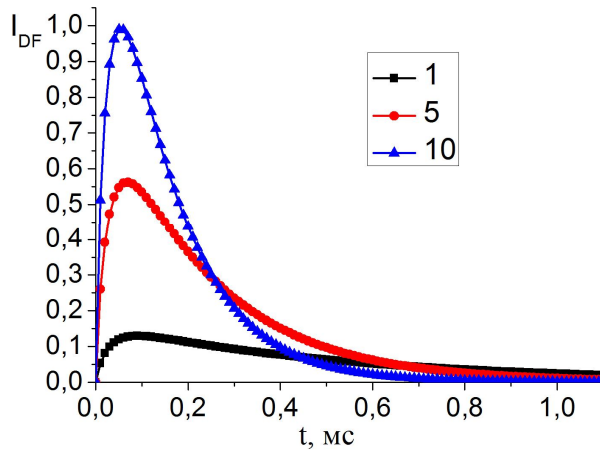


Рис.4.12. Временные зависимости сигнала кросс-аннигиляционной ЗФ приповерхностного слоя проникаемой наночастицы для коэффициента диффузии  $D_{\Delta}$  молекул синглетного кислорода, показанные на врезке значения  $\cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  при  $R=5 \text{ нм}$

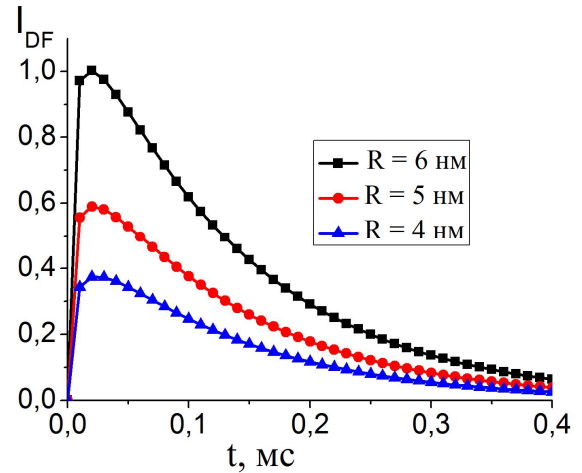


Рис.4.13. Временные зависимости сигнала кросс-аннигиляционной ЗФ приповерхностного слоя проникаемой наночастицы для различных значений радиуса наночастицы при  $D_{\Delta} = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$

Ещё одним следствием увеличения подвижности кислорода при увеличении коэффициента диффузии является небольшое смещение максимума ЗФ (рис.4.12.). При увеличении коэффициента диффузии в 2 раза происходит сокращение времени выхода интенсивности ЗФ на максимум примерно на 10 мкс.

Рост максимума интенсивности в 1,7 раза в случае увеличения радиуса проникаемой наносферы на 1 нм (рис. 4.13.) обуславливается увеличением площади взаимодействия при неизменной концентрации реагентов, поэтому не наблюдается значительного изменения времени жизни, оно составляет величину около 0,06 мс.

**4.3. Кросс-аннигиляция электронных возбуждений свободно блуждающих молекул кислорода с триплет-возбуждёнными центрами, закреплёнными на полимерной цепи, адсорбированной проницаемой для  $O_2$  цилиндрической наночастицей**

В случае полой цилиндрической наночастицы потенциальную энергию взаимодействия звеньев полимерной цепи с нанотрубкой можно моделировать аналогично сферической частице  $\delta$ -функциональной потенциальной ямой вблизи поверхности и бесконечно высокой стенкой на поверхности цилиндра радиуса  $R$ :

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha \delta(r - r_0), & r > R \\ \infty, & r \leq R \end{cases}.$$

Для распределения звеньев полимерной цепи, а следовательно и триплет-возбуждённых молекул тогда будет справедливо выражение:

$$n_T(r) = \psi^2(r) = \begin{cases} A^2 \left[ I_0(qr) - K_0(qr) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right]^2, & R \leq r < r_0 \\ A^2 \left[ \frac{I_0(qr_0)}{K_0(qr_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right]^2, & r \geq r_0 \end{cases} \quad (4.11)$$

где ( $R$  - радиус цилиндра,  $A$  - параметр нормировки), параметр  $q$  является корнем уравнения

$$I_0(qr)K_0(qr) = \frac{a^2 kT}{6\alpha r_0} + K_0^2(qr) \frac{I_0(qr)}{K_0(qR)}. \quad (4.12)$$

При разных значениях длины мономера радиальное распределение

концентрации триплетных центров вблизи поверхности цилиндрической наночастицы будет выглядеть, как показано на рис. 4.14.

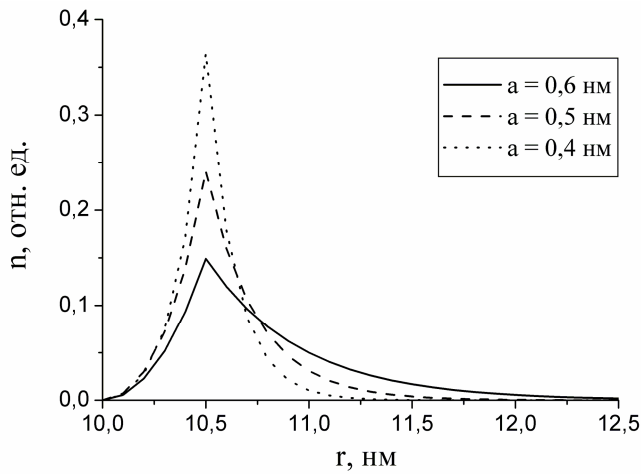


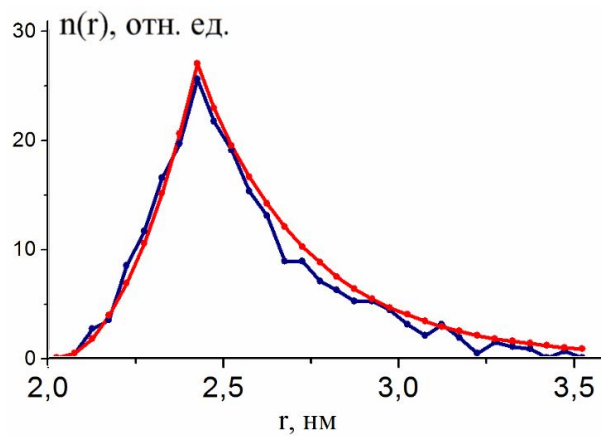
Рис. 4.14. Радиальное распределение плотности звеньев полимерной цепи вблизи цилиндрической наночастицы радиусом 10 нм при разных значениях длины мономера

Рис. 4.14. показывает, что чем больше размер звена, тем протяжённее и дальше от наночастицы располагаются звенья макроцепи. Следовательно, при меньших размерах звеньев фотоактивные центры располагаются более компактно, значит и ближе друг к другу и к цилиндрической наночастице.

Радиальное распределение звеньев полимерной цепи, рассчитанное по такой модели, даёт хорошее согласие с молекулярно-динамическим моделированием (МДМ) [230], представленном на рис. 4.15. а), что можно наблюдать на рис. 4.15. б).



а)



б)

Рис. 4.15. а) Результат МДМ 70-звенного фрагмента лизоцима на углеродной нанотрубке и б) сравнение результата МДМ (синяя ломаная кривая) с теорией (красная плавная кривая).

Формулы для расчёта меняются с учётом подстановки в (4.9) выражения для радиального распределения (4.11) вместо (4.3). Тогда соответственно меняется и пространственно-временное распределение возбуждённых молекул кислорода, которое для цилиндра будет иметь вид, показанный на рис.4.16.

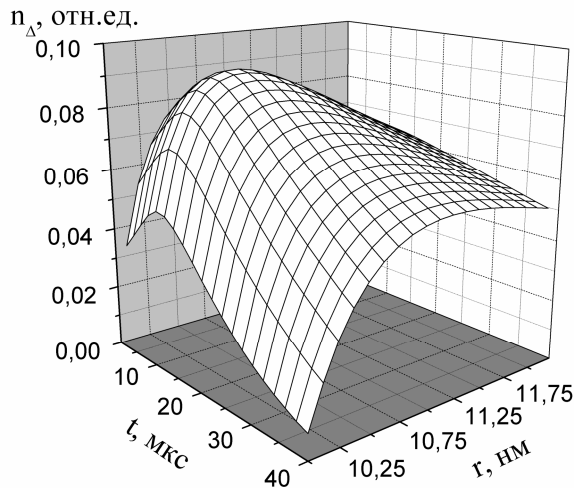


Рис.4.16. Пространственно-временное распределение молекул  $\Delta$ -кислорода вблизи наноцилиндра радиусом 10 нм, при коэффициенте диффузии молекул кислорода  $5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Рис.4.16. показывает, что также как и в случае сферической проницаемой наночастицы образование возбужденных молекул кислорода в начальный момент времени происходит преимущественно у поверхности наноцилиндра с той и другой стороны от стенки.

Форма импульса замедленной флуоресценции в случае цилиндрической формы наночастицы для разных коэффициентов диффузии в сравнении с распределением по поверхности цилиндра представлены на рис.4.17.

Рис.4.17. показывают, что при уменьшении коэффициента диффузии сигнал интенсивности ЗФ закономерно затягивается по времени, поскольку с его уменьшением снижается подвижность молекул кислорода. Кроме того, увеличение подвижности кислорода приводит к значительному сокращению времени выхода на максимум при увеличении диффузии.

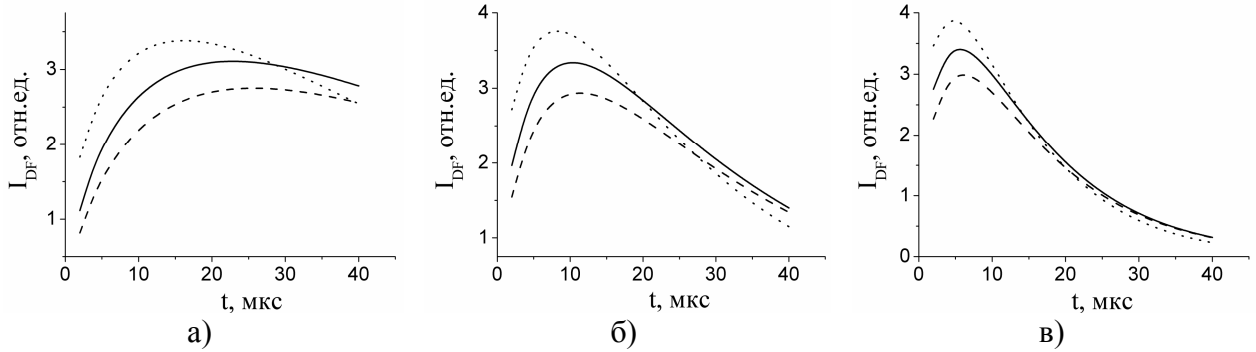


Рис. 4.17. Временные зависимости интенсивности ЗФ при различных распределениях Т-центров. Сплошная кривая – равномерное распределение по полимерным звеньям с длиной звена 0,5 нм, штриховая – при  $a=0,6$  нм, пунктирная – распределение Т-центров по поверхности цилиндра. а) для коэффициента диффузии  $D = 1,0 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с, б)  $D = 2,5 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с в)  $D = 5 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с

Также по рис.4.17. можно наблюдать, что рост размера звена приводит к уменьшению величины сигнала и его смещению в сторону больших времён. Это связано с увеличением сгруппированности звеньев макроцепи, следовательно и триплетных центров рис.4.14. с уменьшением размера звена.

#### **4.4. Кросс-аннигиляция электронных возбуждений триплет-возбуждённых центров, закреплёнными на адсорбированной непроницаемой сферической наночастице полимерной цепи, со свободно блуждающими молекулами кислорода**

В случае *сплошной* сферической неметаллической наночастицы можно считать, что на её поверхности, то есть при  $r = R$ , происходит упругое отталкивание. Уравнение для функции Грина из выражения (4.6) будет таким же как в формуле (4.7). Но для построения его решения в данном случае необходимо поставить дополнительное граничное условие второго рода («белая сфера»), при котором выполняется закон абсолютного отражения:

$$\frac{\partial}{\partial r} G(r, \rho, t - \tau) \Big|_{r=R} = 0.$$

В этом случае решение уравнения (4.7) для сферической функции Грина с учётом граничного условия будет иметь вид:

$$G(r, \rho, t - \tau) = \frac{1}{8\pi r \rho \sqrt{\pi D_{\Delta}(t - \tau)}} \left\{ \exp\left[-\frac{(r - \rho)^2}{4D_{\Delta}(t - \tau)}\right] + \exp\left[-\frac{(r + \rho - 2R)^2}{4D_{\Delta}(t - \tau)}\right] - \frac{\sqrt{\pi D_{\Delta}(t - \tau)}}{R} \exp\left[\frac{D_{\Delta}(t - \tau)}{R^2} + \frac{r + \rho - 2R}{R}\right] \Phi\left[\frac{r + \rho - 2R}{\sqrt{4D_{\Delta}(t - \tau)}} + \frac{\sqrt{D_{\Delta}(t - \tau)}}{R}\right] \right\} \quad (4.11)$$

Функция  $\Phi$  представляет собой дополнительный интеграл вероятности

$$\Phi(q) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^q \exp(-x^2) dx.$$

Рассчитывая концентрацию возбуждённых молекул кислорода по формуле (4.6) с учётом выражения для сферической функции Грина (4.11), получается следующий график пространственно-временного распределения, показанный на рис. 4.18.

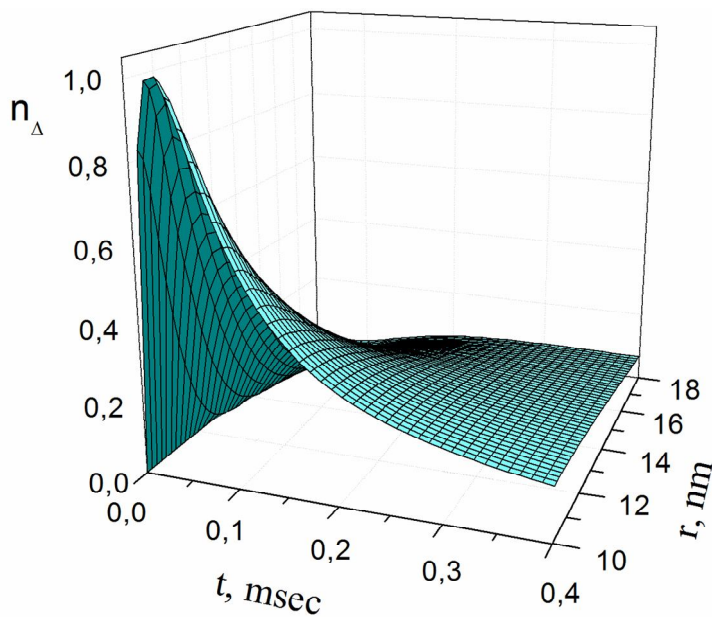


Рис. 4.18. Пространственно-временное распределение концентрации дельта-кислорода возле сплошной неметаллической частицы радиуса  $R = 10 \text{ нм}$  с полимерной оболочкой

На рис. 4.18., в отличие от рис. 4.11., видно, что образование возбуждённых молекул кислорода происходит вблизи поверхности

наночастицы, но не внутри. По времени также как и для проницаемой частицы наблюдается максимум, связанный с равномерной пространственной распределённостью молекул кислорода и возбуждением в начальный момент только триплетных центров, до достаточного расстояния от которых молекулам кислорода ещё необходимо продиффундировать, что занимает некоторое время.

Для интенсивности замедленной флуоресценции в случае непроницаемой наночастицы получаются следующие графики в зависимости от параметров системы – рис.4.19., 4.20.

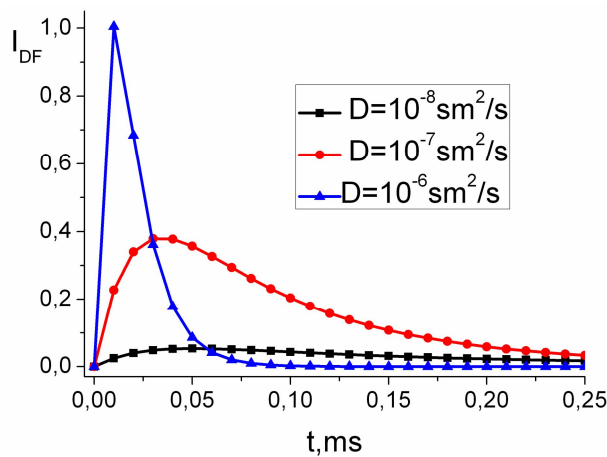


Рис. 4.19. Временные зависимости интенсивности кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции для различных значений коэффициента  $D_{\Delta}$  диффузии молекул синглетного кислорода для радиуса наночастицы  $R = 10$  нм.

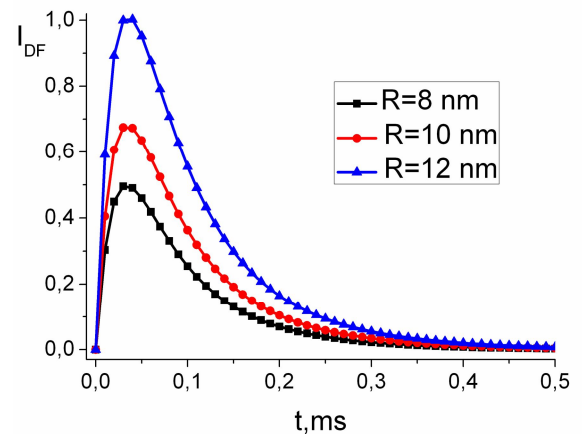


Рис. 4.20. Временные зависимости интенсивности кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции для различных значений радиуса наночастицы для коэффициента диффузии  $D = 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с.

Рис. 4.19. и 4.20. показывают похожее на рис. 4.12. и 4.13. поведение в зависимости от радиуса наночастицы и коэффициента диффузии молекул кислорода. Только при изменении коэффициента диффузии на порядок максимум интенсивности замедленной флуоресценции меняется примерно в 2,5 раза, а при изменении радиуса на 2 нм – в 1,5 раза.

Для одинаковых значений параметров интенсивность замедленной флуоресценции в случае проницаемой и непроницаемой сферической наночастицы будет иметь вид, показанный на рис. 4.21.

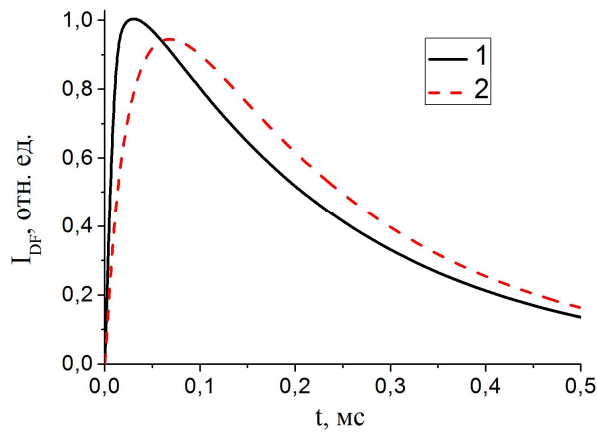


Рис. 4.21. Временная зависимость интенсивности замедленной флуоресценции фотоактивных центров вблизи непроницаемой (1) и проницаемой (2) сферической наночастицы, радиус наночастиц 5 нм

Рис.4.21. показывает, что интенсивность ЗФ фотоактивных центров вблизи проницаемой наночастицы меньше, и выход на максимум осуществляется несколько позже, чем вблизи непроницаемой наночастицы. Это можно объяснить тем, что «уход» молекул кислорода в случае с непроницаемой наночастицей возможен только в сторону от наночастицы, подойдя к непроницаемой наночастице молекула кислорода упруго от неё отталкивается и за минимальное время возвращается в область насыщенную фотоактивными центрами, способными прореагировать. В то время, как в случае проницаемой наночастицы часть молекул кислорода может, получив возбуждение, уйти внутрь наночастицы. Блуждая во внутренней области наночастицы молекула кислорода может успеть дезактивироваться, либо проконтактировать с триплет-возбуждённым центром на поверхности, но время между первым и вторым контактом будет больше, чем для непроницаемой частицы.

В ключе теоретических исследований был проведён иллюстративный эксперимент по обнаружению кросс-аннигиляции фотоактивных триплет-возбуждённых молекул с атмосферным кислородом на поверхности сферических микрочастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по сигналам ЗФ, сопровождающим данную реакцию. Наблюдения кинетики ЗФ проводили в зависимости от давления атмосферного воздуха над образцом для различных схем осаждения молекул эритрозина на частицы оксида алюминия: из водного раствора (рис. 4.22.), из



спиртового (этанол) раствора (рис. 4.23.), из раствора в воде вместе с ПВС (рис. 4.24.), из этанольного раствора вместе с ПВБ (рис. 4.25.), из водного раствора с покрытием ПВБ (рис. 4.26.), из этанольного раствора с покрытием ПВБ (рис. 4.27.).

Из представленных рисунков видна сильная чувствительность представленной системы к концентрации кислорода, пропорциональной давлению над поверхностью образца, при одинаковой тенденции – сокращением времени затухания ЗФ при увеличении давления.

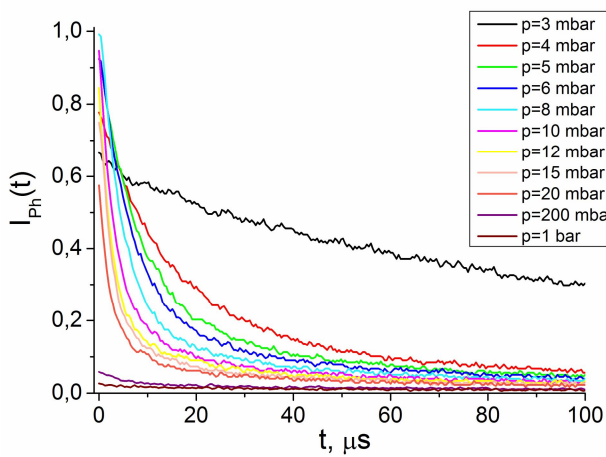


Рис. 4.22. ЗФ эритрозина в «таблетке»  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при осаждении из водного раствора

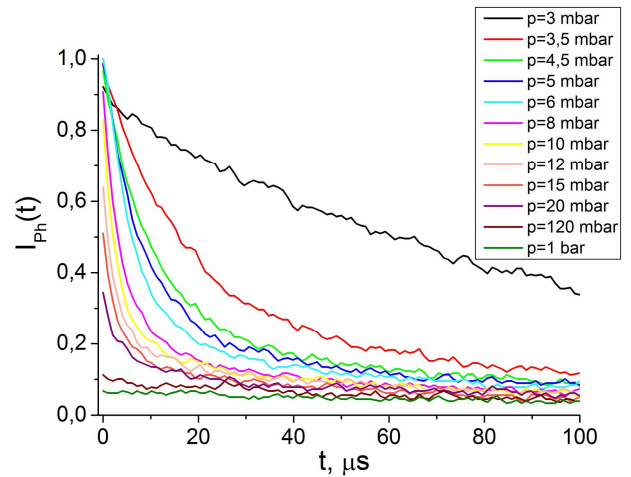


Рис. 4.23. ЗФ эритрозина в «таблетке»  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при осаждении из этанольного раствора

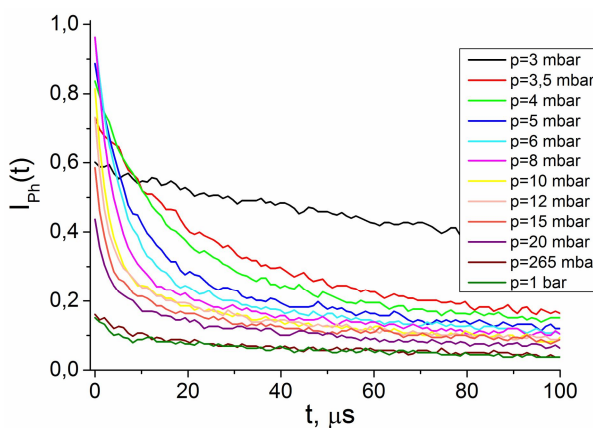


Рис. 4.24. ЗФ эритрозина в «таблетке»  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при осаждении из водного раствора с ПВС

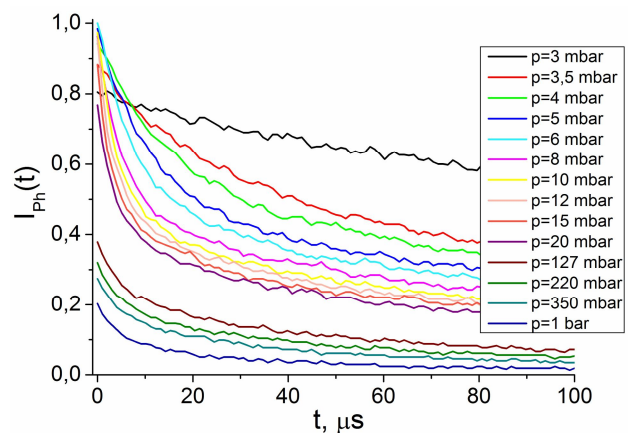


Рис. 4.25. ЗФ эритрозина в «таблетке»  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при осаждении из этанольного раствора с ПВБ

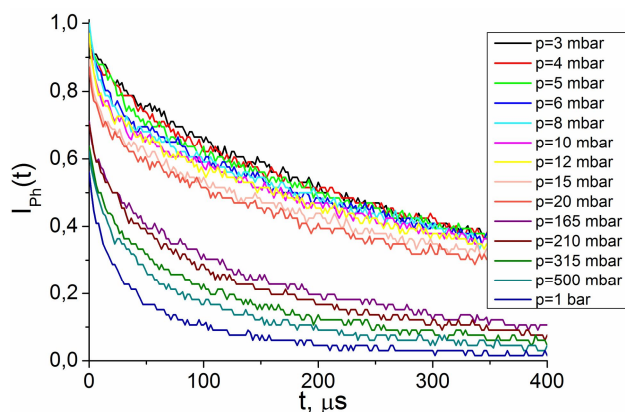


Рис. 4.24. ЗФ эритрозина в «таблетке»  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при осаждении из водного раствора с ПВС

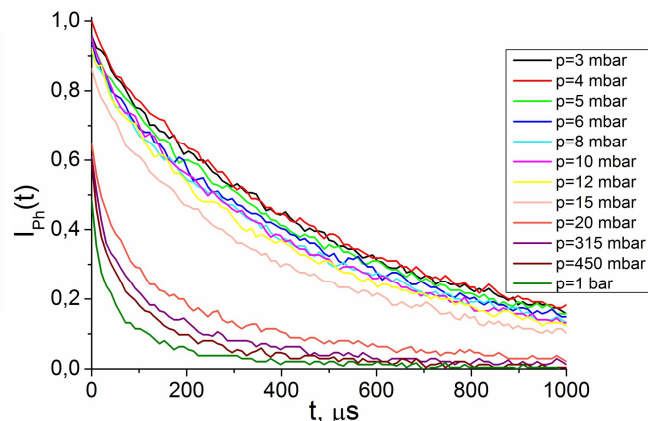


Рис. 4.24. ЗФ эритрозина в «таблетке»  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при осаждении из водного раствора с ПВС

Наблюдаемая общая тенденция сокращения времени затухания ЗФ с увеличением концентрации кислорода, однако, имеет существенные количественные различия при изменении условий осаждения (из водного или этанольного раствора) фотоактивных центров на поверхность микрочастиц оксида алюминия (разница между рис. 4.22. и 4.23.). Это может быть связано с образованием различного распределения Т-центров на поверхности наночастиц при осаждении из растворов с различными свойствами.

В отличие от образцов без полимера (рис 4.22. и 4.23.) его наличие, судя по сигналам ЗФ эритрозина, замедляет взаимодействие молекул кислорода с Т-центрами, в результате чего при той же разнице давлений изменение сигнала происходит слабее (рис. 4.24 и 4.25.). Особенно заметной эта разница становится на примере ПВБ, обладающего слабой проницаемостью для молекул кислорода (рис. 4.25), что может найти своё применение для создания датчика кислорода, так как позволяет «разрешать» мало различающиеся между собой значения давлений. При этом по сравнению с образцами, покрытыми ПВБ (рис. 4.26. и 4.27.) поверхность окрашенных «таблеток», в случае осаждения эритрозина из раствора вместе с полимерными молекулами разрешающая способность по концентрации молекул кислорода значительно выше.

## Гл.5. Процессы с фотовозбужденных молекул в структурах, содержащих металлические наночастицы

### 5.1. Характеристики проводящей сферической наноантенны- ретранслятора энергии электронного возбуждения

В последние годы размер изучаемых нанообъектов соизмерим с размером молекулярного кластера, а в таких малых системах поверхностные явления становятся очень значимыми. Как было показано [231] люминесцентные исследования с помощью бимолекулярного зонда чувствительны к кривизне наноповерхности. Кроме того, на затухание электронно-возбуждённых состояний зонда будет оказывать влияние и диэлектрические свойства исследуемого нанообъекта. Если фотоактивные молекулы находятся вблизи шероховатых поверхностей металлов или металлических наночастиц, то имеет место увеличение скорости запрещённых переходов [232], изменение скорости спонтанного излучения атомов [233], значительный рост сечения комбинационного рассеяния [234]. В рамках классического подхода эти наблюдаемые эффекты объясняются изменением дипольного момента осциллятора, которым моделируется атом, вблизи нанотела [235]. Осциллятор с дипольным моментом  $\mathbf{d}_0$  поляризует нанообъект, в результате чего возникает наведённый дипольный момент  $\delta \mathbf{d}$ . Тогда скорость спонтанного излучения определяется суммарным моментом:  $\mathbf{d}_{tot} = \mathbf{d}_0 + \delta \mathbf{d}$ . Нахождение бимолекулярного зонда вблизи металлического нанообъекта также приводит к изменению его характеристик. В частности, в работах [189, 195, 196, 236] говорится о возможном увеличении скорости безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору вблизи различных наносистем: металлической наночастицы, плоской слоистой структуры, металлической сферы с диэлектрической оболочкой, диэлектрического цилиндра.

В случае, когда перенос энергии электронного возбуждения от донора к акцептору осуществляется в присутствии металлической наночастицы (рис 5.1.) прямое диполь-дипольное взаимодействие  $V_{DA}$  непосредственно между молекулами дополняется взаимодействием между донором и акцептором опосредованно через наночастицу  $V_{D-MNP-A}$ .

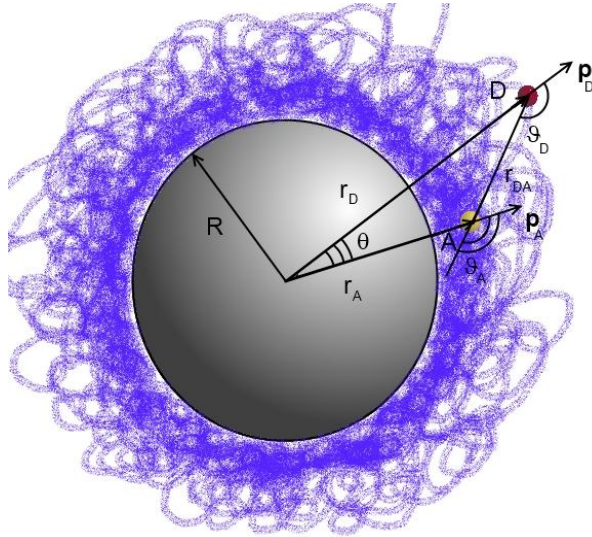


Рис. 5.1. схематическое изображение расположения донора и акцептора вблизи металлической наночастицы в случае радиально выстроенных дипольных моментов обеих молекул

Для радиально выстроенных диполей (рис 5.1.) донора и акцептора опосредованный перенос через наночастицу будет определяться достаточно простым выражением [237]:

$$V_{D-MNP-A} = -4 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \left( \frac{R}{r_D r_A} \right)^3 \mathbf{p}_D \mathbf{p}_A.$$

В этом выражении дробь  $\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m}$  представляет собой удельную дипольную динамическую поляризуемость шара  $\alpha'(\omega)$ . А суммарный матричный элемент прямого и опосредованного донор-акцепторного взаимодействия  $V = V_{D-A} + V_{D-MNP-A}$  будет выглядеть в виде [238]:

$$V = \mathbf{p}_D \mathbf{p}_A \left[ \frac{1 - 3f(\theta, \vartheta_A)}{r_{DA}^3} - 4\alpha'(\omega) \left( \frac{R}{r_D r_A} \right)^3 \right],$$

где  $f(\theta, \vartheta_A) = \frac{\cos(\theta + \vartheta_A) \cos \vartheta_A}{\cos \theta}$ .

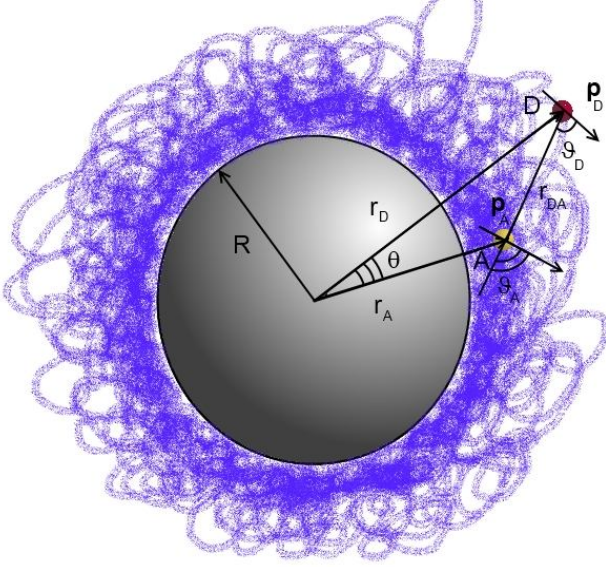


Рис. 5.2. схематическое изображение расположения донора и акцептора вблизи металлической наночастицы в случае произвольно направленных дипольных моментов обеих молекул

Если же диполи донора и акцептора направлены произвольно (рис. 5.2.), то

$$f(\theta, \vartheta_A) = \frac{\cos \vartheta_D \cos \vartheta_A}{\cos \theta},$$

и модуль суммарного матричного элемента будет выражаться в следующем виде:

$$|V(r_D, r_A, \theta)|^2 = \frac{p_D^2 p_A^2 \cos^2 \theta}{r_{DA}^6} \left[ (1 - 3f(\theta, \vartheta_A))^2 + \right. \\ \left. + 16|\alpha'(\omega)|^2 \left( \frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^6 - 8(1 - 3f(\theta, \vartheta_A)) \operatorname{Re}[\alpha'(\omega)] \left( \frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \right]. \quad (5.1)$$

Здесь  $\alpha'(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m}$  - удельная динамическая поляризуемость

наночара. Диэлектрические проницаемости в этой формуле представляют собой:  $\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_m$  - диэлектрическая проницаемость среды в полосе её прозрачности, зависимость от частоты слабая;  $\varepsilon(\omega)$  - диэлектрическая проницаемость проводника в модели частотной дисперсии Друде-Лоренца  $\varepsilon(\omega) = 1 + \omega_{pl}^2 / (\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)$ , где  $\omega_{pl} = \sqrt{4\pi N e^2 / m}$  - объёмная плазменная частота ( $m, e$  - масса и заряд электрона,  $N$  - концентрация свободных электронов);  $\omega_T$  - характерная частота колебаний связанных электронов,  $\omega_T = 0$  для типичных металлов и  $\omega_T \neq 0$ , если рассматривается плохо проводящая среда (полупроводник).

Кроме модуля матричного элемента прямого и опосредованного (через наночастицу) донор-акцепторного диполь-дипольного взаимодействия  $V = V_{D-A} + V_{D-MNP-A}$  скорость межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения  $U$  зависит также от перекрытия спектров люминесценции  $G_D(\omega)$  донора и поглощения  $G_A(\omega)$  акцептора:

$$U(r_{DA}, r_D, r_A, \theta) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \int |V(r_D, r_A, \theta; \omega)|^2 G_A(\omega) G_D(\omega) d\omega. \quad (5.2)$$

Спектры  $G_A(\omega)$ ,  $G_D(\omega)$  нормированы на единицу:  $\int G_A(\omega) d\omega = 1$ ;  $\int G_D(\omega) d\omega = 1$ .

После подстановки (5.1) в (5.2) первое слагаемое представляет собой скорость межмолекулярного безызлучательного переноса по Фёрстеру:

$$U_F(r_{DA}, \theta) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{p_D^2 p_A^2}{r_{DA}^6} \cos^2 \theta \int G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega.$$

Тогда полная скорость FRET будет иметь вид:

$$U(r_{DA}, r_A, r_D, \theta) = U_F(r_{DA}, \theta) + \frac{32\pi p_D^2 p_A^2}{\hbar^2 r_{DA}^6} \cos^2 \theta \left( \frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \times \int \left[ |\alpha'(\omega)|^2 \left( \frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 - \frac{(1-3f)}{2} \text{Re}[\alpha'(\omega)] \right] G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega \quad (5.3)$$

В отличие от всегда положительного  $|\alpha'(\omega)|^2$  результат интерференции амплитуд прямого и опосредованного (через металлическую наночастицу) донор-акцепторного переноса  $\text{Re}[\alpha'(\omega)]$  может быть произвольным, в том числе и отрицательным [239]. В случае, когда

$$|\alpha'(\omega)|^2 \left( \frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 < \frac{(1-3f)}{2} \text{Re}[\alpha'(\omega)], \quad (5.4)$$

добавка к скорости безызлучательного переноса по фёрстеру в формуле (5.3) будет отрицательна, соответственно присутствие наночастицы будет уменьшать скорость безызлучательного переноса между донором и акцептором. В обратном случае:

$$|\alpha'(\omega)|^2 \left( \frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 > \frac{(1-3f)}{2} \text{Re}[\alpha'(\omega)], \quad (5.5)$$

скорость переноса в присутствии металлической наночастицы будет увеличиваться. Условно эти ситуации можно назвать эффектом собирающей (5.5) и рассеивающей (5.4) «кинетической линзы». При определённых конфигурациях пары донор-акцептор вблизи наночастицы увеличение расстояния между донором и акцептором может привести к увеличению, а не уменьшению скорости донор-акцепторного переноса. 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 то время как скорость безызлучательного переноса по механизму Фёрстера зависит исключительно от межмолекулярного расстояния  $r_{DA}$  и угла  $\theta$ .

## **5.2. Кинетика межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения в клубковой структуре полимерной цепи вблизи металлической наночастицы. Эффект «кинетической линзы»**

Рассмотрим кинетику безызлучательного переноса энергии электронных возбуждений с молекулы донора на молекулу акцептора вблизи металлической сферической наночастицы. Молекулы фотоактивных центров могут по-разному располагаться вблизи наночастицы, поэтому для общности будем считать, что распределение молекул донора энергии электронного возбуждения и молекул акцептора относительно поверхности задаётся радиальными функциями распределения  $f_D(r)$  и  $f_A(r)$  соответственно.

Чтобы описать общий случай с произвольными  $f_D(r)$  и  $f_A(r)$ , сначала необходимо выделить сферический слой радиуса  $r_D \geq R$ . Все возбуждённые донорные центры этого слоя будут характеризоваться одинаковыми режимами дезактивации  $n_D(r_D, t)$ , которые для начального момента времени будут представлять собой распределение донорных центров количеством  $N_D$  вблизи металлической наночастицы  $n_D(r_D, 0) = n_0(r_D) = N_D f_D(r_D)$ .

Кинетика дезактивации возбуждённых донорных центров для полного окружения наночастицы будет определяться тогда усреднением по параметру  $r_D$  частных характеристик отдельных сферических слоёв:



$$n_D(t) = \frac{\int_R^{\infty} n_D(r_D, t) r_D^2 dr_D}{N_D \int_R^{\infty} f_D(r_D) r_D^2 dr_D} \quad (5.6)$$

В статическом случае, когда фотоактивные центры жёстко закреплены в своём положении, для доноров, находящихся в определённом сферическом слое радиуса  $r_D \geq R$  от центра металлической наночастицы, временное изменение концентрации возбуждённых донорных центров будет определяться выражением:

$$n_D(r_D, t) = n_0(r_D) \exp \left[ -\frac{t}{\tau_D} - 2\pi N_A \int_R^{\infty} \int_0^{\pi} \left\{ 1 - \exp[-U(r_D, r_A, \theta)t] \right\} f_A(r_A) r_A^2 dr_A \sin \theta d\theta \right] \quad (5.7)$$

Здесь  $U(r_D, r_A, \theta)$  - скорость дистанционного переноса энергии электронного возбуждения, которая в присутствии металлической наночастицы становится зависимой от взаимной конфигурации донора, акцептора и металлической наночастицы, как было указано в п. 5.1. данной диссертационной работы.

Локализация донора и акцептора вблизи металлической наносферы может осуществляться с помощью закрепления фотоактивных центров на полимерной цепи, которая будет адсорбироваться металлической наночастицей. Радиальное распределение плотности звеньев полимерной цепи вблизи сферической наночастицы с потенциалом притяжения  $V(r) = -\alpha \delta(r - r_0)$  будет определяться [239, 240] выражением из третьей главы:

$$f(r) = \psi^2(r) = \begin{cases} A^2 \frac{e^{-2qr} (e^{2qr} - e^{2qR})^2}{4q^2 r^2}, & R < r < r_0 \\ A^2 \frac{e^{-2qr} (e^{2qr_0} - e^{2qR})^2}{4q^2 r^2}, & r_0 < r < \infty \end{cases}. \quad (5.8)$$

Соответственно и радиальное распределение фотоактивных центров при закреплении их равномерно на полимерной цепи будет таким же.

Численные расчёты для концентрации донорных центров, вычисленной по формуле (5.6), и эффективного объёма зоны тушения:

$$V(t) = 2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi \{1 - \exp[-U(r_D, r_A, \theta)t]\} f_A(r_A) r_A^2 dr_A \sin \theta d\theta,$$

определяющего кинетику передачи энергии от донора к акцептору, вблизи металлической наночастицы и без неё показывают наличие значительных изменений рис. 5.3., 5.4. Случай отсутствия наночастицы соответствовал её изъятию с сохранением геометрии системы, другими словами на месте наночастицы образовывалась нанополость радиуса  $R$ .

Для расчёта кинетики затухания донора от безызлучательного FRET переноса на акцептор в присутствии сферической металлической наночастицы использовались следующие значения параметров: радиус наночастицы  $R_{np} = 10 \text{ нм}$ , положение минимума адсорбционной ямы для звеньев макроцепи  $r_0 - R_{np} = 0,5 \text{ нм}$  от поверхности наночастицы, экспериментальные данные для плазменной частоты и коэффициента затухания в серебре, время жизни возбуждений донора  $\tau_D = 10 \text{ нс}$ , плазменная частота  $\omega_{pl} = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ рад/с}$  и коэффициент затухания  $\gamma = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ рад/с}$  (для золота) по данным работы [235].

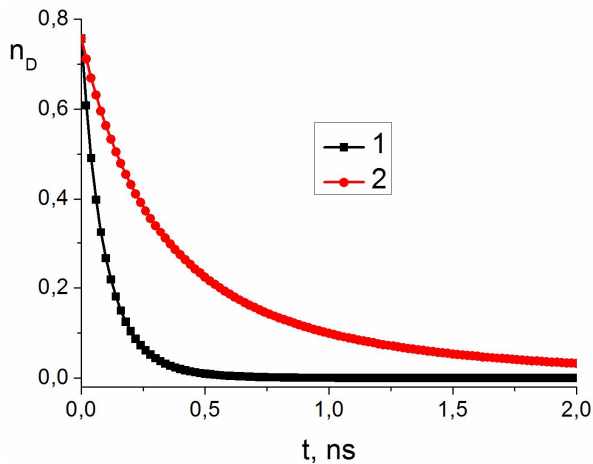


Рис. 5.3. Кинетика затухания возбуждений донора в результате FRET в приповерхностном полимерном слое вблизи металлической наночастицы (1) и в её отсутствие (2)

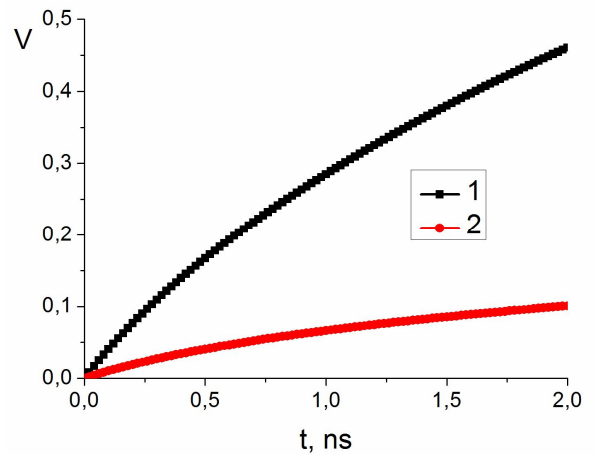


Рис. 5.4. Кинетика нарастания эффективного объема зоны тушения в окрестности металлической наночастицы (1) и в её отсутствие (2)

Из рис. 5.3. можно наблюдать тот самый эффект «кинетической линзы», заключающийся в существенном увеличении эффективности переноса энергии электронного возбуждения по диполь-дипольному механизму при наличии металлической наночастицы. На рис. 5.4. представлена кинетика нарастания эффективной зоны тушения также при наличии и отсутствии в системе наночастицы. Из данного рисунка можно видеть не только эффект «кинетической линзы», но и неэкспоненциальность временной зависимости распада населённости доноров (характеризуется отклонением графика функции  $V(t)$  от прямой линии). Особенно это заметно по кривой 1, то есть в присутствии сферической металлической наночастицы.

На рис. 5.5. представлены времяразрешённые кривые затухания возбуждённых состояний донорных молекул вблизи сферической металлической наночастицы для различных вариантов расположения доноров и акцепторов.

Из рис. 5.5. можно видеть, что наиболее эффективно перенос электронных возбуждений от донора к акцептору в присутствии металлической частицы происходит, когда донор и акцептор закреплены на полимерной цепи (кривая 1), повторяя профиль распределения звеньев, и при

нахождении донора на поверхности наночастицы, а акцептора – на полимерной цепи (кривая 2).

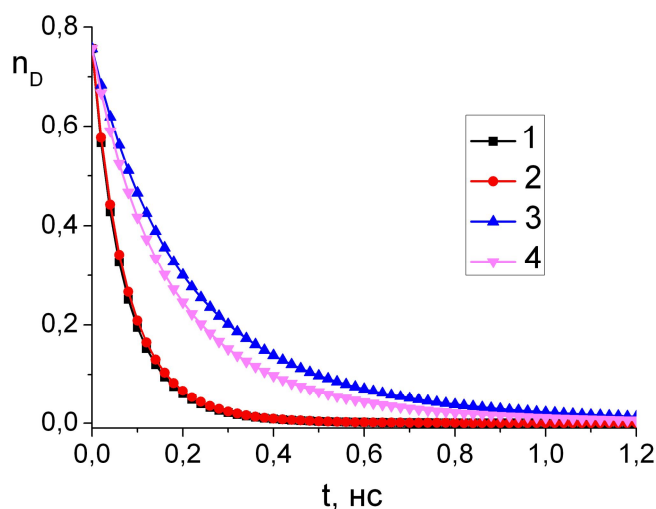


Рис. 5.5. Кинетика затухания возбуждений донора для следующих вариантов размещения донора и акцептора: 1- молекулы доноров и акцепторов расположены на полимерной цепи вблизи наночастицы; 2 - молекулы донора размещены на поверхности наночастицы, акцептора – на полимерной цепи; 3 - молекулы акцептора размещены на поверхности наночастицы, донора – на полимерной цепи; 4 – молекулы донора и акцептора распределены по поверхности наночастицы

Менее эффективным оказывается перенос энергии в случае расположения донора и акцептора непосредственно на поверхности наночастицы (кривая 4). Наконец, при размещении молекул акцептора на поверхности наночастицы, а донора – на полимерной макромолекуле перенос энергии электронного возбуждения от донора к акцептору вблизи металлической сферической наночастицы был наименее эффективным. Таким образом, видно, что изменения кинетики донорного тушения при различных размещениях молекул-реагентов в приповерхностном слое наночастицы носят сложный характер. Вероятнее всего это связано с проявлениями конкуренции между прямым, межмолекулярным фёрстеровским переносом энергии и переносом энергии осуществляемым опосредованно через наночастицу. Различные варианты размещения молекул в наносистеме приводят к изменению условий такой конкуренции. Кроме того, определённое влияние может оказывать изменение в окружении донорной молекулы количества акцепторов способных к прямому или опосредованному взаимодействию.

Эффективность переноса может изменяться и при изменении условий плазмонного резонанса, который характеризуется индивидуально для каждого металла и зависит от формы и размера наночастицы. Так были проведены расчёты релаксационных зависимостей населенностей возбужденных донорных состояний вблизи одинаковых по размеру наночастиц из различных металлов (серебро, золото, медь). В результате получились показанные на рис. 5.6. зависимости.

Вклад золотых и медных наночастиц в рассматриваемом случае, как видно из рис. 5.6., практически одинаков. Наиболее же эффективно процесс тушения донорных центров акцепторами в макромолекулярном слое происходит вблизи серебряной наночастицы при прочих равных условиях. Эти результаты коррелируют с данными работы [195] и работ других авторов по наноплазмонным свойствам благородных и цветных металлов.

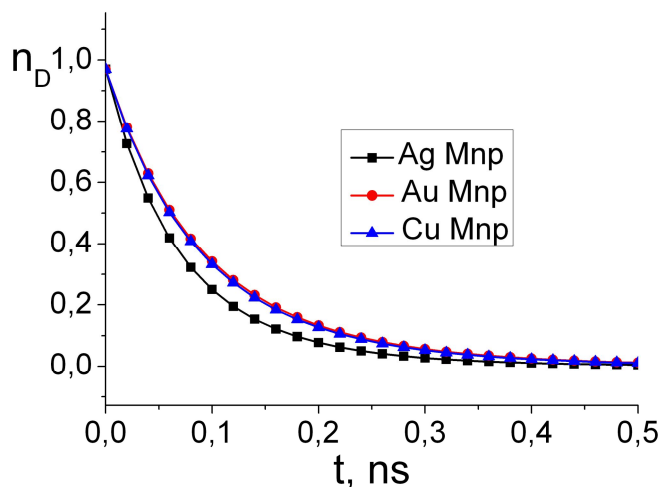


Рис. 5.6. Временные зависимости затухания донорных возбуждений в результате переноса энергии на акцепторные центры в макромолекулярном слое вблизи поверхности наночастиц из различных металлов: Ag, Au, Cu.

Кроме того, закрепление фотоактивных центров на полимерной цепи вблизи наночастицы делает систему зависимой от свойств полимера. Свойства самого полимера и особенности его взаимодействия с металлической наночастицей (распределение макромолекулы у поверхности металлической наносферы) в зависимости от различных условий среды, может несколько отличаться. В разработанной математической модели

указанные свойства можно учесть путём подбора параметров, отвечающих реальному состоянию полимера в эксперименте:

- изменение параметра  $\alpha$  (глубины потенциальной ямы) соответствует изменению взаимодействия макромолекулы с наночастицей, что может возникнуть из-за замены полимера, металла или свойств окружающей среды (Рис. 5.11.);

- изменение параметра  $a$  (размера звена полимерной цепи) соответствует изменению гибкости полимера, в результате чего увеличение параметра ведёт к разбуханию полимерной оболочки (Рис. 5.13.);

- также к «разбуханию» полимерной оболочки может приводить увеличение температуры (Рис. 5.15.).

В соответствии с изменениями параметров были построены и временные зависимости затухания донорной люминесценции (Рис. 5.12., 5.14.).

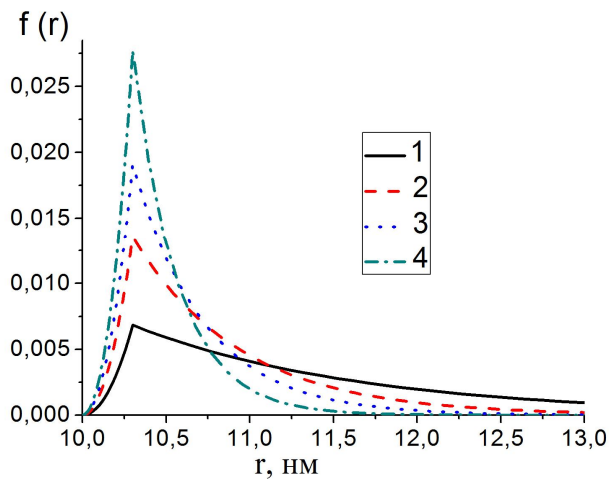


Рис. 5.11. Функция распределения звеньев полимерной цепи вблизи наносферы радиуса  $R = 10$  нм

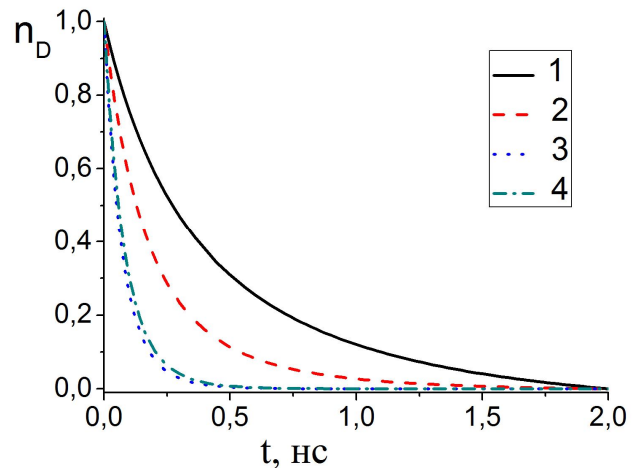


Рис. 5.12. Временные изменения люминесценции донора, взаимодействующего с акцептором, оба закреплены на полимерной цепи вблизи сферической металлической наночастицы

Для обоих рисунков цифрами обозначены значения параметра глубины потенциальной ямы  $\alpha$  в следующей последовательности: 1 -  $\alpha = 0,004 \text{ эВ нм}^3$ ; 2 -  $\alpha = 0,0045 \text{ эВ нм}^3$ ; 3 -  $\alpha = 0,005 \text{ эВ нм}^3$ ; 4 -  $\alpha = 0,006 \text{ эВ нм}^3$

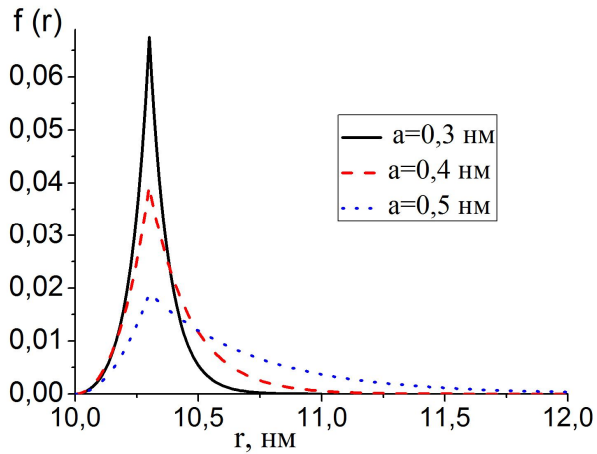


Рис. 5.13. Функция распределения звеньев полимерной цепи вблизи наносферы радиуса  $R=10$  нм для разных значений длины звена полимерной цепи  $a$

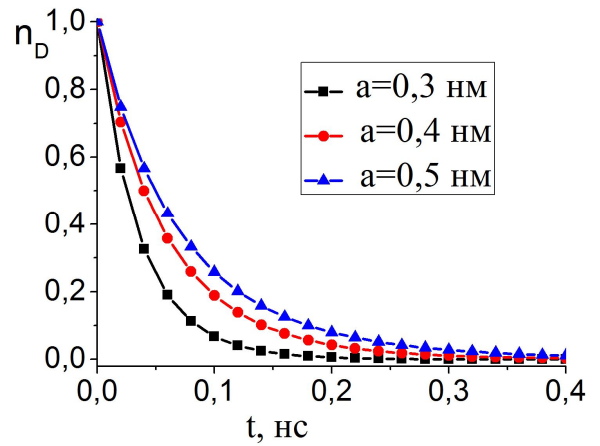


Рис. 5.14. Временные изменения люминесценции донора, взаимодействующего с акцептором, оба закреплены на полимерной цепи вблизи сферической металлической наночастицы, для разных значений длины звена полимерной цепи  $a$

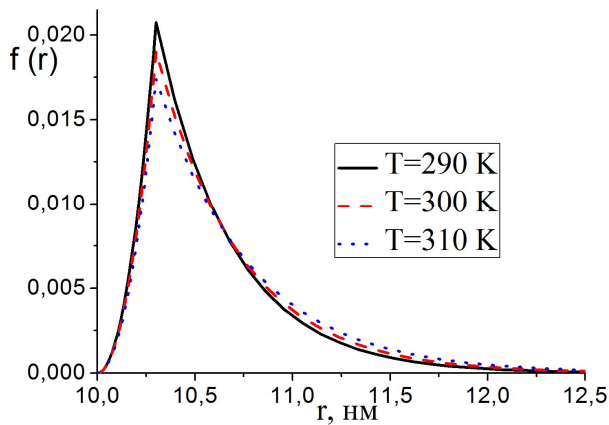


Рис. 5.15. Функция распределения звеньев полимерной цепи вблизи наносферы радиуса  $R=10$  нм для разных значений температуры окружающей среды

Непосредственное влияние небольших изменений температуры даже на функцию распределения звеньев полимерной цепи очень мало (рис. 5.15), а дальнейшее увеличение нецелесообразно из-за возможности денатурации полимера. Следовательно, не целесообразно представление графиков кинетики затухания люминесценции донора при различных значениях температуры из-за их незначительного различия.

Из рис. 5.12., 5.14 видно, что затухание донорной люминесценции от переноса на акцептор в полимерной оболочке вблизи металлической сферической наночастицы тем сильнее, чем меньше размер звена полимерной цепи и чем больше глубина потенциальной ямы, то есть сильнее

притяжение поверхности наночастицы. Другими словами, рис. 5.12., 5.14. с учётом 5.11. и 5.13. показывают, что «разбухание» полимерной оболочки приводит к снижению скорости затухания донорной люминесценции. Это может быть связано с удалением доноров и акцепторов от металлической наночастицы и друг от друга.

### **5.3. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения в обратных мицеллах с инкапсулированными металлическими наночастицами**

Одним из способов создания металлических наночастиц является их получение путём восстановления в обратных мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ) [213, 221]. Кроме того, обратные мицеллы ПАВ используют и при получении другими способами для стабилизации металлических наночастиц и контроля их размеров [241, 242]. При этом наночастицы получают заданных размеров и форм, в том числе сферических, заключённых в сферическую мицеллу (прямую или обратную).

Молекулы красителя могут никак не взаимодействовать с мицеллами, плавая в основном объёме раствора, а могут локализоваться вблизи мицеллы двумя способами:

- 1) у поверхности наночастицы, вступая во взаимодействие с «головками» ПАВ (первая позиция на рис. 5.16.);
- 2) растворяясь в углеводородных «хвостах» ПАВ (вторая позиция на рис. 5.16.).

В случае, когда металлическая наночастица находится внутри обратной мицеллы, локализация фотоактивных центров, в зависимости от их свойств, может осуществляться тремя способами:

- 1) во «внутреннем» растворителе, при этом в зависимости от заряда ПАВ и молекулы красителя либо вблизи металлической наночастицы, либо вблизи гидрофильных «головок» ПАВ (первая позиция на рис. 5.17.);



2) на внешней стороне обратной мицеллы, закрепляясь на гидрофобных «хвостах» ПАВ (вторая позиция на рис. 5.17.);

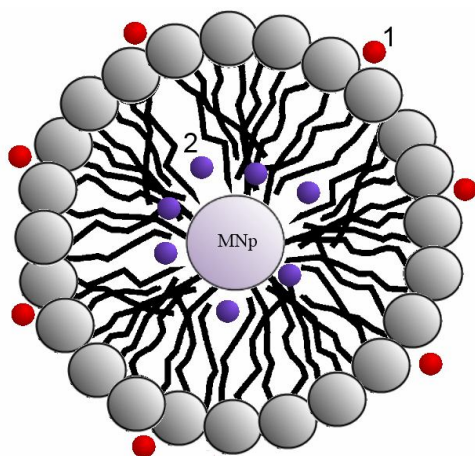


Рис. 5.16. Схематическое изображение мицеллы с металлической наночастицей внутри и двумя возможными расположениями красителя

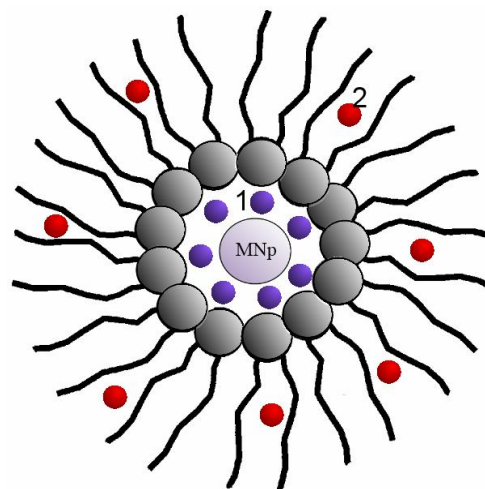


Рис. 5.17. Схематическое изображение обратной мицеллы с металлической наночастицей внутри и тремя возможными расположениями красителя

Были проведены экспериментальные исследования влияния на донор-акцепторный перенос присутствия в ядре мицеллы вместе с фотоактивными центрами металлической (серебряной) наночастицы.

В первом случае использовалась донор-акцепторная пара – акридиновый оранжевый (донор) и метиленовый голубой (акцептор). В водном растворе МГ не люминесцирует, поэтому изменения донор-акцепторного переноса наблюдали исключительно по изменению квантового выхода донора.

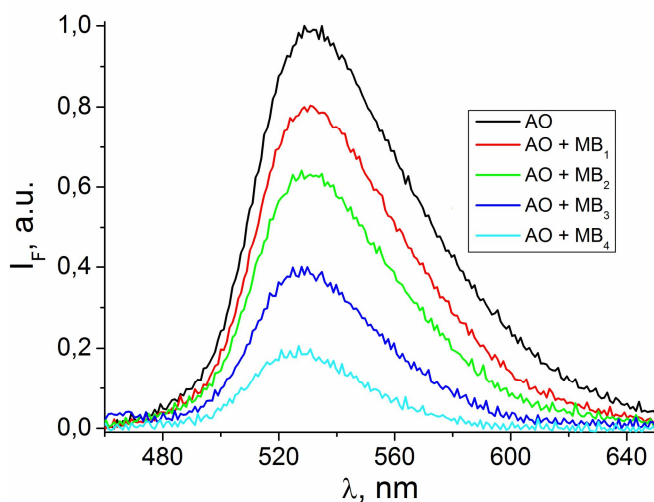


Рис.5.18. Спектры люминесценции АО с различными концентрациями метиленового голубого (MB<sub>1</sub> -  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, каждая последующая концентрация в два раза больше) в водном растворе при длине волны возбуждения 445 нм

Для сравнения сначала был проведён эксперимент по исследованию донор-акцепторного переноса в водном растворе фотоактивных центров. Спектры люминесценции АО (концентрация  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в водном растворе без акцептора и с концентрациями МГ от минимальной МВ<sub>1</sub> ( $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л) до максимальной ( $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л, каждая последующая концентрация в 2 раза больше, чем предыдущая) приведены на рис. 5.18.

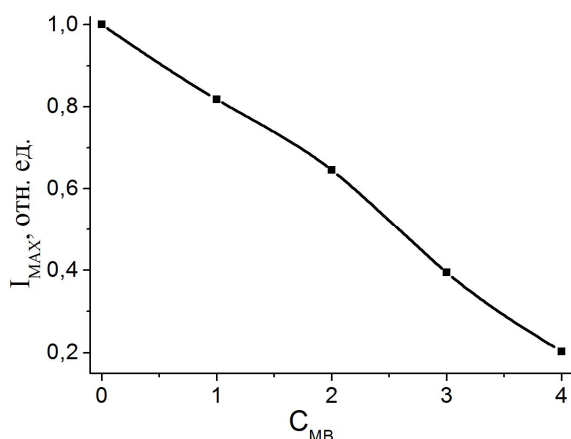


Рис.5.19. Интенсивность максимума люминесценции АО в водном растворе с разными концентрациями МГ от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза

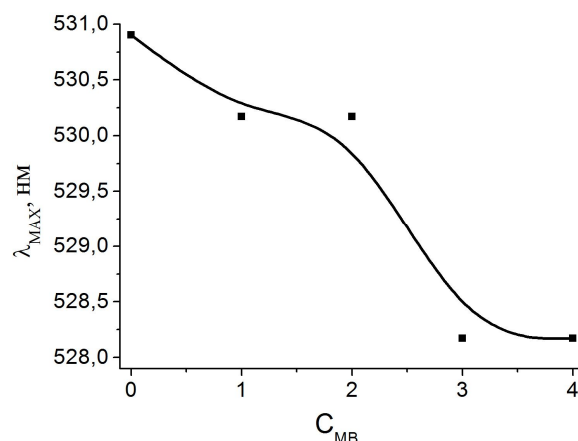


Рис.5.20. Положение (длина волны) максимума люминесценции АО в водном растворе с разными концентрациями МГ от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза

На рис.5.19. и 5.20. приведены соответственно интенсивность и положение максимума люминесценции АО при увеличении концентрации МГ. Из данных рисунков можно наблюдать, как и предполагалось, монотонное снижение люминесценции донора при увеличении концентрации акцептора.

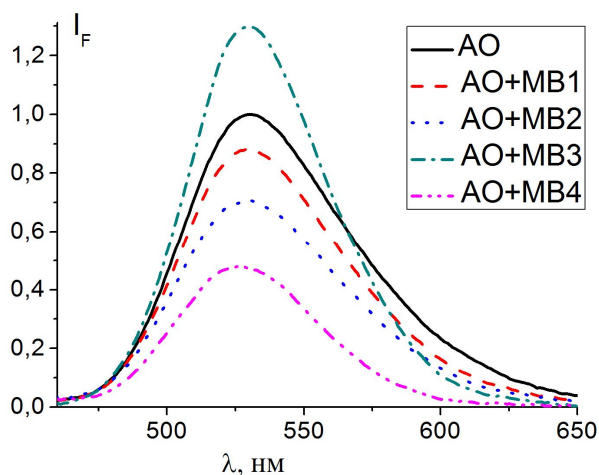


Рис.5.21. Спектры люминесценции АО с разными концентрациями метиленового голубого (МВ) от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (МВ1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (МВ4) с шагом увеличения в 2 раза в растворе обратных мицелл ТХ-100 при длине волны возбуждения 445 нм

В отсутствие металлических наночастиц внутри водного ядра обратной мицеллы для люминесценции донора при различных концентрациях акцептора были получены спектры, показанные на рис. 5.21.

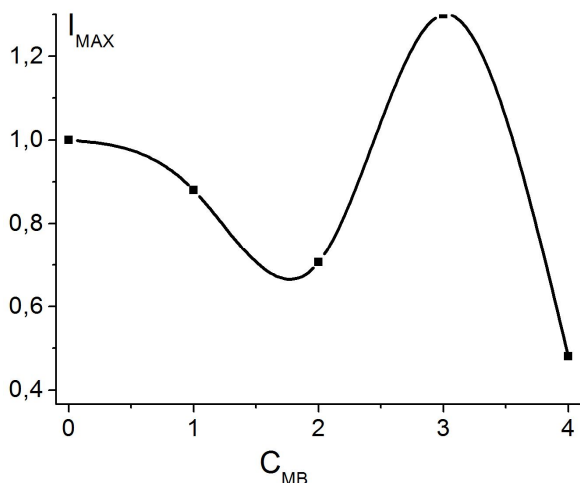


Рис.5.22. Интенсивность максимума люминесценции АО в растворе ОМ TX-100 с разными концентрациями МГ от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза

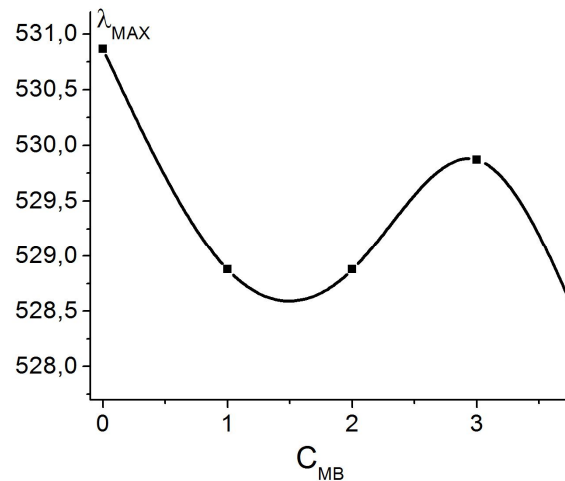


Рис.5.23. Положение (длина волны) максимума люминесценции АО в растворе ОМ TX-100 с разными концентрациями МГ от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза

На рис.5.22. и 5.23. также показаны зависимости интенсивности и положения максимума люминесценции соответственно акридинового оранжевого в зависимости от концентрации метиленового голубого. Из рис. 5.21. и 5.22. видно, что, исключая одну концентрацию МГ ( $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л), интенсивность люминесценции АО с увеличением концентрации акцептора закономерно уменьшается, то есть происходит увеличение переноса с донора на акцептор. Кроме того из рис.5.23. видно, что длина волны максимума, кроме той же «выпадающей» концентрации МГ ( $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л), меняется почти как в водном растворе очень слабо, следовательно каких-либо значительных конформационных изменений самой мицеллы и её водного пула не происходит. «Выпадение» же из статистики люминесцентной кривой (рис.5.21.), соответствующей концентрации акцептора  $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л, настолько, что она превышает интенсивность люминесценции АО в отсутствие акцептора, может свидетельствовать о некоем «оптимальном» расположении молекул фотоактивных центров внутри мицеллы.

При появлении в растворе обратных мицелл с парой АО-МГ серебряных наночастиц сигнал люминесценции АО значительно снизился. Такое снижение сигнала люминесценции может быть связано либо с тем, что чистый раствор серебряных наночастиц в обратных мицеллах имеет очень сильное поглощение, в том числе и на длине волны возбуждения донора. Поэтому при активации излучением LED меньше молекул донора переходят в возбуждённое состояние. Хотя данный вариант мало вероятен, поскольку раствор ОМ хоть и обладал значительным поглощением, но оставался прозрачным для возбуждающего излучения по всей толщине кюветы. Следовательно, для возбуждения всех молекул акридинового оранжевого в принципе энергии должно было хватить. Тогда возможен второй вариант объяснения столь слабого сигнала люминесценции АО в присутствии серебряных наночастиц – сильное тушение люминесценции донора самими наночастицами. Но, так как для всех концентраций акцептора в данном эксперименте концентрация серебряных наночастиц в растворе была постоянной, то и вклад тушения донора именно наночастицами также для всех концентраций будет постоянным. Следовательно, все изменения в характере люминесценции АО можно соотнести с изменениями донор-акцепторного переноса.

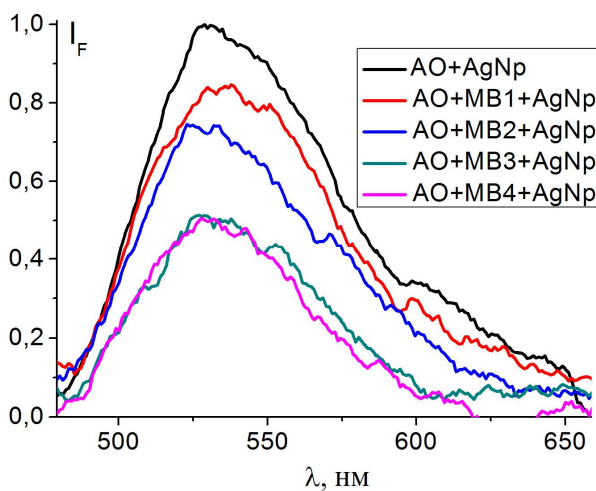


Рис.5.24. Спектры люминесценции АО с разными концентрациями метиленового голубого (МВ) от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (МВ1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (МВ4) с шагом увеличения в 2 раза в растворе обратных мицелл ТХ-100 в присутствии серебряных наночастиц при длине волны возбуждения 445 нм

В результате проведённого эксперимента по наблюдению донор-акцепторного переноса электронных возбуждений в среде обратных мицелл в присутствии серебряных наночастиц получили спектры люминесценции акридинового оранжевого, показанные на рис.5.24.

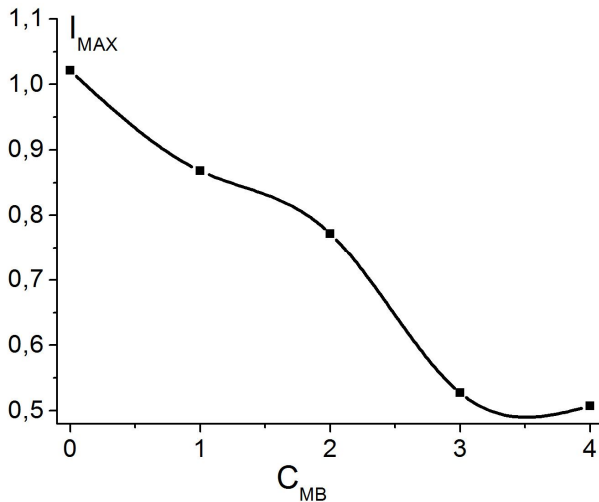


Рис.5.25. Интенсивность максимума люминесценции АО в растворе ОМ TX-100 с разными концентрациями МГ от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза в присутствии серебряных наночастиц

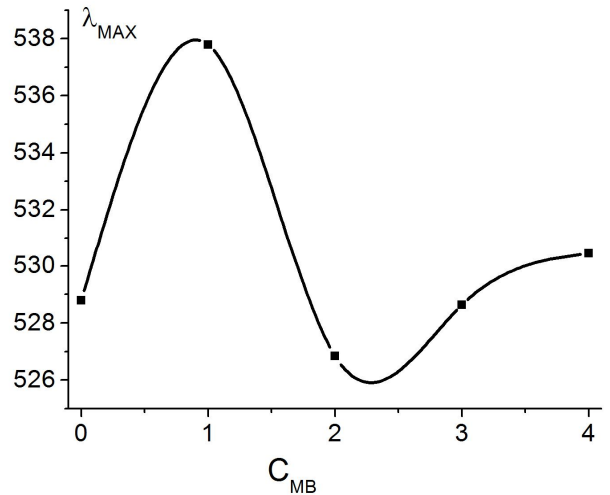


Рис.5.26. Положение (длина волны) максимума люминесценции АО в растворе ОМ TX-100 с разными концентрациями МГ от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза в присутствии серебряных наночастиц

Здесь также приведены зависимости интенсивности и положения максимума люминесценции АО для разных концентраций акцептора – рис.5.25. и 5.26. соответственно. В данном случае из рис.5.24 и 5.25. видно, что с увеличением концентрации акцептора снижение люминесценции донора происходит монотонно. Положение же максимума люминесценции донора в зависимости от концентрации акцептора в растворе ОМ в присутствии серебряных наночастиц претерпевает значительные изменения. Хотя это может быть связано с неправильным определением положения максимума из-за сильно «шумящего» сигнала люминесценции в силу его общего низкого уровня.

На рис.5.27. показано сравнение интенсивностей максимумов люминесценции донора для разных концентраций акцептора в водном растворе и растворе обратных мицелл с наночастицами и без них, за единицу

в каждом случае принимался максимум интенсивности люминесценции раствора АО без акцептора.

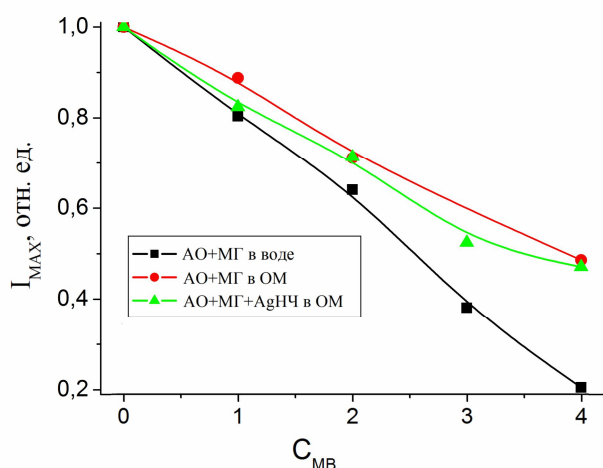


Рис.5.27. Интенсивность максимумов люминесценции АО в растворе обратных мицелл в присутствии и без серебряных наночастиц для концентраций МГ от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза

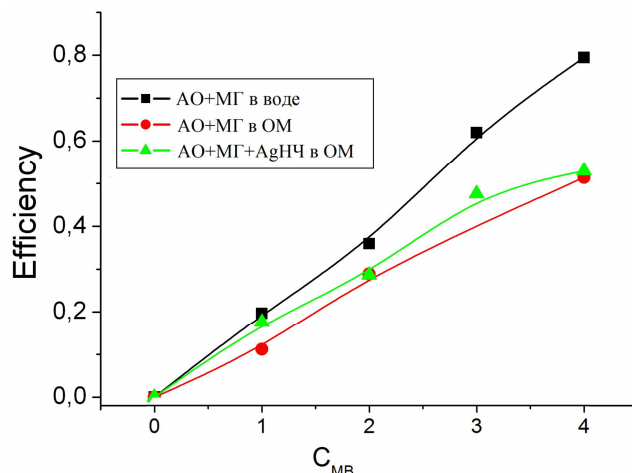


Рис.5.28. Интенсивность максимумов люминесценции АО в растворе обратных мицелл в присутствии и без серебряных наночастиц для концентраций МГ от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза

Рис.5.28. представляет собой сравнение эффективностей тушения донора, которые определялись по формуле

$$Eff. = 1 - \frac{\eta_{DA}}{\eta_D}, \quad (5.9)$$

также для всех описанных случаев. Здесь  $\eta_D$  и  $\eta_{DA}$  – квантовый выход люминесценции донора и донора при данной концентрации акцептора соответственно.

Из рис. 5.27. и 5.28. видно, что наиболее эффективно донор-акцепторный перенос идёт в случае нахождения пары в водном растворе, что может быть связано с различной структурной организацией и взаимодействием молекул фотоактивных центров с водой и между собой в большом водном объёме и в нанокляпке внутри обратной мицеллы.

Сравнение же эффективности донор-акцепторного переноса энергии электронного возбуждения (рис 5.27. и 5.28.) внутри обратных мицелл в

присутствие и без серебряных наночастиц показывает, что наличие наночастиц внутри обратной мицеллы оказывает влияние на эффективность переноса в сторону его увеличения. 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.

Чтобы наблюдать донор-акцепторный перенос не только по тушению люминесценции акцептора в присутствии донора, но и по разгоранию люминесценции акцептора был проведён эксперимент в растворе обратных мицелл с другой парой – акридиновый оранжевый (донор), бенгальский розовый (акцептор). Как было указано во второй главе бенгальский розовый (БР) имеет ненулевое поглощение на используемой нами длине волны возбуждения донора 430 нм. Поэтому полученные экспериментальные спектры люминесценции пары АО и БР (рис.5.29.) пришлось корректировать, вычитая из них спектры люминесценции бенгальского розового от непосредственного возбуждения иницирующим излучением (рис.5.30).

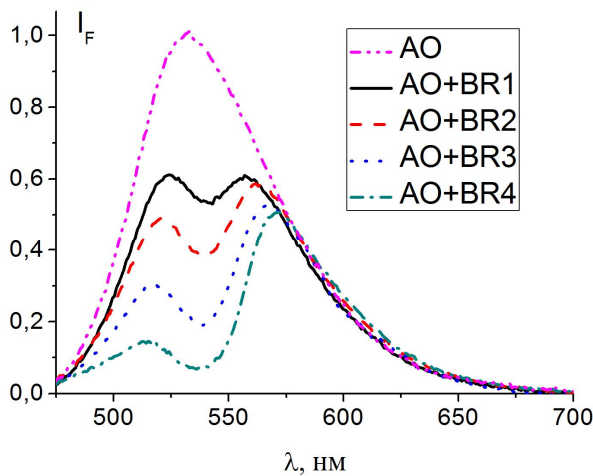


Рис.5.29. Спектры люминесценции пары АО - БР в ОМ растворе при концентрациях акцептора (БР) от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (BR1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (BR4) с шагом увеличения в 2 раза и длине волны возбуждения 430 нм

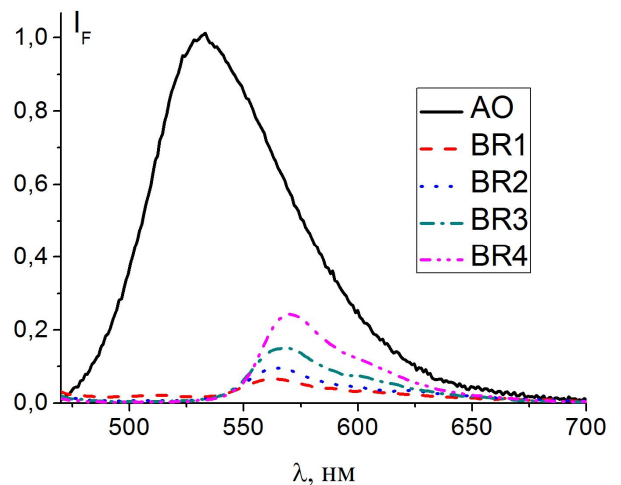


Рис.5.30. Спектры люминесценции БР в растворе ОМ в сравнении со спектром люминесценции АО (сплошная кривая), концентрации БР менялись от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (BR1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (BR4) с шагом увеличения в 2 раза

В результате для верного анализа полученных результатов была проведена корректировка спектров люминесценции пары АО-БР с учётом собственной люминесценции БР и получены спектры, показанные на рис.5.31.

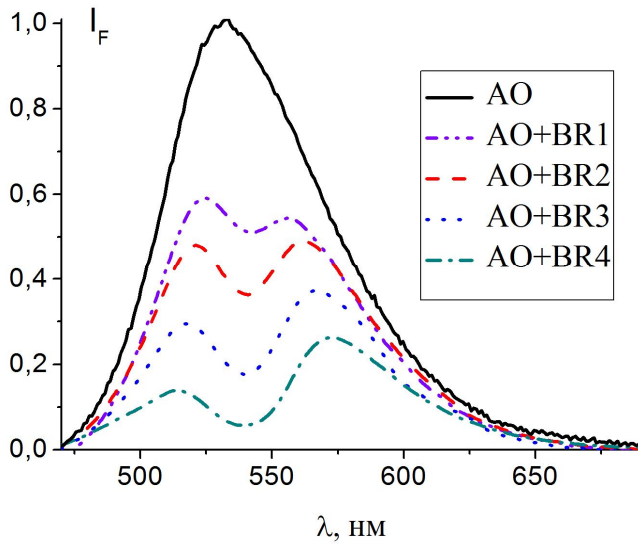


Рис.5.31. Скорректированные спектры люминесценции пары акридиновый оранжевый-бенгальский розовый в ОМ растворе при концентрациях акцептора (БР) от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (BR1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (BR4) с шагом увеличения в 2 раза и длине волны возбуждения 430 нм

Везде далее производился анализ именно скорректированных спектров с рис.5.31. Тушение люминесценции донора, как и для предыдущего эксперимента, можно наблюдать по изменению максимума интенсивности – рис. 5.32.

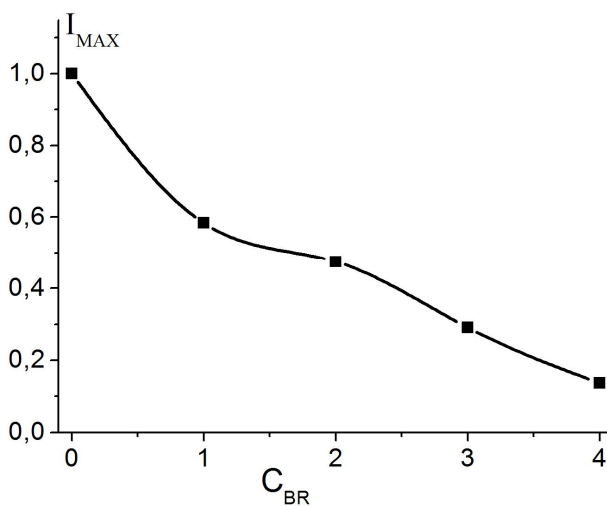


Рис.5.32. Интенсивность максимума люминесценции АО в растворе ОМ ТХ-100 с разными концентрациями БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза

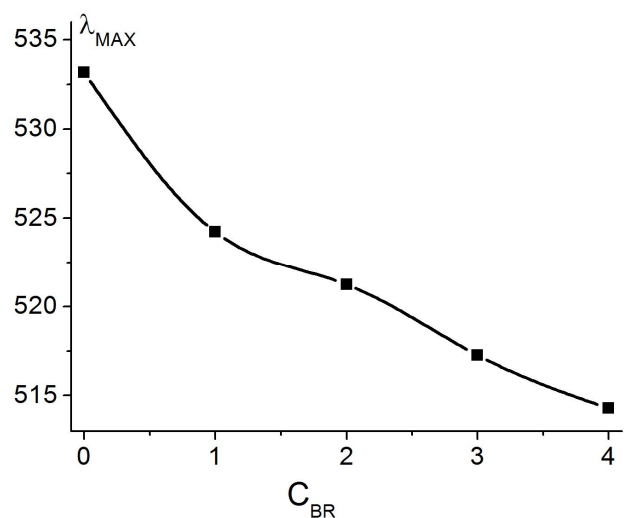


Рис.5.33. Положение максимума люминесценции АО в растворе ОМ ТХ-100 с разными концентрациями БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза



Рис. 5.33. показывает изменение положения максимума люминесценции акридинового оранжевого в системе обратных мицелл в случае добавления к нему различных концентраций бенгальского розового.

Из рис. 5.32. можно наблюдать монотонное снижение максимума интенсивности люминесценции донора с увеличением концентрации акцептора.

Также учитывая люминесценцию донора можно проследить за спектрами люминесценции акцептора (рис.5.34.), которая появляется в результате переноса энергии электронного возбуждения с АО на БР.

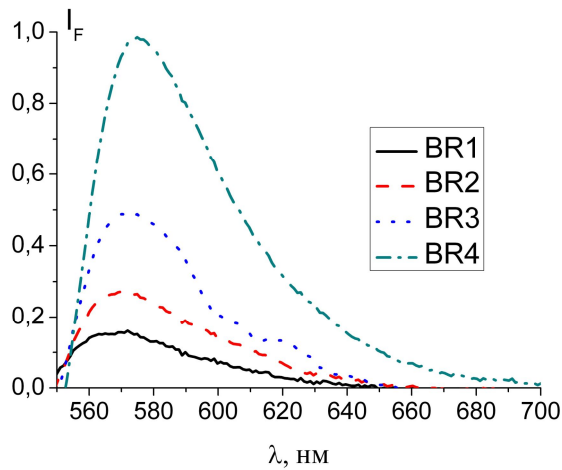


Рис. 5.34. Спектры люминесценции БР от безызлучательного переноса энергии с АО в растворе ОМ (концентрации БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (BR1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (BR4) с шагом увеличения в 2 раза)

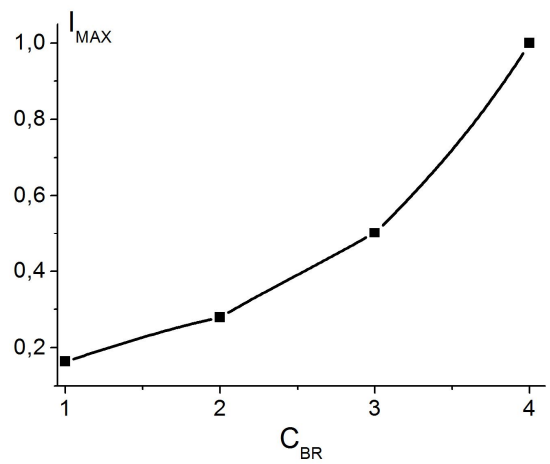


Рис.5.35. Максимум интенсивности люминесценции БР от безызлучательного переноса с АО в растворе ОМ (концентрации БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза)

Из рис.5.34. и 5.35. видно монотонное увеличение интенсивности максимума люминесценции донора с увеличением его концентрации. Кроме того смещения максимума при изменении концентрации не происходит и составляет 572 нм.

В случае присутствия в обратных мицеллах кроме фотоактивных центров наночастиц серебра спектры люминесценции донор-акцепторной пары выглядели как показано на рис.5.36.

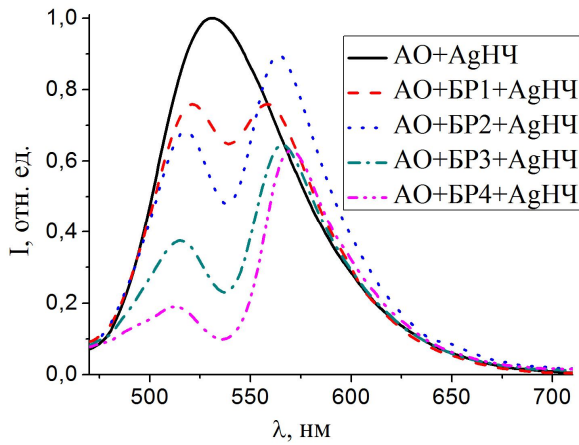


Рис. 5.36. Спектры люминесценции пары АО и БР в ОМ растворе в присутствии серебряных наночастиц (концентрации БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР4) с шагом увеличения в 2 раза)

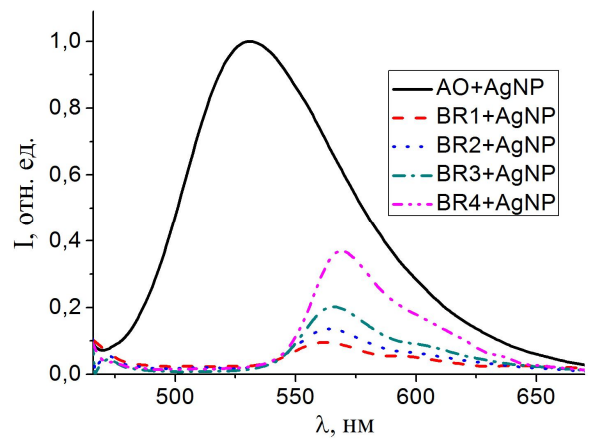


Рис. 5.37. Спектры люминесценции БР в присутствии серебряных наночастиц (концентрации БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР4) с шагом увеличения в 2 раза)

А с учётом собственной люминесценции бенгальского розового (рис.5.37.) при иницирующем излучении с длиной волны 430 нм скорректированные спектры люминесценции донор-акцепторной пары в присутствии серебряных наночастиц будут иметь вид, показанный на рис.5.38. Дальнейший анализ также будет вестись исключительно по скорректированным спектрам.

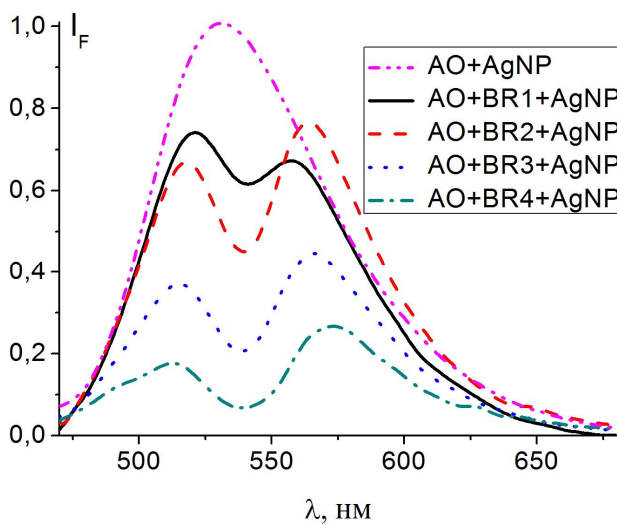


Рис. 5.38. Скорректированные спектры люминесценции пары АО и БР в ОМ растворе в присутствии серебряных наночастиц (концентрации БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР4) с шагом увеличения в 2 раза)

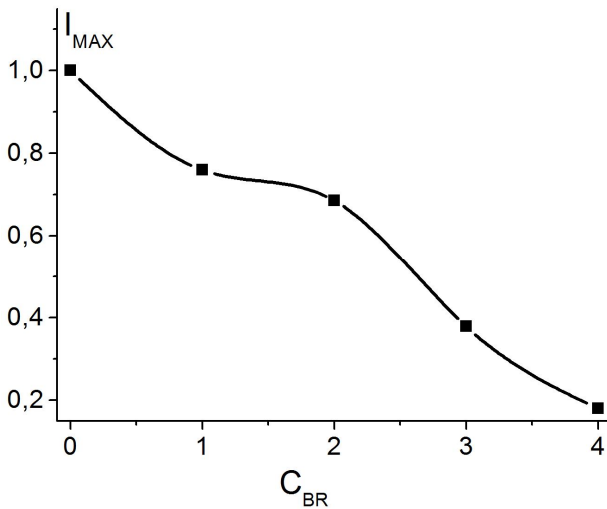


Рис.5.39. Интенсивность максимума люминесценции АО в растворе ОМ ТХ-100 в присутствии Ag наночастиц с разными концентрациями БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза

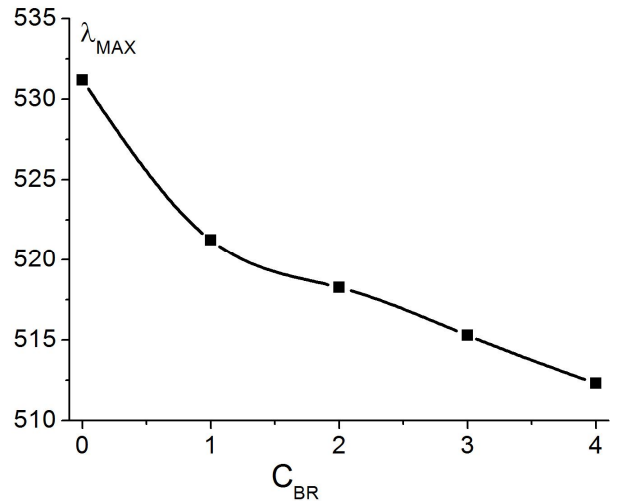


Рис.5.40. Положение максимума люминесценции АО в растворе ОМ ТХ-100 в присутствии Ag наночастиц с разными концентрациями БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза

На рис. 5.39. и 5.40. представлены графики интенсивности и положения максимума интенсивности люминесценции донора – АО соответственно, из которых видно, что в присутствии серебряных наночастиц люминесценция донора с увеличением концентрации акцептора также монотонно убывает и максимум интенсивности смещается в более коротковолновую область.

Спектры же люминесценции бенгальского розового за счёт переноса энергии электронного возбуждения с акридинового оранжевого в зависимости от концентрации БР в этом случае имеют вид, показанный на рис. 5.41.

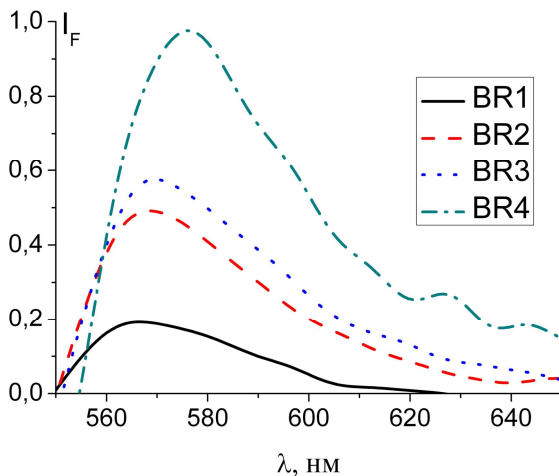


Рис.5.40. Спектр люминесценции БР от безызлучательного переноса энергии с АО в растворе ОМ в присутствии серебряных наночастиц (концентрации БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (BR1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (BR4) с шагом увеличения в 2 раза)

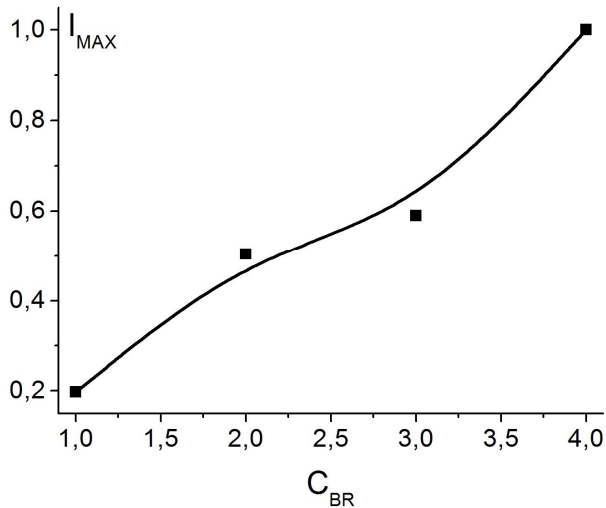


Рис.5.41. Интенсивность максимума люминесценции БР от безызлучательного переноса энергии с АО в растворе ОМ в присутствии серебряных наночастиц (концентрации БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза)

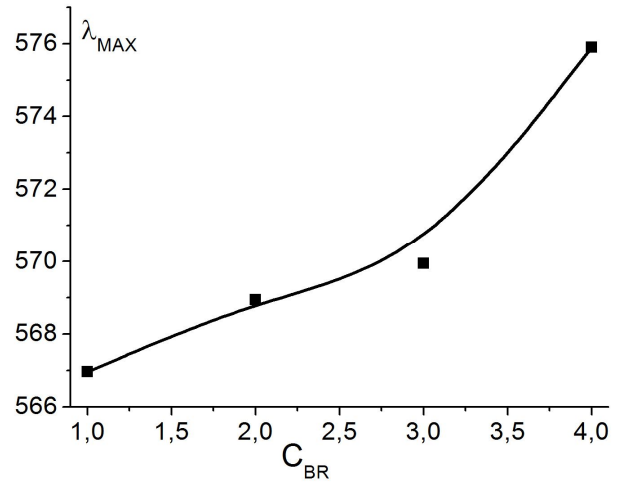


Рис.5.42. Положение максимума люминесценции БР от безызлучательного переноса энергии с АО в растворе ОМ в присутствии серебряных наночастиц (концентрации БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза)

Рис.5.41. и 5.42. показывают соответственно интенсивность и положение максимумов люминесценции бенгальского розового за счёт переноса энергии с акридинового оранжевого в растворе обратных мицелл в присутствии серебряных наночастиц, из которых также видно монотонное возрастание интенсивности с увеличением концентрации БР и сдвиг максимума в длинноволновую область.

Сравнение максимумов интенсивностей люминесценции акцептора без серебряных наночастиц и в их присутствии даётся графиками, представленными на рис.5.43. для абсолютных величин и 5.44. для нормированных на максимум интенсивности чистого донора. Кроме того, на рис.5.45. и 5.46. приведены сравнения квантовых выходов в тех же условиях.

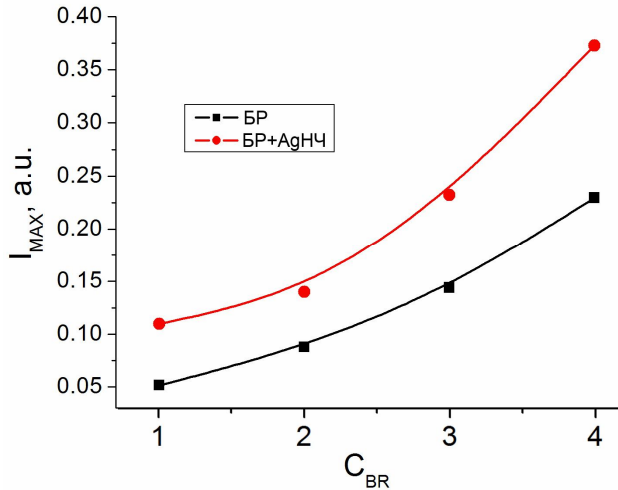


Рис. 5.43. Зависимость максимумов интенсивности люминесценции акцептора – БР в ОМ ТХ-100 без и в присутствии Ag наночастиц, инициированной переносом с донора – АО (концентрация БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза)

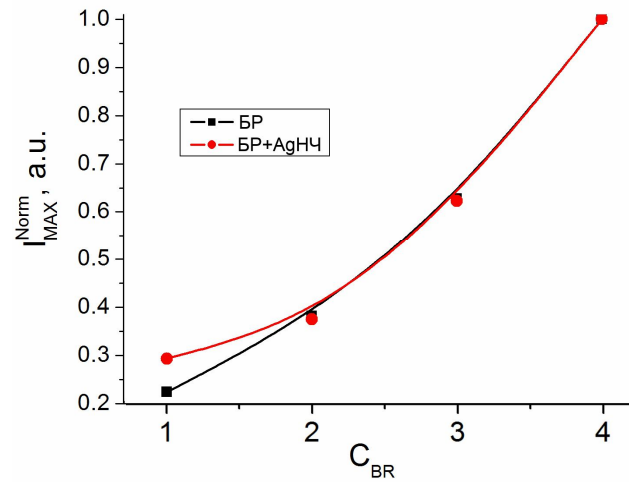


Рис. 5.44. Зависимость максимумов интенсивности люминесценции акцептора – БР в ОМ ТХ-100 без и в присутствии Ag наночастиц, инициированной переносом с донора – АО, с нормировкой на максимум люминесценции чистого АО (концентрация БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза)

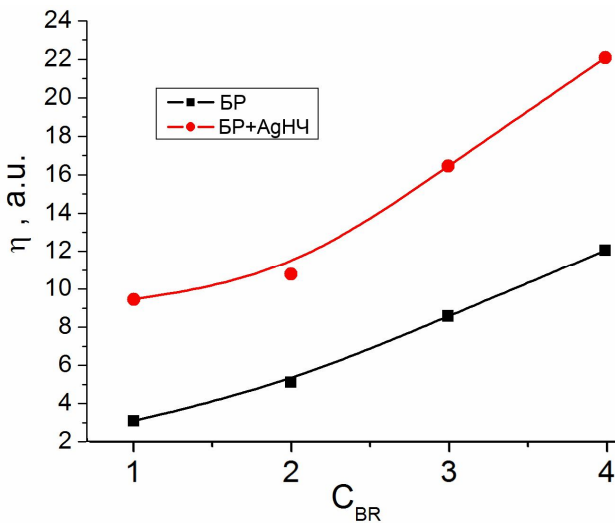


Рис. 5.45. Зависимость квантового выхода люминесценции акцептора – БР в ОМ ТХ-100 без и в присутствии Ag наночастиц, инициированной переносом с донора – АО (концентрация БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза)

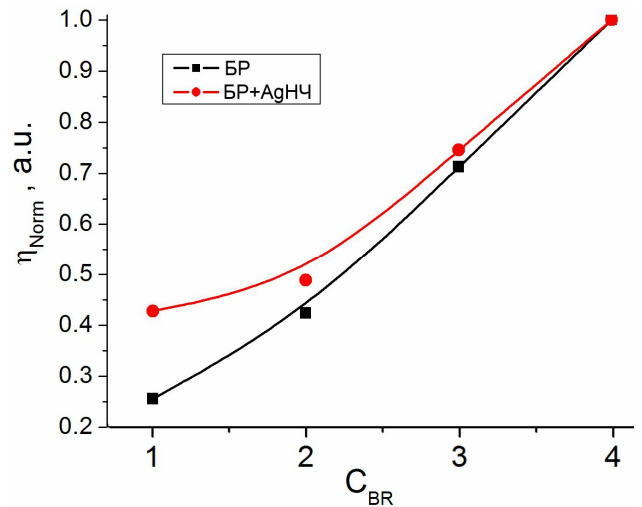


Рис. 5.46. Зависимость квантового выхода люминесценции акцептора – БР в ОМ ТХ-100 без и в присутствии Ag наночастиц, инициированной переносом с донора – АО, с нормировкой на максимум люминесценции чистого АО (концентрация БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза)

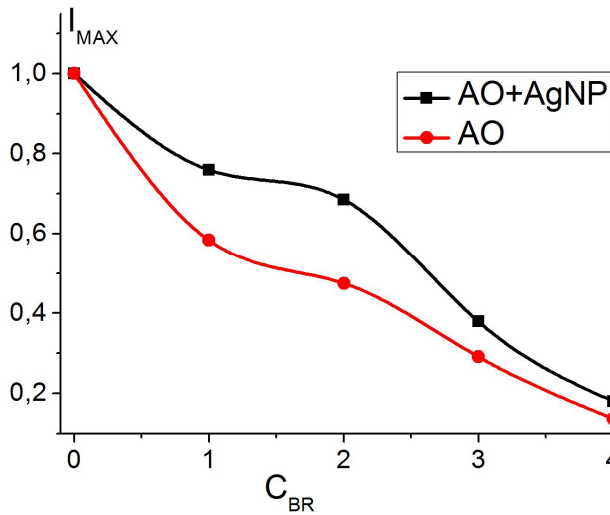


Рис. 5.47. Зависимость максимумов интенсивности люминесценции донора – АО в ОМ без и в присутствии Ag наночастиц, с нормировкой на максимум люминесценции чистого АО от концентрации BR (от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза)

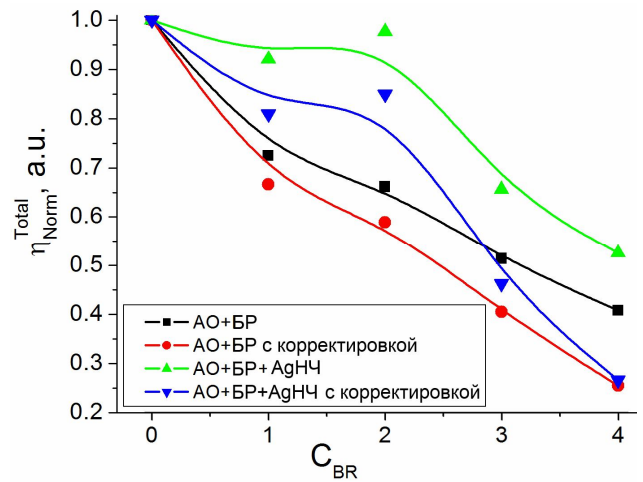


Рис. 5.48. Зависимость квантового выхода люминесценции пары АО+БР без и в присутствии Ag наночастиц от концентрации BR (от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза)

На рис. 5.47. приведено сравнение зависимости максимума интенсивности люминесценции акридинового оранжевого в обратных мицеллах при различных концентрациях бенгальского розового в растворе с и без наночастиц серебра. Рис. 5.48. показывает зависимость квантового выхода пары АО-БР в присутствии и без наночастиц серебра с коррективкой свечения BR от прямого возбуждения и без неё.

Кроме того, анализ полученных экспериментально графиков можно произвести их разложением на компоненты по методу Аленцева-Фока, в этом случае получается кривые приведённые на рис. 5.49. и 5.50. для случая без наночастиц и в их присутствии соответственно.

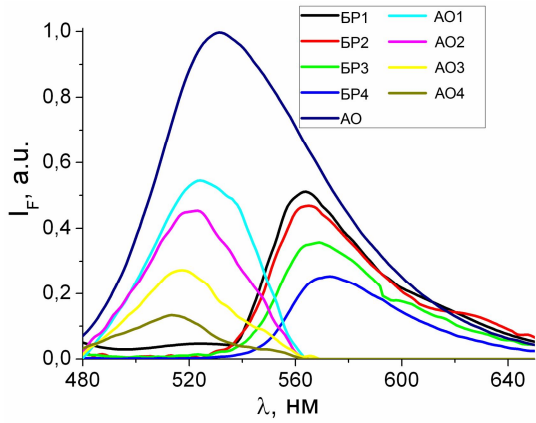


Рис. 5.49. Результат разложения экспериментальных графиков люминесценции пары АО-БР в ОМ растворе при концентрациях акцептора – БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР4) с шагом увеличения в 2 раза

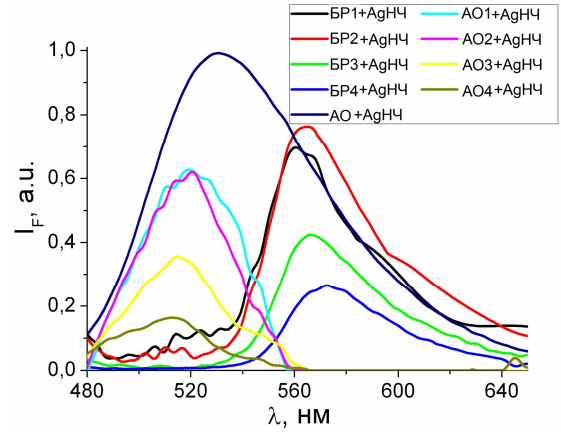


Рис. 5.50. Результат разложения экспериментальных графиков люминесценции пары АО-БР в ОМ растворе с наночастицами серебра при концентрациях акцептора – БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР4) с шагом увеличения в 2 раза

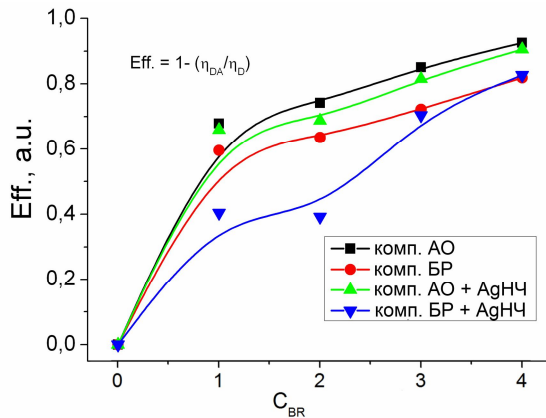


Рис. 5.51. Эффективность донор-акцепторного переноса по отдельным компонентам донора и акцептора в растворе ОМ с наночастицами и без них (концентрация БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза)

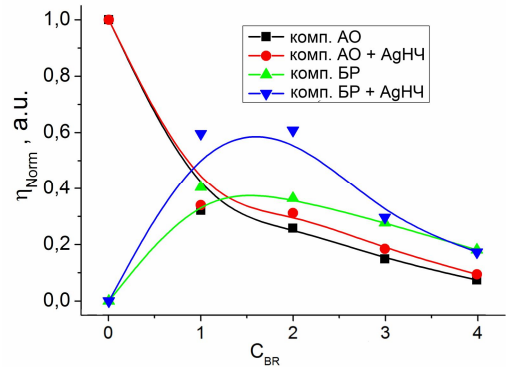


Рис. 5.52. Квантовый выход люминесценции компонент донор-акцепторной пары АО-БР в растворе ОМ с наночастицами и без них (концентрация БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза)

В случае такого разложения можно оценить эффективность донор-акцепторного переноса по отдельным компонентам, показанную на рис. 5.51. Также на рис.5.52. приведена зависимость от концентрации акцептора квантовых выходов отдельных компонент в случае присутствия наночастиц и без них.

Также для сравнения можно произвести разложение на лоренцианы, пример такого разложения приведён на рис.5.53.

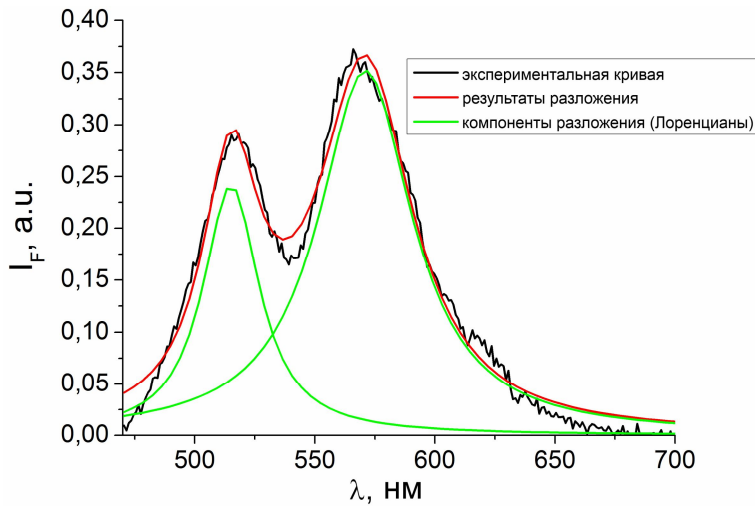


Рис.5.53. Пример разложения экспериментальной кривой на два лоренциана

В результате разложения на лоренцианы полученных нами экспериментальных кривых получаются спектральные зависимости отдельных компонент АО и БР в присутствии серебряных наночастиц и без них, приведённые на рис.5.55. и рис.5.54. соответственно.

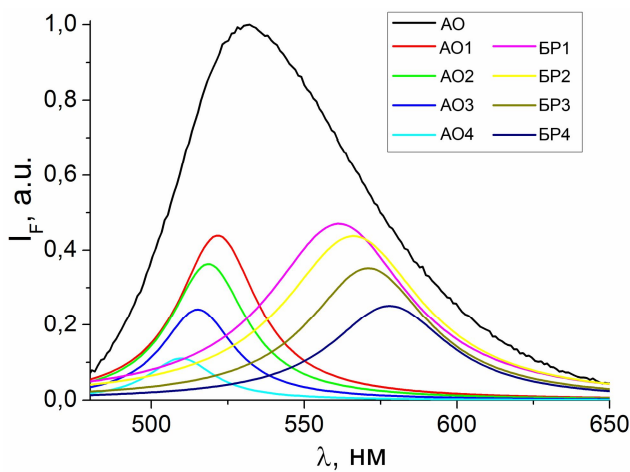


Рис. 5.54. Результат разложения на лоренцианы экспериментальных кривых люминесценции пары АО-БР для концентраций БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР4) с шагом увеличения в 2 раза

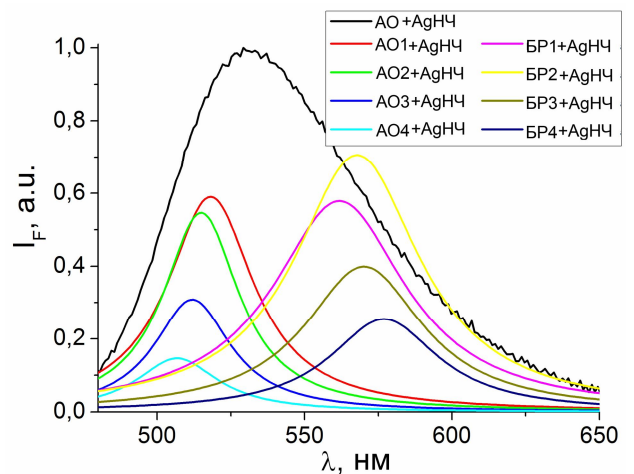


Рис. 5.55. Результат разложения на лоренцианы экспериментальных кривых люминесценции пары АО-БР в присутствии серебряных наночастиц для концентраций БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (БР4) с шагом увеличения в 2 раза



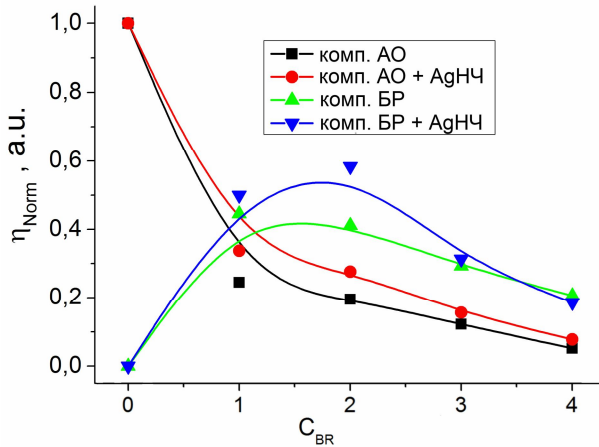


Рис. 5.56. Зависимость квантового выхода лоренцианов, соответствующих компонентам АО и БР в ОМ растворе в присутствии серебряных наночастиц и без них, от концентрации БР (от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза)

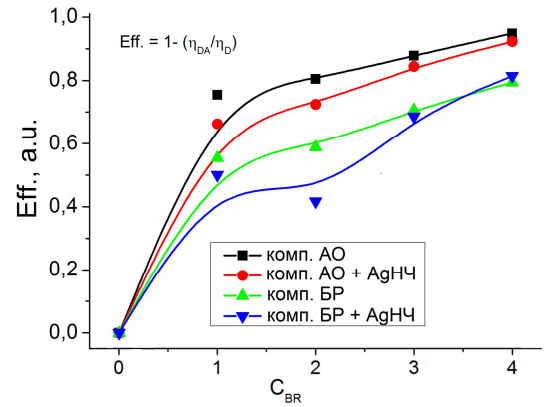


Рис. 5.57. Зависимость эффективности донор-акцепторного переноса по компонентам при концентрации БР от  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1) до  $16 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4) с шагом увеличения в 2 раза

Рис.5.56., отражающий зависимость квантового выхода отдельных компонент донор-акцепторного переноса в растворе обратных мицелл показывает ту же зависимость, что и наблюдается в случае анализа непосредственно экспериментальных кривых (рис. 5.48.), а также при разложении по методу Аленцева-Фока (рис. 5.52.). Следовательно, любыми методами анализа получается, что присутствие серебряных наночастиц в растворе обратных мицелл с фотоактивными центрами приводит к увеличению общего квантового выхода системы практически для любой концентрации акцептора в системе, не меняя общую зависимость квантового выхода от концентрации. Кроме того, отдельно для квантового выхода компонент получается интересный факт – квантовый выход донорной компоненты (АО) в присутствии наночастиц серебра несколько увеличивается. Следовательно, процесс переноса энергии электронного возбуждения с донора в присутствии наночастиц ослабляется. С другой стороны квантовый выход акцептора в растворе ОМ также увеличивается, то есть по акцепторной компоненте получается, что наночастицы донор-акцепторный перенос усиливают. Но, так как из рис. 5.52. и 5.56. видно, что сложение квантового выхода донорной и акцепторной компонент не даёт в

сумме единицу в обоих случаях, то есть энергия из системы диссипирует, то увеличение квантового выхода акцепторной компоненты при увеличении квантового выхода компоненты донорной в присутствии серебряных наночастиц можно связать с уменьшением наночастицами диссипации энергии. Иными словами наличие в системе наночастиц серебра приводит более интенсивному свечению акцептора при меньшем донор-акцепторном переносе. Механизмов влияния в этом случае может быть два: 1) серебряные наночастицы влияют непосредственно на эффективность донор-акцепторного переноса, увеличивая вероятность безызлучательного переноса; 2) серебряные наночастицы воздействуют непосредственно на акцептор, увеличивая вероятность высветить возбуждённой молекуле БР. В подтверждение второго механизма можно привести сравнение рис. 5.30. и 5.37., где видно, что в присутствии серебряных наночастиц интенсивность люминесценции БР относительно АО выше. Однако, такое увеличение лишь относительное поскольку в присутствии наночастиц сильно снизился сигнал люминесценции АО, в то время как тушение наночастицами флуоресценции БР не такое сильное.

Для описания результатов проведённых экспериментов теория безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи металлических наночастиц была модифицирована в соответствии с условиями эксперимента.

Считая объём водной прослойки малым по отношению к размеру наночастицы можно приближённо считать, что фотоактивные центры внутри обратной мицеллы располагаются на одном расстоянии от наночастицы на внутренней поверхности гидрофильной части мицеллы. В этом случае радиальные функции распределения донора и акцептора в (5.6) и (5.7) можно представить в виде, содержащем дельта-функцию Дирака:

$$f(r) = \frac{\delta(r - R)}{4\pi r^2}. \quad (5.10)$$

Здесь  $R_{Mic} > R > R_{MNP}$  - радиус шарового слоя, в котором располагаются молекулы донора  $r_D = R$  и акцептора  $r_A = R$  ( $R_{Mic}$  - радиус обратной мицеллы,  $R_{MNP}$  - радиус металлической наночастицы).

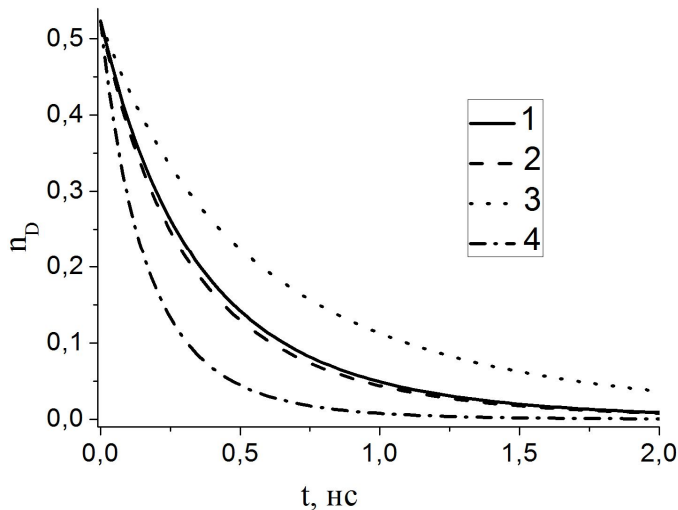


Рис. 5.58. Временные изменения концентрации возбуждённых донорных центров внутри обратной мицеллы с золотой сферической наночастицей или на мицеллярной поверхности

1 -  $r_A = R + 1,5$  нм,  $r_D = R$

2 -  $r_A = R$ ,  $r_D = R + 1,5$  нм

3 -  $r_A = R + 1,5$  нм,  $r_D = R + 1,5$  нм

4 -  $r_A = R$ ,  $r_D = R$

В этом случае изменение концентрации возбуждённых донорных центров, пропорциональной интенсивности их люминесценции в зависимости от расположения фотоактивных центров у поверхности наночастицы, будет иметь вид, показанный на рис. 5.58.

Рис. 5.58. показывает вполне логичное изменение временной зависимости концентрации доноров при изменении расстояния до металлической наночастицы – при максимально близком расположении донора и акцептора к поверхности частицы (4 случай на рис. 5.58.) тушение доноров происходит наиболее эффективно. Далее при увеличении расстояния между металлической наночастицей и одним из компонентов (донором – 2 случай или акцептором – 1 случай на рис.5.58.) эффективность тушения уменьшается. Причём изменение практически одинаково, не зависимо от удаляющегося компонента. И меньше всего эффективность тушения донорной люминесценции, когда и донор и акцептор будут располагаться на некотором расстоянии от частицы (3 случай на рис. 5.58.).

То есть для экспериментального обнаружения влияния металлической наносферы на затухание донорной люминесценции лучше всего ситуация, когда донор и акцептор максимально близко располагаются к наночастице.

Как видно из рис. 5.58. кинетика тушения донора в обратных мицеллах получается наносекундной. Измерение такой короткоживущей кинетики сопряжено с большими трудностями. Экспериментально в этом случае можно измерить квантовый выход люминесценции донора, который является усреднённой по времени концентрацией возбуждённых донорных молекул с коэффициентом эффективности квантового выхода, а также в некоторых случаях возможно наблюдение квантового выхода акцептора.

Поэтому для сравнения экспериментальных данных с теоретическими были посчитаны также кинетики флуоресценции донора и акцептора, а также их квантовые выходы в присутствии серебряной наночастицы и без неё. Для расчётов использовались константы и спектры поглощения и флуоресценции характеризующие реальные люминофоры, использованные в эксперименте. В данном случае были использованы акридиновый оранжевый (АО) в качестве донора и бенгальский розовый (БР) – акцептора.

На рис. 5.59. в полулогарифмическом масштабе представлены временные зависимости интенсивности флуоресценции доноров при различных концентрациях акцепторов (БР) в обратных мицеллах, как с инкапсулированными металлическими (Ag) наночастицами (пунктирные кривые), так и без них (сплошные кривые). Как видно из рисунка, все кинетические кривые, относящиеся к металлсодержащим мицеллярным системам (пунктирные кривые) характеризуются более высокими значениями скоростей затухания сигналов по сравнению с соответствующими кривыми, вычисленными при тех же значениях концентраций люминофоров, но для мицелл не содержащих наночастиц (сплошные кривые). Это говорит о плазмон-инициированном увеличении скорости безызлучательного переноса энергии в мицеллах с металлическими включениями. На рис. 5.60. представлены концентрационные (по акцептору)

зависимости характерного времени затухания люминесцентного сигнала донора для мицелл с плазмонными наночастицами и без них. Из рис. 5.60. видно, что наибольшие отличия между двумя этими случаями наблюдаются при относительно низких значениях концентрации акцепторных центров в мицелле. Увеличение числа тушителей донорных возбуждений нивелирует плазмонный эффект FRET.

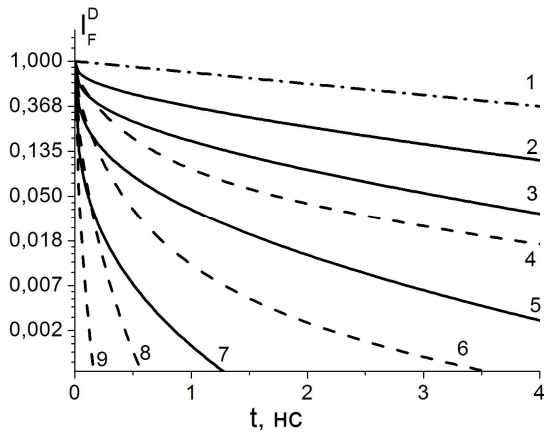


Рис. 5.59. Кинетика флуоресценции донорных центров АО без серебряной наночастицы (сплошные кривые) и при ее наличии (пунктирные кривые) в зависимости от концентрации молекул акцептора. 1 – донор без акцептора, 2,4 –  $C_{БР1} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 3,6 –  $C_{БР2} = 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 5,8 –  $C_{БР3} = 8 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 7,9 –  $C_{БР4} = 16 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

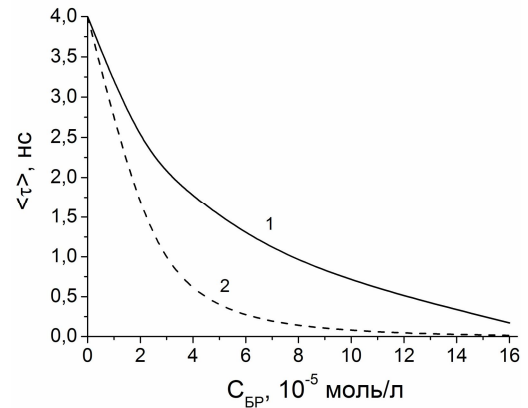


Рис. 5.60. Изменение средней длительности затухания флуоресценции донорных центров, при наличии молекул акцептора (БР) в случае без наночастицы (1) и в присутствии серебряной наночастицы (2).

Для расчета кинетики возбужденных состояний акцептора в мицелле использовались формулы, аналогичные приведённым в работе [243], с радиальным распределением  $f_A(r)$  акцепторных центров, аппроксимируемым дельта-функцией (5.10)

$$n_A = \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) \left\{ n_A(0) + n_D(0) \int_0^t \exp\left[\left(\frac{1}{\tau_A} - \frac{1}{\tau_D}\right)\tau - c_A V(\tau)\right] K(\tau) d\tau \right\}, \quad (5.11)$$

где

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

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

$c_A$  – не зависящая от времени суммарная объемная концентрация молекул акцептора (возбужденных и невозбужденных) в водном пуле мицеллы. В начальный момент времени возбуждаются только доноры, поэтому начальная концентрация возбужденных акцепторов в (5.11)  $n_A(0) = 0$ . На рис. 5.61. представлены временные зависимости интенсивности сенсibilизированной флуоресценции акцептора для различных значений концентрации  $c_A$  в мицеллах, как с инкапсулированными металлическими (Ag) наночастицами (пунктирные кривые), так и без них (сплошные кривые). В отличие от сигналов донорной люминесценции (рис. 5.59.), амплитуда импульсов сенсibilизированной флуоресценции возрастает при включении в пул мицеллы плазмонной наночастицы (рис. 5.61.). В расчетах использовались следующие значения параметров:  $\tau_D = 4$  нс,  $R_{MNP} = 6.5$  нм,  $\Delta r = 0.5$  нм,  $\tau_A = 1$  нс,  $r_D = r_A = R_{MNP} + \Delta r = 7$  нм. Использованные расчетные значения молекулярных концентраций компонентов соответствовали экспериментальным.

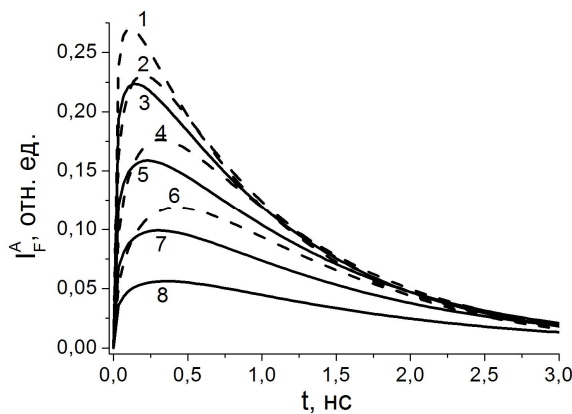


Рис. 5.61. Кинетика сенсibilизированной флуоресценции акцептора без металлической наночастицы (сплошные кривые) и при ее наличии (пунктирные кривые) в зависимости от концентрации молекул акцептора 1,3 –  $C_{БР1} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 2,5 –  $C_{БР2} = 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 4,7 –  $C_{БР3} = 8 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 6,8 –  $C_{БР4} = 16 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

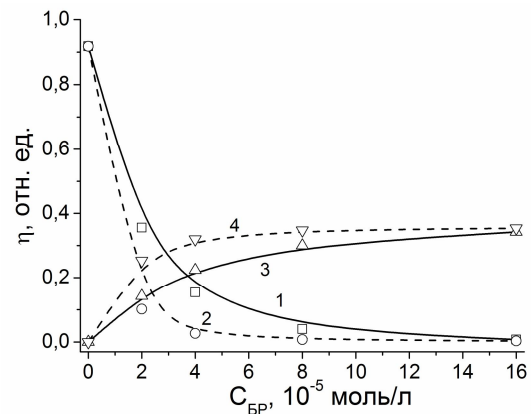


Рис. 5.62. Концентрационные зависимости квантовых выходов флуоресценции отдельных компонент бинарной донор-акцепторной системы АО-БР в растворе ОМ с наночастицами и без них, полученные в результате математического моделирования (1 – квантовый выход донорной компоненты без наночастиц; 2 – квантовый выход донорной компоненты с наночастицами; 3 – квантовый выход акцепторной компоненты без наночастиц; 4 – квантовый выход акцепторной компоненты с наночастицами)

На рис. 5.62. представлены концентрационные (по акцептору) зависимости квантового выхода флуоресценции отдельных компонент донор-акцепторной пары, вычисленные на основе выражений (3) и (4) (интегралов по времени от (3) и (4)) с учетом влияния наночастиц серебра на процесс FRET и без этого учета.

Таким образом, плазмонный рефлектор электромагнитного поля, в качестве которого выступает металлическая наночастица способствует увеличению скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами люминофоров, внедренных в обратные мицеллы ПАВ. Именно этот эффект наблюдается в экспериментах с растворами люминофорсодержащих обратных мицелл с инкапсулированными в водные пулы металлическими наночастицами (рис. 5.52. и 5.56.).

## Основные результаты и выводы

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 к колебаниям обменного механизма и значительную зависимость диполь-дипольного механизма переноса энергии.
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 сферической металлической наночастицы на кинетику тушения люминесценции донора в присутствие молекул акцептора при их распределении по полимерной цепи на поверхности наночастицы. Было выявлено, что наличие сферической металлической наночастицы сокращает время жизни доноров в присутствие акцепторов на 75%.
8. Проведены эксперименты по изучению безызлучательного переноса энергии между молекулами донора и акцептора в присутствие серебряных наночастиц при локализации системы внутри обратных мицелл. Получено экспериментальное подтверждение наличия влияния Ag наночастиц на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения.

Выражаю искреннюю благодарность моему научному руководителю директору Центра лазерной и информационной биофизики доктору физико-математических наук, профессору Михаилу Геннадьевичу Кучеренко за предоставление интересной темы и неоценимую всестороннюю помощь при выполнении данной работы. Я также благодарю всех сотрудников кафедры радиофизики и электроники и Центра лазерной и информационной биофизики ОГУ за помощь, интересные и полезные дискуссии, плодотворное сотрудничество и дружескую поддержку.

**Список литературы**

1. *Th. Förster* // *Annalen der Physik.* – 1948. – V. 437. – B. 2, P. 55–75.
2. *Th. Förster* // *Discussions of the Faraday Society.* – 1959. – Vol. 27., – P. 7-17.
3. *R. Roy, S. Hohng, T. Ha* // *Nature Methods.* – 2008. – Vol.5. – №6., – P. 507-516.
4. *L. Stryer, R.P. Haugland* // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA.* – 1967. – Vol. 58., – P. 719-726.
5. *H. Sahoo* // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* – 2011. – Vol. 12., – P. 20-30.
6. *Р.Ф. Хайрутдинов, Н.А. Рубцова* // *Химическая физика.* – Т. 17. – № 6., – С. 108-117.
7. *С.Л. Ефимова, А.В. Сорокин, А.Н. Лебедеенко, Ю.В. Малюкин, Е.Н. Обухова* // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2006. – Т. 73. – № 2., – С. 152-157.
8. *С.Л. Ефимова, Г.Я. Гуральчук, А.В. Сорокин, Ю.В. Малюкин, И.А. Боровой, А.С. Лубяная* // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2008. – Т. 75. – №5., – С. 646-652.
9. *С.Л. Ефимова, Т.Н. Ткачева, И.Ю. Курильченко, А.В. Сорокин, Ю.В. Малюкин* // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2012. – Т. 79. – № 6., – С. 919-926.
10. *А.Н. Кузьмичева, А.В. Потапов, А.М. Салецкий* // *Химическая физика.* 2005. – Т. 24. – № 8., – С. 99-103.
11. *Г.А. Андреев, А.В. Потапов, А.М. Салецкий* // *Оптика и спектроскопия.* – 2004. – Т. 97. – № 6., – С. 941-945.
12. *Т.В. Антропова, Ю.А. Гордеева, Б.Д. Рыжиков, А.М. Салецкий* // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2005. – Т. 72. – № 4., – С. 446-449.
13. *М.Г. Кучеренко* // *Коллоидный журнал* – 1998. – Т. 60. – № 3., – С. 380-388.

14. М.Г. Кучеренко Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. – 1997. – 386 с.
15. М.Г. Кучеренко, А.В. Сидоров // Вестник ОГУ. – 2003. – № 2., – С. 51-57.
16. П.Г. Пронкин, А.С. Татиколов // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. – № 6., – С. 527-535.
17. П.Г. Пронкин, А.С. Татиколов // Химия высоких энергий. – 2012. – Т. 46. – № 2., – С. 148.
18. А.Г. Мельников, А.М. Салецкий, В.И. Кочубей, А.Б. Правдин, И.С. Курчатова, Г.В. Мельников // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 109. – № 2., – С. 216-221.
19. Кучеренко М.Г. // Вестник ОГУ. – 2005. – № 5., – С. 90-97.
20. D. L. Dexter A // Journal of Chemical Physics. – 1953. – Vol. 21. – №5., – P. 836-850.
21. G. D. Scholes // Annual Review of Physical Chemistry. – 2003. – Vol. 54., – P. 57-87.
22. K. F. Wong, B. Bagchi, P. J. Rossky // Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – Vol. 108., – P. 5752-5763.
23. W. J. D. Beenken, T. Pullerits // Journal of Chemical Physics. – 2004. – Vol. 120. – №5., – P. 2490-2495.
24. B. Fückel, A. Köhn, M.E. Harding, G. Diezemann, G. Hinze, Th. Basché, J. Gauss // Journal of Chemical Physics. – 2008. – Vol. 128., – P. 074505
25. Th. Förster // Modern Quantum Chem., Istanbul Lectures, Vol. 3, pp. 93-137, Academic Press, New York (1965)
26. R. M. Clegg // In Fluorescence Imaging Spectroscopy and Microscopy, X.F. Wang and B. Herman, Eds., Vol. 137, pp. 179–251, John Wiley & Sons, Inc., New York 1996
27. S.B. Bambot, J. Sipiara, J.R. Lakowicz, G. Rao // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1994. – Vol. 22. – I. 3., – P. 181-188

28. *P.I.H. Bastiaens, A. Squire* // Trends Cell Biology. – 1999. – Vol. 9. – № 2., – P. 48-52.
29. *J.R. Lakowicz, H. Szmacinski, K. Nowaczyk, K.W. Berndt, M. Johnson* // Analytical Biochemistry. – 1992. – Vol. 202., – P. 316-330.
30. *D.M. Togashi, A.G. Ryder* // Biophysical Chemistry. – 2010. – Vol. 152., – P. 55–64.
31. *A. Periasamy, R. M. Clegg* // Taylor & Francis: Boca Raton. – FL, – 2009.
32. *T. Gadella* FRET and FLIM Techniques // Elsevier: Burlington. – MA. – 2009., – Vol. 33.
33. *A. Dietrich, V. Buschmann, Ch. Müller, M. Sauer* // Reviews in Molecular Biotechnology. – 2002. – Vol. 82. – № 3., – P. 211–231
34. *T. Zimmermann, J. Rietdorf, R. Pepperkok* // FEBS Letter. – 2003. – Vol. 546., – P. 87-91.
35. *R.A. Colyer, C. Lee, E. Gratton* // Microsc. Res. Tech. – 2008. – Vol. 71., – P. 201-213.
36. *M.A. Digman, V.R. Caiolfa, M. Zamai, E. Gratton* // Biophys. J. – 2008. – Vol. 94., – P. 2320-2332.
37. *A.H.A. Clayton, Q.S. Hanley, P.J. Verveer* // J. Microsc. – 2004. – Vol. 213(1)., – P. 1-5.
38. *G.I. Redford, R.M. Clegg* // J. Fluoresc. – 2005. – Vol. 15(5)., – P. 805-815.
39. *Y.C. Chen, R.M. Clegg* // Photosynth. Res. – 2009. – Vol. 102., – P. 143-155.
40. *R. Roy, S. Hohng, T. Ha* // Nature Methods. – 2008. – Vol. 5(5)., – P. 507-516.
41. *R. Clegg* // Methods Enzymol. – 1992. – Vol. 211. – P. 353-388.
42. *S.S. Vogel, C. Thaler, S.V. Koushik* // Science's STKE. – 2006. Vol. 331., – re:2, doi:10.1126/stke.3312006e2

43. *I. Gautier, M. Tramier, C. Durieux, J. Coppey, R.B. Pansu, J.-C. Nicolas, K. Kemnitz, M. Coppey-Moisan* // *Biophysical Journal*. – 2001. – Vol. 80., – 3000-3008.
44. *F.S. Wouters, P.I.H. Bastiaens, K.W.A. Wirtz, T.M. Jovin* // *EMBO Journal*. – Vol. 17. – № 24., – 7179-7189.
45. *A.K. Kenworthy, M. Edidin* // *Journal Cell Biology*. – 1998. – Vol. 142. – № 1., – P. 69-84.
46. *P. Balogh, G. Szekeres, P. Nemeth* // *J. Immunol. Methods*. – 1994. – Vol. 169., – P. 35-40.
47. *S.C. Hung, J. Ju, R.A. Mathies, A.N. Glazer* // *Anal. Biochem*. – 1996. – Vol. 238. – № 2., P. 165-170.
48. *C. Neves, G. Byk, V. Escriou, F. Bussone, D. Scherman, P. Wils* // *Bioconjugate Chem*. – 2000. – Vol. 11. – №1., – P. 51-55.
49. *K.E. Bullok, M. Dyszlewski, J.L. Prior, C.M. Pica, V. Sharma, D. Piwnicka-Worms* // *Bioconjugate Chem*. – 2002. – Vol. 13. – № 6., – P. 1226-1237.
50. *M. Sugawa, Y. Arai, A.H. Iwane, Y. Ishii, T. Yanagida* // *Biosystems*. – 2007. – Vol. 88. – № 3., – P. 243–250.
51. *J. Zhang, R.E. Campbell, A.Y. Ting, R.Y. Tsien* // *Nat. Rev. Mol. Cell Biol*. – 2002. – Vol. 3. – № 12., – P. 906-918.
52. *B.T. Dye* // *Clinical and Applied Immunology Reviews*. – 2005. – Vol. 5. – № 5., – P. 307–324.
53. *J. Evans, D.T. Yue* // *Neuron*. – 2003. – Vol. 38. – №2., P. 145-147.
54. *A.F. Fradkov, V.V. Verkhusha, D.B. Staroverov, M.E. Bulina, Y.G. Yanushevich, V.I. Martynov, S. Lukyanov, K.A. Lukyanov* // *Biochem. J*. – 2002. Vol. 368. – №1., – P. 17-21
55. *Ch.L. Takanishi, E.A. Bykova, W. Cheng, J. Zheng* // *Brain Research*. – 2006. – Vol. 1091. – №1., – P. 132-139.
56. *G.H. Patterson, J. Lippincott-Schwartz* // *Science*. – 2002. Vol. 297., – P. 1873-1877

57. *R.M. Siegel, F.K.-M. Chan, D.A. Zacharias, R. Swofford, K.L. Holmes, R.Y. Tsien, M.J. Lenardo* // *Sci. STKE*. – 2000. – Vol. 2000. – № 38., – P. p11
58. *N. Hildebrandt, L.J. Charbonniere, R.F. Ziessel, H.-G. Lohmannsroben* // *Proc. SPIE*. – 2006. – Vol. 6191., – W1 – P. 61910.
59. *I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, H. Mattoussi* // *Nat. Mater.* – 2005. – Vol. 4. – №6., – P. 435-446.
60. *X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li, G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S. Gambhir, S. Weiss* // *Science* 307 (2005) 538
61. *E.A. Jares-Erijman, T.M. Jovin* FRET imaging // *Nat. Biotechnol.* – 2003. – Vol. 21., – P. 1387-1395.
62. *A.R. Clapp, I.L. Medintz, H. Mattoussi* Förster // *ChemPhysChem*. – 2006. – Vol. 7., – P. 47-57.
63. *S. Hohng, T. Ha* Single-Molecule // *ChemPhysChem*. – 2005. – Vol. 6. – P. 956.
64. *Y. Wen, W. Song, L. An, Y. Liu, Y. Wang, Y. Yang* // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Vol. 95. – P. 143702.
65. *R. Freeman, I. Willner* // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41., – P. 4067-4085.
66. *I.L. Medintz, H. Mattoussi* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11., – P. 17-45.
67. *W.R. Algar, A.J. Tavares, U.J. Krull* // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – Vol. 673., – P. 1-25.
68. *L.J. Charbonnière, N. Hildebrandt* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 2008. – № 21., – P. 3241-3251.
69. *R. Freeman, X.Q. Liu, I. Willner* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133., – P. 11597-11604.
70. *Z.Y. Xia, J.H. Rao* // *Curr. Opin. Biotechnol.* – 2009. – Vol. 20. – № 1., – P. 37-44.
71. *I. Hemmilä, V. Laitala* // *J. Fluorescence* – 2005. – Vol. 15. – №4., – P. 529-542.



72. *I. Hemmilä* // *Journal of Biomolecular Screening*. – 1999. – Vol. 4. – №6., – P. 303-307.
73. *G. Mathis* // *Clinical Chemistry*. – 1995. – Vol. 41. – №9., P. 1391-1397.
74. *G. Mathis* // *Journal of Biomolecular Screening*. – 1999. – Vol. 4. – P. 309-313.
75. *N. Hildebrandt, L.J. Charbonnière, M. Beck, R.F. Ziessel, H.-G. Löhmansröben* // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44. – № 46., – P. 7612-7615.
76. *L.J. Charbonnière, N. Hildebrandt, R.F. Ziessel, H.-G. Löhmansröben* // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 39., – P. 12800-12809.
77. *A.R. Clapp, I.L. Medintz, B.R. Fisher, G.P. Anderson, H. Mattoussi* // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – №4., – P. 1242-1250.
78. *F. Morgner, D. Geißler, S. Stufler, N.G. Butlin, H.-G. Löhmansröben, N. Hildebrandt* // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49. – № 41., – 7570-7574.
79. *K.D. Wegner, P.T. Lanh, T. Jennings, E. Oh, V. Jain, S.M. Fairclough, J.M. Smith, E. Giovanelli, N. Lequeux, T. Pons, N. Hildebrandt* // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – Vol. 5. – № 8., – P. 2881-2892.
80. *D. Geißler, L.J. Charbonnière, R.F. Ziessel, N.G. Butlin, H.-G. Löhmansröben, N. Hildebrandt* // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49. – №8., – P. 1396-1401.
81. *I.L. Medintz, A.R. Clapp, H. Mattoussi, E.R. Goldman, B. Fisher, J.M. Mauro* // *Nature Materials*. – 2003. – Vol. 2. – №9., – P. 630-638.
82. *H.H. Chen, Y.-P. Ho, X. Jiang, H.-Q. Mao, T.-H. Wang, K.W. Leong* // *Nano Today*. – 2009. – Vol. 4. – № 2., – P. 125-134.
83. *K. Boeneman, D.E. Prasuhn, J.B. Blanco-Canosa, P.E. Dawson, J.S. Melinger, M. Ancona, M.H. Stewart, K. Susumu, A. Huston, I.L. Medintz* // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. Vol. 132., – P. 18177-18190.

84. *W.R. Algar, D. Wegner, A.L. Huston, J.B. Blanco-Canosa, M.H. Stewart, A. Armstrong, P.E. Dawson, N. Hildebrandt, I.L. Medintz* // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134., – P. 1876-1891.
85. *W.R. Algar, A.P. Malanoski, K. Susumu, M.H. Stewart, N. Hildebrandt, I.L. Medintz* // *Analytical Chemistry*. – 2012. – Vol. 84., P. 10136-10146.
86. *W.R. Algar, M.G. Ancona, A.P. Malanoski, K. Susumu, I.L. Medintz* *Assembly of a Concentric Förster Resonance Energy Transfer Relay on a Quantum Dot Scaffold: Characterization and Application to Multiplexed Protease Sensing* // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6., P. 11044-11058.
87. *S.A. Latt, H.T. Cheung, E.R. Blout* // *Journal of the American Chemical Society*. – 1965. – Vol. 87., – P. 995-1003
88. *D.W. Piston, G.-J. Kremers* // *Trends Biochem. Sci.* – 2007. – Vol. 32., – 407-414.
89. *R.B. Sekar, A. Periasamy* // *J. Cell Biol.* – 2003. – Vol. 160., – P. 629-633.
90. *R.M. Clegg, A.I. Murchie, A. Zechel, D.M. Lilley* // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. – 1993. – Vol. 90., – P. 2994-2998.
91. *E.A. Jares-Erijman, T.M. Jovin* // *Journal of Molecular Biology*. – 1996. Vol. 257., – P. 597-617.
92. *T. Heyduk* // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2002. – Vol. 13., – P. 292-296.
93. *G.D. Scholes* // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2003. – Vol. 54., – P. 57-87.
94. *B.N. Giepmans, S.R. Adams, M.H. Ellisman, R.Y. Tsien* // *Science*. – 2006. – Vol. 312., – P. 217-224.
95. *D.W. Piston, G.J. Kremers* // *Trends in Biochemical Sciences*. – 2007. – Vol. 32. – P. 407-414.
96. *S. Marullo, M. Bouvier* // *Trends in Pharmacological Sciences*. – 2007. – Vol. 28., – P. 362-365.
97. *D.L. Andrews* // *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*. – 2008. – Vol. 86., – P. 855-870.

98. *E.G. Muller, B.E. Snyderman, I. Novik, D.W. Hailey, D.R. Gestaut, C.A. Niemann, E.T. O'Toole, T.H. Giddings, B.A. Sundin, T.N. Davis* // *Mol. Biol. Cell.* – 2005. – Vol. 16., – P. 3341-3352.
99. *A. Miyawaki* // *Dev. Cell.* – 2003. – Vol. 4., – P. 295-305.
100. *J.R. Silvius, I.R. Nabi* // *Mol. Membr. Biol.* – 2006. – Vol. 23., – P. 5-16.
101. *R.A. Bhat, T. Lahaye, R. Panstruga* // *Plant Methods.* – 2006. – Vol. 2., – P. 12.
102. *R.A. Bhat, M. Miklis, E. Schmelzer, P. Schulze-Lefert, R. Panstruga* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2005. – Vol. 102., – P. 3135-3140.
103. *C. Kwon, C. Neu, S. Pajonk et al.* // *Nature.* – 2008. – Vol. 451., – P. 835-840.
104. *Q.H. Shen, Y. Saijo, S. Mauch, C. Biskup, S. Bieri, B. Keller, H. Seki, B. Ulker, I.E. Somssich, P. Schulze-Lefert* // *Science.* – 2007. – Vol. 315., – P. 1098-1103.
105. *R. Sanders, et al.* // *Anal. Biochem.* – 1995. – Vol. 227., – P. 302–308.
106. *J.R. Lakowicz, et al.* // *Cell Calcium* – 1994. – Vol. 15., – P. 7-27.
107. *T.W. Gadella Jr, T.M. Jovin* // *J. Cell Biol.* – 1995. – Vol. 129. – № 6., – P. 1543-1558.
108. *I.D. Peltan, A.V. Thomas, I. Mikhailenko, D.K. Strickland, B.T. Hyman, Ch.A.F. von Arnim* // *Biochemical and Biophysical Research Communications.* – 2006. – Vol. 349. – № 1., – P. 24-30.
109. *P.P. Provenzano, C.T. Rueden, S.M. Trier, L. Yan, S.M. Ponik, D.R. Inman, P.J. Keely, K.W. Eliceiri* // *J. Biomed. Opt.* – 2008. – Vol. 13., – 031220.
110. *P.J. Tadrous, J. Siegel, P.M. French, S. Shousha, N. Lalani, G.W. Stamp* // *J. Pathol.* – 2003. – Vol. 199., – P. 309-317.
111. *B. Mayinger* // *Gastrointest. Endosc. Clin. N. Am.* – 2004. – Vol. 14., – P. 487–505.
112. *L. Brancalion, A.J. Durkin, J.H. Tu, G. Menaker, J.D. Fallon, N. Kollias* // *Photochem. Photobiol.* – 2001. – Vol. 73., – P. 178-183.
113. *P.W. Smith* // *J. Cell. Biochem. Suppl.* – 2002. – Vol. 39., – P. 54-59.

114. *P. Mas, P.F. Devlin, S. Panda, S.A. Kay* // *Nature*. – 2000. – Vol. 408., – 207-211.
115. *M.T. Fujiwara, A. Nakamura, R. Itoh, Y. Shimada, S. Yoshida, S.G. Moller* // *J. Cell. Sci.* – 2004. – Vol. 117., – P. 2399-2410.
116. *N. Kato, D. Pontier, E. Lam* // *Plant Physiol.* – 2002. – Vol. 129., – P. 931-942.
117. *K. Shah, T.W. Gadella, et al.* // *J. Mol. Biol.* – 2001. – Vol. 309. – P. 641-655.
118. *R.G. Immink, T.W. Jr. Gadella, S. Ferrario, M. Busscher, G.C. Angenent* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2002. – Vol. 99., – P. 2416-2421.
119. *J.E. Vermeer, E. B. Van Munster, N.O. Vischer, T.W.Jr. Gadella* // *J. Microsc.* – 2004. – Vol. 214. – P. 190-200.
120. *С.К. Секацкий, В.С. Летохов* // *Письма в ЖЭТФ.* – 1996. – Т. 63., – С. 311-315.
121. *S.A. Vickery, R.C. Dunn* // *Journal of Microscopy.* – 2000. – Vol. 202., – P. 408-412.
122. *Ge' rard Colas des Francs et al.* // *Physical Review A.* – 2003. – Vol. 67., – P. 63-72.
123. *E.S. Andersen, M. Dong, M.M. Nielsen, et al.* // *Nature.* – 2009. – Vol. 459., – P. 73–76.
124. *Th. Bruns, B. Angres, H. Steuer, P. Weber, M. Wagner, H. Schneckenburger* // *Journal of Biomedical Optics.* – 2009. – Vol. 14. – № 2., – 021003.
125. *D. Dey, D. Bhattacharjee, S. Chakraborty, S.A.Hussain* // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2013. – Vol. 184., – P. 268-273.
126. *T. Ha, X. Zhuang, H.D. Kim, J.W. Orr, J.R. Williamson, S. Chu* // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA.* – 1999. – Vol. 96. – P. 9077-9082.
127. *T.A. Laurence, X. Kong, M. Jager, S. Weiss* // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA.* – 2005. – Vol. 102. – P. 17348-17353.

128. *A. Hoffmann, A. Kane, D. Nettels, et al.* // Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA. – 2007. – Vol. 104., – P. 105-110.
129. *B. Schuler, W.A. Eaton* // Current Opinion in Structural Biology. – 2008. – Vol. 18., – P. 16-26.
130. *G.U. Nienhaus* // Methods in Molecular Biology. – 2009. – Vol. 490., – P. 311-337.
131. *G. Ziv, D. Thirumalai, G. Haran* // Phys Chem Chem Phys. – 2009. – Vol. 11. – P. 83–93.
132. *W. Yang, S.M. Musser* // Methods. – 2006. – Vol. 39., – P. 316–328.
133. *U. Kubitscheck, D. Grunwald, A. Hoekstra, et al.* // Journal of Cell Biology. – 2005. – Vol. 168. – P. 233–243.
134. *A. Aneja, N. Mathur, P.K. Bhatnagar, P.C. Mathur* // J. Biol. Phys. – 2008. – Vol. 34., – P. 487.
135. *E. Haustein, M. Jahnz, P. Schwille* // ChemPhysChem. – 2003. – Vol. 4. – P. 745.
136. *J. Liu, Y. Lu* // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124., P. 15208 – 15216.
137. *E. Haustein, M. Jahnz, P. Schwille* // ChemPhysChem. – 2003. – Vol. 4., P. 745-748.
138. *D. Klostermeier, P. Sears, C. H. Wong, D. P. Millar, J. R. Williamson* // Nucleic Acids Res. – 2004. – Vol. 32., P. 2707 – 2715.
139. *A. Aneja, N. Mathur, P. K. Bhatnagar, P. C. Mathur* // J. Biol. Phys. – 2008. – Vol. 34., – P. 487-493.
140. *E.T. Hoke, B.E. Hardin, M.D. McGehee* Modeling the efficiency of Förster resonant energy transfer from energy relay dyes in dye-sensitized solar cells // Optics express. – 2010. – Vol. 18. – № 4., – P. 3893-3904.
141. *W. Knoll, P. Cameron, A. M. Caminade, et al.* // Paper Proc. of SPIE. – 2007. – Vol. 6768., – P. 67680T.
142. *Кучеренко М.Г.* // Химическая физика. 2001. – Т .20. – №3., – С. 31-36.

143. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.* // Вестник ОГУ. – 2001. – №1., – С. 81-87.
144. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В.* // Оптика и спектроскопия. – 2005. – Т. 99. – №5., – С. 804-809.
145. *А.Н. Теренин, В.Л. Ермолаев* // Доклады Академии Наук СССР. – 1952. – Т. 85., – С. 547-550.
146. *А.Н. Теренин* Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука. – 1967. – 616с.
147. *В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения // Ленинград: Наука. – 1977. – 311 с.
148. *H. Kautsky, G.O. Müller* // Z. Naturforschung A. – 1947. – Vol. 2., – P. 167-172.
149. *A.A. Krasnovsky Jr., V.S. Stremedlovskaya* // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2008. – Vol. 12., – P. 1194-1200.
150. *H. Ishii, K. Tsukino, M. Sekine, M. Nakata* // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 474. – P. 285-289.
151. *E.A. Ogryzlo, A.E. Pearson* // J. Phys. Chem. – 1968. – Vol. 72., – P. 2913-2916.
152. *A.A. Gorman, I. Hamblett, T.J. Hill* // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 117. – P. 10751-10752.
153. *R.D. Kenner, A.U. Khan* // The Journal of Chemical Physics. – 1977. – Vol. 67. – № 4. – P. 1605.
154. *M. Scholz, R. Džedic, J. Hala, S. Nonell* // Journal of Molecular Structure. – 2013. – Vol. 1044. – P. 303-307.
155. *P.P. Levin, S.M. Costa* // Chemical Physics. – 2001. – Vol. 263 (2–3)., P. 423-436.
156. *М.Г. Кучеренко, В.В. Гуньков, Т.М. Чмерева* // Химическая физика. – 2006. – Т. 25. – № 8. – С. 88-96.

157. L. Poulsen, P. R. Ogilby // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – Vol. 104. – P. 2573-2580.
158. С.Н. Летуца, В.А. Бондаренко, Г.А. Кеңле // *Датчики и системы.* – 2001. – № 9., – С. 27-29.
159. M. Scholz, R. Džedić, T. Breitenbach, J. Hála // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2013. – Vol. 12(10). – P. 1873-1884.
160. G. Zhang, J. Chen, S.J. Payne, S.E. Kooi, J.N. Demas, C.L. Fraser // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129.(29)., – P. 8942-8943.
161. J. Mosinger, K. Lang, L. Plístil, S. Jesenská, J. Hostomský, Z. Zelinger, P. Kubát // *Langmuir.* – 2010. – Vol. 26(12). – P. 10050-10056.
162. Mosinger, K. Lang, J. Hostomsky, J. Franc, J. Sykora, M. Hof, P. Kubat // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2010. – Vol. 114 (48)., – P. 15773-15779.
163. H. Kaytsky, H Hirsh. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1935. – Vol. 222. – P. 226.
164. F.G. Gao, J.M. Fay et al. // *Journal of Biomedical Optics.* – 2005. – Vol. 10. – №5. – P. 054005.
165. H.M. Rowe, W. Xu, J.N. Demas, and B.A. Degraff // *Society for Applied Spectroscopy.* – 2002. – V. 56. – №. 2., – P 167-173.
166. F. Chu, J. Yang, H. Cai, R. Qu, Z. // *CLEO/Pacific Rim (Optical Society of America).* 2009.
167. R. Chen, A.D. Farmery, A.N. Obeid, C.E.W. Hahn // *Proc. of SPIE.* – 2009. – Vol. 7503., – P. 750318.
168. H. Zhao, R. Chen, X. Zang, A. Farmery, C. Hahn // *Proc. of SPIE.* – 2009. – Vol. 7508., – P. 75080L.
169. S. Sax, A. Neuhold, E. J. W. List // *Proc. of SPIE.* – 2009. – Vol. 7418., – P. 74180B.
170. P.A.S. Jorge, M. Mayeha et al. // *Proc. of SPIE.* – 2005. – Vol. 5855., P. 391-394.
171. P.A.S. Jorge, M. Mayeh et al. // *Applied Optics.* – 2006. – Vol. 45. – № 16., – P. 3760-3767.

172. *S.K. Lam, E. Namdas, D. Lo* // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1998. – Vol. 118. – № 1., – P. 25-30
173. *F.A. Harms, W.J. Voorbeijtel, S.I.A. Bodmer, N.J.H. Raat, E.G. Mik* // Mitochondrion. – 2013. – Vol. 13, – № 5., – P. 507-514.
174. *M. Scholz, R. Dedic, J. Hala, S. Nonell* // Journal of Molecular Structure. – 2013. – Vol. 1044., – P. 303-307.
175. *R. Shinar, B. Choudhury et al.* // Proc. of SPIE. – 2004. – Vol. 5588.
176. *M. Daniel, D. Astruc* Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104., 293–346.
177. *D.T. Nguyen, D.-J. Kim, K.-S. Kim* // Micron. – 2011. – Vol. 42, – P. 207–227.
178. *Z.M. Sui, X. Chen, L.Y. Wang, L.M. Xu, W.C. Zhuang, Y.C. Chai, C.J. Yang* // Physica E. – 2006. – Vol. 33., – P. 308-314.
179. *P. Sanpui, S.B. Pandey, S.S. Ghosh, A. Chattopadhyay* // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 326. – № 1., – P. 129-137.
180. *P.C. Ray, G.K. Darbha* // Plasmonics. – 2007. – Vol. 2., – P. 173–183.
181. *J. Gersten, A. Nitzan* // J Chem Phys. – 1981. – Vol. 75. – P. 1139-1152.
182. *D.J. Maxwell, J.R. Taylor, S. Nie* // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124., – P. 9606
183. *H. Li, L.J. Rothberg* // Anal. Chem. – 2004. – Vol. 76., – P. 5414
184. *P.C. Ray, A. Fortner, G.K. Darbha* // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110., – P. 20745
185. *P.C. Ray* // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – Vol. 45. – P. 1151.
186. *G. Chen, F. Song, X. Xiong, X. Peng* // Ind. Eng. Chem. Res. – 2013. – Vol. 52., – P. 11228-11245.
187. *Y. Zhang, K. Aslan, M.J. R. Previte, Ch.D. Geddes* // Appl Phys Lett. – 2008. – Vol. 92. – № 1., – P. 13905.
188. *Y. Zhang, K. Aslan, M.J.R. Previte, Ch.D. Geddes* // Chem Phys Lett. – 2008. – Vol. 458., – P. 147-151.



189. *H.T. Dung, L. Knöll, D.-G. Welsch* // *Physical Review A*. – 2002. – Vol. 65., – P. 043813.
190. *X.M. Hua, J.I. Gersten, A. Nitzan* // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 83. – № 7., – P. 3650-3659.
191. *M. Durach, A. Rusina, V.I. Klimov M.I. Stockman* // *New Journal of Physics*. – 2008. – Vol. 10., – P. 105011.
192. *J. Lindberg, K. Lindfors, T. Setälä, M. Kaivola* // *Journal of the Optical Society of America A*. – 2007. – Vol. 24., – P. 3427-3431.
193. *S. Saini, G. Srinivas, B. Bagchi* // *J. Phys. Chem. B*. – 2009. – Vol.113., – P. 1817-1832
194. *V.N. Pustovit, T.V. Shahbazyan* // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83., – P. 085427.
195. *A.O. Govorov, J. Lee, N.A. Kotov* // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76., – P. 125308.
196. *H. Y. Xie, H.Y. Chung, P.T. Leung, D.P. Tsai* // *Physical Review B*, – 2009. – Vol. 80. – P. 155448.
197. *Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко* // *Оптика и спектроскопия*. – 2011. – Т. 110. – № 4., – С. 553-560.
198. *H.Y. Chung, P.T. Leung, D.P. Tsai* // *Plasmonics*, – 2010. – Vol. 5. – № 4., – P. 363-368.
199. *Pedro L. Hernández-Martínez, Alexander O. Govorov* // *Physical Review B*, - 2008, - Vol. 78, - P. 035314.
200. *F.L. Kien, S.D. Gupta, K.P. Nayak, K. Hakuta* // *Physical Review A*. – 2005. – Vol. 72., – P. 063815.
201. *H.R. Stuart, D.G. Hall* // *Physical Review Letters*. – 1998. – Vol. 80. – № 25. – P. 5663-5666.
202. *J. R. Lakowicz, et al.* // *I.J. Fluoresc.* – 2003. – Vol. 13. – № 1., – P. 69-77.
203. *F. Reil, U. Hohenester, J. R. Krenn, A. Leitner* // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8., – P. 4128–4133.
204. *P. Andrew, W.L. Barnes* // *Science*. – 2004. – Vol. 306., – P. 1002-1005.

205. *L. Zhao, T. Ming, L. Shao, H. Chen, J. Wan* // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116., – P. 8287-8296.
206. *S.K. Mondal, S. Ghosh, K. Sahu, U. Mandal, K. Bhattacharyya* // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 125. – P. 224710.
207. *S. Dhar, D.K. Rana, A. Sarkar, T.K. Mandal, S.Ch. Bhattacharya* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2010. – Vol. 369. – № 1–3., – P. 57-64.
208. *A. Chhatre, P. Solasa, S. Sakle, R. Thaokar, A. Mehra* // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2012. – Vol. 404. – P. 83-92.
209. *С.Б. Бричкин, М.Г. Спирун* // *Коллоидный журнал (Печ.)*. – 2000. – Т.62. – № 1., – С.12-17.
210. *М.Г. Спирун, С.Б. Бричкин* // *Коллоидный журнал.* – 2005. – Т.67. – № 4. – С. 534-540.
211. *М.Г. Спирун, С.Б. Бричкин* // *Российские нанотехнологии (печ)*. – 2006. – Т. 1. – №1-2., – С. 121-126.
212. *Бричкин С.Б., Спирун М.Г., Николенко Л.М., Николенко Д.Ю., Гак В.Ю., Иванчихина А.В.* // *Российские нанотехнологии (печ.)*. – 2007. – Т.2. – №11-12., – С. 99-103.
213. *A. Pal, S. Shah, S. Devi* // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2007. – Vol. 302. – P. 483-487.
214. *С.Б. Бричкин, М.А. Осипова, Т.М. Николаева* // *Химия высоких энергий.* – 2005. – Т 39. – № 6. – С. 442-449.
215. *Ch. Ghatak, V.G. Rao, S. Mandal, R. Pramanik, S. Sarkar, P.K. Verma, N. Sarkar* // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2012. – Vol. 89., P. 67-73.
216. *Кузьмичева А.Н., Потанов А.В., Салецкий А.М.* // *Хим. физ.* – 2005. – Т. 24. – № 8., – С. 99.
217. *P. Majumde, R. Sarkar, A.K. Shaw, A. Chakraborty, S.K. Pal* // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2005. – Vol. 290. – № 2., – P. 462–474.

218. *D. Mandal, A. Datta, S.K. Pal, K. Bhattacharyya* // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102., – P. 9070-9073.
219. *S. De, A. Girigoswami, A.K. Mandal* // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2003. – Vol. 59., – P. 2487-2496.
220. *C. Kumar, D. Balasubramanian* // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1979. – Vol. 69. – № 2.
221. *G. B. Dutt* // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108., – P. 7944-7949.
222. *В.М. Агранович, М.Д. Галанин* Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах // М.: Наука. – 1978. – 384с.
223. *М.Г. Кучеренко, В.В. Человечков, А.А. Жолудь, В.Н. Степанов* // *Вестник ОГУ.* – 2006. – №1., – С. 53-60.
224. *М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева* // *Вестник ОГУ.* – 2008. – №9., – С. 177-184.
225. *М.Г. Кучеренко, А.П. Русинов, Т.М. Чмерева, А.А. Игнатьев, Д.А. Кислов, Н.Ю. Кручинин* // *Оптика и спектроскопия.* – 2009. – Т. 107. – №3., – С. 510-516.
226. *M.G. Kucherenko, S.V. Izmodenova, N.Yu. Kruchinin, and T.M. Chmereva* // *High energy chemistry.* – 2009. – Vol. 43. – № 7., – P. 592-598.
227. *А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов* *Статистическая физика макромолекул* // М.: Наука. – 1989. – 344 с.
228. *M.G. Kucherenko, S.V. Izmodenova, N.Yu.* // *Materials of International Scientific Conference «Molecular Nanostructures Photonics».* Orenburg State Univ. - Orenburg: OSU. – 2009. – P. 29-31. (in Russian).
229. *В.Ф. Мастеров* *Физические свойства фуллеренов* // *Соросовский образовательный журнал.* – 1997. – №1., – С. 92-99.
230. *М.Г. Кучеренко, С.В. Измоденова, Т.М. Чмерева, Н.Ю. Кручинин, Н.С. Подрезова* // *Вестник ОГУ.* – 2013. – № 9 (158). – С. 97-106.
231. *М.Г. Кучеренко, Н.Ю. Кручинин, Т.М. Чмерева* // *Вестник ОГУ.* – 2010. – № 5 (111). – С. 124-135.
232. *V.V. Klimov, M. Ducloy* // *Phys. Rev. A.* – 2000. – Vol. 62., – P. 043818.

233. *В.В. Климов, М. Дюклуа, В.С. Летохов* // Квантовая электроника. – 2001. – Т.31. – №7., – С. 569.
234. *К. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dazari, M.S. Feld* // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 76. – P. 2444.
235. *В.В. Климов* Наноплазмоника. М.: Физматлит. – 2009. – 480с.
236. *С.А. Marocico, J. Knoester* // Phys. Rev. A. – 2009. – Vol. 79. – P. 053816.
237. *Д.А. Кислов, М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева* // Вестник ОГУ. – 2011. – №4., – С. 128-135.
238. *М.Г. Кучеренко, Д.А. Кислов, Т.М. Чмерева* // Сборник материалов международной научной конференции: «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». Часть 5. Оренбург: ОГУ. 2010. – С. 351-356.
239. *М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева* Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов. Оренбург: Оренбургский государственный университет. Монография. – 2010. – 346 с.
240. *М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева, С.В. Измоденова, Н.Ю. Кручинин, Н.С. Подрезова* // Материалы всероссийской научно-практической конференции «Интеграция науки и практики в профессиональном развитии педагога». – Оренбург: ОГУ. – 2010. – С. 1382-1392.
241. *F. Mafune', J.-Y. Kohno, Y. Takeda, and T. Kondow, H. Sawabe* // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104., – P. 9111-9117.
242. *G.A. Patil, M.L. Bari, B.A. Bhanvase, V. Ganvir, S. Mishra, S.H. Sonawane* // Chemical Engineering and Processing. – 2012. – Vol. 62., – 69-77.
243. *Кучеренко М.Г.* Кинетика молекулярных фотопроцессов. Постановка и решение задач. Оренбург: ОГУ. – 2012. – 182с.