

ЭФФЕКТ «КИНЕТИЧЕСКОЙ ЛИНЗЫ» В БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОМ ПЕРЕНОСЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГИИ ВБЛИЗИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ С МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ЛИНКЕРОМ

Предложена математическая модель кинетики безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения (Forster Resonance Energy Transfer – FRET) между молекулами, соединенными со сферической металлической наночастицей макромолекулярными линкерами. Показано, что в такой системе кластерного типа формируется сложный кинетический режим переноса энергии в результате локального плазмон-иницированного изменения скорости индуктивно-резонансного перехода для донор-акцепторных пар, образующих с наноглобулой различные геометрические конфигурации. Наблюдаемая при этом картина изменения населенности возбужденных состояний реагентов напоминает результат построения оптического изображения некоторого объекта посредством собирающей (или рассеивающей) линзы.

Ключевые слова: сферическая наночастица, плазмоны, безызлучательный перенос энергии, адсорбированная полимерная цепь.

Регулирование скорости радиационных и безызлучательных переходов в молекулах посредством внедрения в систему наночастиц определенных размеров и формы стало широко использоваться в последнее время и вскоре может послужить основой для создания новых методов управления кинетикой фотопроцессов в устройствах нанопотоники [1]–[5]. В данной работе предложена математическая модель кинетики безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения (FRET) между молекулами, размещенными в окрестности сферической металлической наночастицы (посредством скрепления макромолекулярными держателями-линкерами),

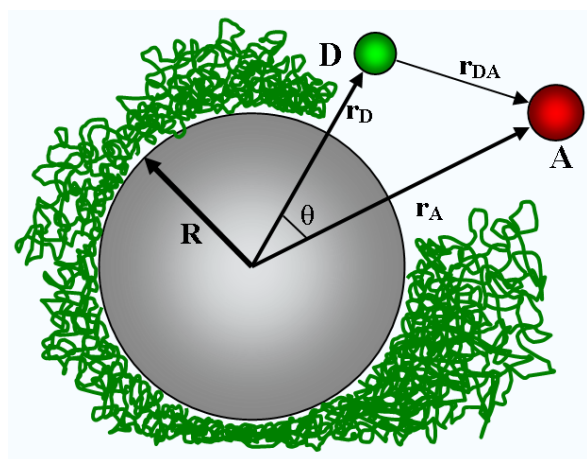


Рисунок 1. Пространственная конфигурация композитной трехчастичной системы: донора D, акцептора A и металлической наночастицы радиуса R, с адсорбированной на ее поверхности полимерной цепью, выполняющей функцию линкера фрагментов системы

эффективно изменяющей скорость индуктивно-резонансного перехода для донор-акцепторных пар определенной пространственной конфигурации.

Рассмотрим сферическую металлическую наночастицу радиуса R , покрытую макромолекулярным опушечным слоем адсорбированных на поверхности сферы полимерных цепей (рис. 1). Будем полагать, что молекулярные донорные и акцепторные центры захвачены звеньями макроцепей, и по этой причине их распределение повторяет радиальное распределение $f(r)$ плотности полимерных звеньев в опушечном слое [6]–[8]. В другом возможном варианте пространственного размещения реагентов – молекулы донора могут быть адсорбированы на поверхности наночастицы, а молекулы акцептора – на полимерном линкере. Первый случай является более общим, поэтому сосредоточим внимание на его рассмотрении. Переход к случаю поверхностной локализации доноров может быть выполнен без затруднений проведением очевидной замены $f(r) \rightarrow \delta(r - R) / (4\pi r^2)$.

Для описания кинетики распада донорных центров выделим тонкий сферический слой радиуса $r_d \geq R$. Все возбужденные донорные центры, находящиеся в нем, характеризуются идентичными кинетическими режимами $n_d(r_d, t)$. Наблюдаемый кинетический закон $n_d(t)$ дезактивации доноров опушечного слоя будет определяться усреднением по параметру r_d локальных кинетических режимов в отдельных сферических слоях

$$n_D(t) = \frac{\int_R^\infty n_D(r_D, t) r_D^2 dr_D}{N_0 \int_R^\infty f(r_D) r_D^2 dr_D}, \quad n_D(r_D, 0) = N_0 f(r_D). \quad (1)$$

1. Статическое тушение

Вначале произведем описание кинетики FRET в статическом варианте, полагая опущенный полимерный слой «замороженным». В следующем разделе это ограничение будет снято и будет рассмотрен режим квазистатического тушения. Выделим отдельный донорный молекулярный центр, расположенный на расстоянии $r_D \geq R$ от геометрического центра наночастицы. Кинетика распада $n_D(r_D, t)$ такого донора будет определяться следующим выражением [6]; [7]

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

В выражении (2) $U(r_{DA}, r_D, r_A, \theta)$ – скорость дистанционного переноса; $f(r_A)$ – радиальная функция распределения центров тушения общим числом N_A . Существенным в формуле (2) является то обстоятельство, что скорость FRET зависит от конфигурационных параметров DA-пары и наночастицы, что не имело места в прежних классических теориях кинетики FRET.

Достаточно простое выражение получается для взаимодействия $V_{D-MNP-A}$ в случае радиально выстроенных диполей D и A с электронными дипольными моментами $\mathbf{p}_D, \mathbf{p}_A$ [1]

$$V_{D-MNP-A} = -4 \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m} \left(\frac{R}{r_D r_A} \right)^3 \mathbf{p}_D \mathbf{p}_A.$$

Суммарный матричный элемент прямого и опосредованного (через наночастицу) донор-акцепторного диполь-дипольного взаимодействия $V = V_{DA} + V_{D-MNP-A}$ принимает вид

$$V(\Omega, \theta) = V_{DA} + V_{D-MNP-A} = \mathbf{p}_D \mathbf{p}_A \left[\frac{1 - 3f(\theta, \vartheta_A)}{r_{DA}^3} - 4\alpha'(\omega) \left(\frac{R}{r_D r_A} \right)^3 \right], \quad f(\theta, \vartheta_A) = \frac{\cos(\theta + \vartheta_A) \cos \vartheta_A}{\cos \theta}.$$

В общем случае произвольно ориентированных диполей $f(\theta, \vartheta_D, \vartheta_A) = \frac{\cos \vartheta_D \cos \vartheta_A}{\cos \theta}$.

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

где $\alpha'(\omega) = \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}$ – удельная дипольная динамическая поляризуемость шара. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ проводника в модели частотной дисперсии Друде-Лоренца

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega(\omega + i\gamma)}. \quad (3)$$

Здесь $\omega_{pl} = \sqrt{4\pi N e^2 / m}$ – объемная плазменная частота (m, e – масса и заряд электрона, N – концентрация свободных электронов). Для благородных металлов $\gamma^{-1} \approx 30 \div 40$ фс [5]. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_m$ среды в полосе ее прозрачности от частоты практически не зависит.

Скорость U межмолекулярного безызлучательного энергопереноса определяется квадратом модуля матричного элемента прямого и опосредованного (через наночастицу) донор-акцепторного диполь-дипольного (в общем случае – мультипольного) взаимодействия $V = V_{DA} + V_{D-MNP-A}$ [1]–[3]

$$U \sim \int |V(r_{DA}, r_D, r_A, \theta; \omega)|^2 G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{p_D^2 p_A^2}{r_{DA}^6} \cos^2 \theta \times \\ \times \int \left[(1-3f)^2 + 16|\alpha(\omega)|^2 \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^6 - 8(1-3f) \operatorname{Re}[\alpha(\omega)] \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \right] G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega. \quad (4)$$

Здесь $G_D(\omega)$, $G_A(\omega)$ – нормированные на единицу спектры люминесценции донора и поглощения акцептора соответственно

$$\int G_D(\omega) d\omega = \int G_A(\omega) d\omega = 1.$$

Первое слагаемое в (4) представляет собой скорость $U_F(r_{DA}, \theta)$ переноса по Ферстеру. Тогда полная скорость $U(r_D, r_A, \theta)$ безызлучательной передачи энергии на акцепторный центр.

Знак $\operatorname{Re}[\alpha'(\omega)]$ может быть произвольным [2]. Величина $\operatorname{Re}[\alpha'(\omega)]$ представляет собой результат квантовомеханической интерференции амплитуд прямого DA-перехода и опосредованного перехода через наночастицу. Результирующее выражение для скорости FRET может быть записано в виде

$$U(r_{DA}, r_D, r_A, \theta) = U_F(r_{DA}, \theta) + \frac{32\pi}{\hbar^2} \frac{p_D^2 p_A^2}{r_{DA}^6} \cos^2 \theta \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \times \\ \times \int \left[|\alpha'(\omega)|^2 \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 - \frac{(1-3f)}{2} \operatorname{Re}[\alpha'(\omega)] \right] G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega. \quad (5)$$

$$U_F(r, \theta) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{p_D^2 p_A^2}{r^6} \cos^2 \theta (1-3f(\theta, \vartheta_A))^2 \int G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega.$$

$$U_F(r, \theta) = \frac{U_0}{r^6} \cos^2 \theta (1-3f(\theta, \vartheta_A))^2.$$

Для сокращения числа трудноизмеримых экспериментально микропараметров в итоговом выражении (5) вместо квадратов дипольных моментов перехода p_D^2 , p_A^2 можно ввести постоянную U_0 скорости прямого переноса энергии на расстоянии ферстеровского радиуса. Тогда на основе (5) для скорости $U(r_{DA}, r_D, r_A, \theta)$ безызлучательной передачи энергии можем записать выражение, более удобное для сравнения с результатами экспериментов

$$U(r_{DA}, r_D, r_A, \theta) = U_F(r_{DA}, \theta) + \frac{16U_0 \cos^2 \theta}{r_{DA}^6} \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \times \\ \times \int \left[|\alpha'(\omega)|^2 \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 - \frac{(1-3f)}{2} \operatorname{Re}[\alpha'(\omega)] \right] G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega / \int G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega. \quad (6)$$

$$\text{В случае, когда } |\alpha'(\omega)|^2 \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 < \frac{(1-3f)}{2} \operatorname{Re}[\alpha'(\omega)], \quad (7)$$

интеграл в (5) становится отрицательным и суммарная скорость межмолекулярного переноса энергии в присутствии наночастицы становится меньше скорости переноса без нее. Если неравенство в (7) изменяет знак, общая скорость безызлучательного переноса возрастает по сравнению с невозмущенным случаем. Две эти ситуации могут быть условно названы эффектами рассеивающей и собирающей «кинетической линзы». Действительно, повышение скорости переноса может иметь место даже в условиях некоторого увеличения донор-акцепторного расстояния, если при этом одна

из молекул или сразу обе приближаются к наночастице – собирающей линзе и, наоборот, – в случае линзы рассеивающей. Таким образом, локальная кинетика $n_D(r_D, t)$ статического донорного распада в сферическом слое радиуса $r_D \geq R$ носит специфический характер, становясь чувствительной не только к межмолекулярному расстоянию $r_{DA} = \sqrt{r_D^2 + r_A^2 - 2r_D r_A \cos \theta}$, но и к удаленности молекул от наночастицы – «линзы». Скорость $U_F(r_{DA}, \theta)$ прямого межмолекулярного переноса по Ферстеру зависит лишь только от межмолекулярного расстояния r_{DA} и угла θ .

Радиальное распределение $f(r)$ плотности звеньев в опущенном слое адсорбированных макроцепей для сферической наночастицы и модельного потенциала притяжения $V(r) = -\alpha\delta(r - r_0)$ получено ранее авторами [2], [4] и имеет вид ($A = \text{const}$)

$$f(r) = \psi^2(r), \begin{cases} \psi_I = A \frac{\exp(-qr)[\exp(2qr) - \exp(2qR)]}{2qr}, & R < r < r_0 \\ \psi_{II} = A \frac{\exp(-qr)[\exp(2qr_0) - \exp(2qR)]}{2qr} & r_0 < r < \infty, \end{cases} \quad (8)$$

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

$$q = \frac{3\alpha}{a^2 k_B T} [1 - \exp(2q(R - r_0))]. \quad (9)$$

2. Адсорбированный акцептор на подвижной цепи

Макромолекулярный опущенный слой в растворе не представляет собой жесткого образования, поскольку звенья макроцепи способны перемещаться в малой пространственной области, с размерами от одного до нескольких ангстрем в окрестности наночастицы. В более редких случаях возможны даже высокоамплитудные сдвиги сегментов при существенных конформационных перестройках макромолекулы. Такие смещения сегментов подтверждаются независимыми молекулярно-динамическими расчетами [5]. С повышением температуры малоамплитудные колебания звеньев увеличивают свой размах, а крупномасштабные конформационные сдвиги становятся более частыми. Случайные изменения конформации макромолекулы приводят к модуляции радиуса донор-акцепторного распределения. В простейшей модели [2], [6]; [7] конформационная динамика фрагментов цепи может быть представлена диффузионным блужданием выделенного звена в окрестности минимума некоторого потенциального поля простой симметрии (сферическая прямоугольная яма, двумерная миграция на сфере, параболическая яма). Посредством введения представления о времязависящей эффективной скорости квазистатического переноса энергии в [6]; [7] получено выражение для кинетики распада возбужденного донора, совершающего стохастические колебания вместе со звеньями «дрожащей» полимерной цепи, в окружении системы акцепторных молекул

$$U_{eff}(\rho, r, \theta; t) = \int_0^{r_m} \int_0^\pi U(|\rho + \delta\mathbf{r}|, |\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}|) g_0(\delta r, t) 2\pi \delta r^2 \sin \vartheta d\delta r d\vartheta. \quad (10)$$

$$n_D(t) = n_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - n_A \int_R^{\infty} \int_0^{\theta(r)} f(r) \left[1 - \exp \left(-\int_0^t U_{eff}(\rho, r, \theta; t') dt' \right) \right] 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta \right], \quad (11)$$

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

Угол $\theta(r)$ как верхний предел интегрирования внутреннего интеграла (для ферстеровской части скорости) определяется линией, проведенной из центра сферы в точку касательной плоскости, проходящей через донор: $\cos \theta(r) = R/r$.

Как в случае прямого ферстеровского переноса, так и в случае опосредованного переноса через наночастицу все акцепторы, расположенные по обе стороны касательной плоскости (рис. 2) долж-

ны рассматриваться как эффективные тушители донорного возбуждения, хотя часть из них (за плоскостью) находится вне «зоны прямой видимости».

В случае выбора конформационного потенциала в виде сферически симметричной прямоугольной ямы решение для плотности вероятности $g_0(\delta r, t)$ принимает следующий вид [6]; [7]

$$g_0(\delta r, t) = \frac{3}{4\pi r_m^3} \left[1 + \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{\infty} (1 + \lambda_k^2 r_m^2) \frac{\sin(\lambda_k \delta r)}{\lambda_k \delta r} \exp(-\lambda_k^2 D t) \right], \quad (12)$$

где λ_k – положительные корни уравнения $\text{tg}(\lambda_k r_m) = \lambda_k r_m$, r_m – амплитуда смещения акцептора.

Функция $U(|\rho + \delta \mathbf{r}|, |\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}|)$ в (10) с учетом (5) записывается для конфигурации (рис. 3) в виде

$$U(r', \rho', \theta) = U_F(\rho', \theta) + \frac{32\pi}{\hbar^2} \frac{p_D^2 p_A^2}{\rho'^6} \cos^2 \theta \left(\frac{\rho' R}{r' r_D} \right)^3 \int \left[|\alpha'(\omega)|^2 \left(\frac{\rho' R}{r' r_D} \right)^3 - \frac{(1-3f)}{2} \text{Re}[\alpha'(\omega)] \right] G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega. \quad (13)$$

$$|\rho + \delta \mathbf{r}| = \rho' = \sqrt{\rho^2 + \delta r^2 - 2\rho\delta r \cos \vartheta}, \quad |\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}| = r' = \sqrt{r^2 + \delta r^2 - 2r\delta r \cos(\vartheta - \theta_A)}.$$

Несмотря на то, что функция $g_0(\delta r, t)$ плотности не зависит от угла ϑ , выполнить интегрирование в (10) по этому углу достаточно сложно.

3. Обсуждение результатов для статического режима переноса энергии между синглетными состояниями молекул

Для установления степени влияния металлической наночастицы («линзы») на кинетику безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения были произведены расчеты скорости $U(r_{DA}, r_D, r_A, \theta)$ FRET в статическом режиме переноса на основе выражения (6) и увеличивающегося со временем эффективного безразмерного объема $V(t)$ зоны тушения

$$V(t) = 2\pi \int_R^{\infty} \int_0^{\pi} \{1 - \exp[-U(r_{DA}, r_D, r_A, \theta)t]\} f(r_A) r_A^2 dr_A \sin \theta d\theta, \quad (14)$$

определяющего кинетику передачи энергии (2). Для упрощения процедуры расчетов донорные центры располагались в тонком приповерхностном слое металлической наночастицы или непосредственно на ней, а молекулы акцептора распределялись по толщине опущенного макромолеку-

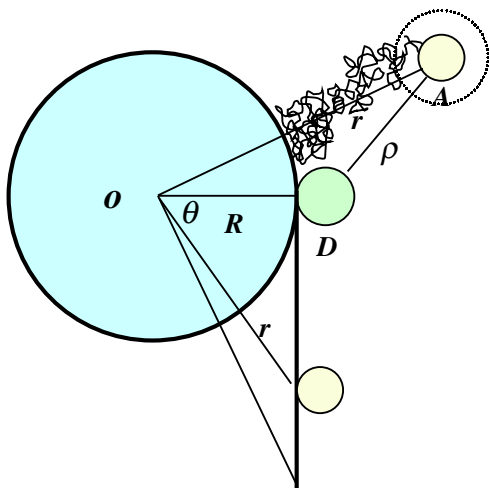


Рисунок 2. Пространственная конфигурация трехчастичной системы: донор – акцептор – металлическая наночастица в случае адсорбции донорного центра на поверхности и флуктуационных колебаний акцептора, связанных с конформационной подвижностью макроцепи

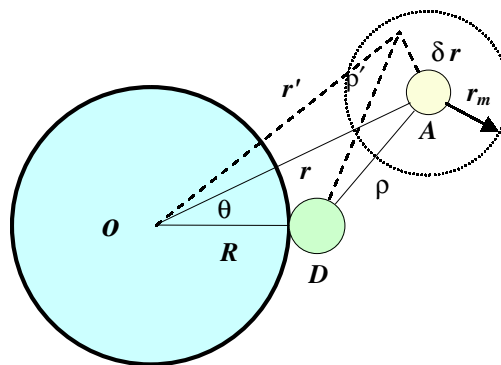


Рисунок 3. Пространственная конфигурация трехчастичной системы: донор – акцептор – металлическая наночастица в случае адсорбции донорного центра на поверхности наночастицы и смещений акцептора на подвижной макроцепи

лярного слоя согласно радиальному профилю плотности звеньев. Варьируемыми конфигурационными параметрами системы служили: радиус R наночастицы, плазменно-частотные характеристики металла (Ag, Au, Cu), из которого она состоит, и радиус r_D сферического слоя доноров. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_m$ внешней среды принималась равной единице. Спектральные контуры люминесценции донора $G_D(\omega)$ и поглощения акцептора $G_A(\omega)$, аппроксимировались гауссовыми или лоренцевыми кривыми с параметрами ширины и положениями частотных максимумов, соответствующих типичным ксантоновым красителям флуоресцеинового ряда.

На рис. 4 представлены характерные кривые затухания населенности возбужденных донорных центров при наличии частицы-линзы (кривая 1) и в ее отсутствие (кривая 2). Расчеты выполнены в условиях неизменной пространственной конфигурации частей системы, то есть кинетическая кривая (2) отвечала случаю изъятия наночастицы с образованием сферической полости радиуса R . На рис. 4 отчетливо проявляется эффект «кинетической линзы» – существенное увеличение эффективности переноса энергии на основе диполь-дипольного механизма взаимодействия при наличии металлической наночастицы в системе, обеспечивающей формирование локального поля. Рис. 5, на ко-

тором представлена кинетика нарастания эффективного объема зоны тушения при наличии металлической наночастицы (кривая 1) и в ее отсутствие (кривая 2), отражает тот же эффект увеличения эффективности тушения в результате действия «кинетической линзы», что и рис. 4. Однако на рис. 5, кроме того, хорошо видна неэкспоненциальная временная зависимость распада населенности доноров, связанная с отклонениями графиков функций $V(t)$ от прямых линий. Более того, неэкспоненциальный характер кривой распада $n_D(t)$ более отчетливо выражен для кривых 1 рис. 4 и 5.

На рис. 6 представлены кинетические кривые затухания синглет-возбужденных состояний донорных молекул для различных вариантов размещения реагентов-доноров и акцепторов в макромолекулярном опушечном слое на поверхности серебряной наночастицы. Наиболее сильное тушение наблюдалось либо когда донорные и акцепторные центры были распределены в толще опушечного макромолекулярного слоя (кривая 1), повторяя радиальный профиль плотности звеньев, либо когда молекулы донора размещались на поверхности наночастицы, а акцептора – в толще опушечного слоя (кривая 2). При размещении молекул акцептора на поверхности наночастицы (кривая 3), а донора – в толще опушечного слоя, перенос энергии к молекулам-тушителям возбуждений

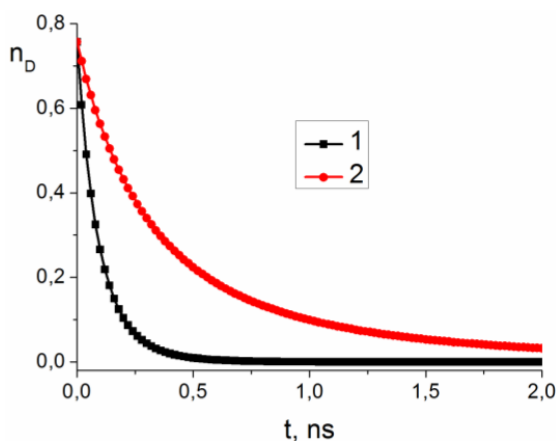


Рисунок 4. Кинетика затухания возбуждений донора в результате безызлучательного переноса энергии на акцепторные центры макромолекулярного опушечного слоя на поверхности металлической наночастицы (1). Кривая 2 – кинетика распада для той же системы молекул в неизменной пространственной конфигурации, но без наночастицы-линзы. Значения параметров: число акцепторов опушечного слоя $N_A = 5$; время жизни возбуждений донора $\tau_D = 10$ нс

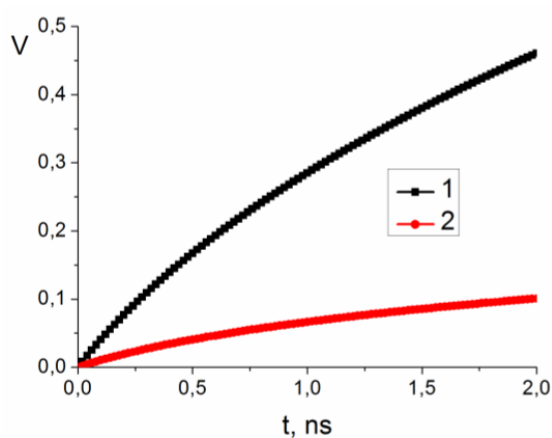


Рисунок 5. Кинетика нарастания эффективного объема зоны тушения в окрестности металлической наночастицы (1) и в ее отсутствие (2) для режимов затухания рис. 4. Значения параметров: радиус наночастицы $R_{np} = 10$ нм; положение минимума адсорбционной ямы для звеньев макроцепи $r_0 - R_{np} = 10,5$ нм; плазменная частота $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15}$ рад /с и коэффициент затухания $\gamma = 2,2 \cdot 10^{14}$ рад /с (для Au)

был наименее эффективным. Наконец, при распределении и молекул донора, и молекул акцептора по поверхности наночастицы наблюдался некоторый промежуточный по эффективности вариант энергопереноса в системе (кривая 4). Таким образом, наблюдаемые изменения кинетического режима тушения при различных вариантах размещения молекул-реагентов в приповерхностном слое наночастицы носят сложный характер. Вероятнее всего это связано с проявлениями конкуренции между прямым, межмолекулярным ферстеровским переносом энергии и переносом энергии, осуществляемым опосредованно через наночастицу. Различные варианты размещения молекул в композитной наносистеме приводят к изменению условий такой конкуренции.

Изменение условий плазмонного резонанса можно осуществить, изменяя металл, из которого состоит наночастица. Так, производя расчеты релаксационных зависимостей населенностей возбужденных донорных состояний вблизи одинаковых по размеру наночастиц из различных металлов (Ag, Au, Cu), удалось наблюдать различные законы распада $n_D(t)$ для разноразмерных частиц (рис. 7). Наиболее эффективно проявляют себя серебряные наночастицы. Наноглобулы из Au и Cu ведут себя схожим образом, поэтому и кривые рис. 7 для них практически совпадают. Эти результаты коррелируют с данными работы [4] и работ других авторов по наноплазмонным свойствам благородных и цветных металлов.

На рис. 8 представлен набор кривых, отображающих кинетику нарастания эффективного объема $V(t)$ зоны тушения в окрестности металлической наночастицы при размещении донорных центров на сферических поверхностях различного радиуса $r = r_D \geq R$. По мере приближения диполей \mathbf{p}_D – источников поля к поверхности наночастицы эффективность безызлучательного переноса энергии увеличивается. Наивысшая скорость роста $V(t)$ наблюдается при размещении донорных молекул непосредственно на поверхности наночастицы. По всей видимости, это обстоятельство и является проявлением эффекта кинетической линзы – наведенный дипольный момент перехода в нанополосе является наибольшим из всех возможных вариантов размещения донорных центров в окрестности наночастицы.

4. Кинетика статического триплет-синглетного переноса энергии

Экспериментальному исследованию безызлучательного межмолекулярного триплет-синглетного переноса энергии электронного возбуждения вновь уделяется много внимания [9]–[11], поскольку, принадлежа к классу процессов с индуктивным механизмом управления, триплет-синглетный FRET допускает простую и удобную

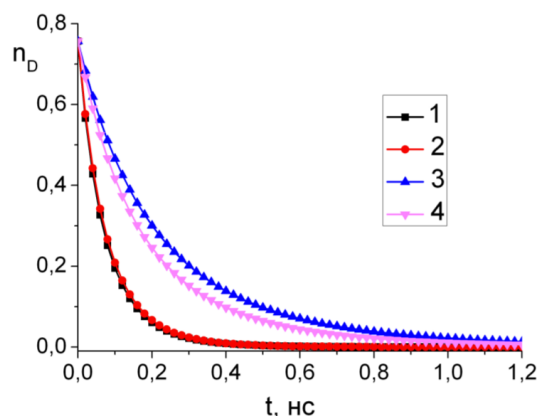


Рисунок 6. Кинетика затухания синглетных возбуждений донора для различных вариантов размещения молекул-реагентов в макромолекулярном опущенном слое на поверхности серебряной наночастицы.

- 1 – донорные и акцепторные центры распределены в толще опущенного макромолекулярного слоя, согласно радиальному профилю плотности звеньев;
- 2 – молекулы донора размещены на поверхности наночастицы, акцептора – в толще опущенного слоя;
- 3 – молекулы акцептора размещены на поверхности наночастицы, донора – в толще опущенного слоя;
- 4 – молекулы донора и акцептора распределены по поверхности наночастицы

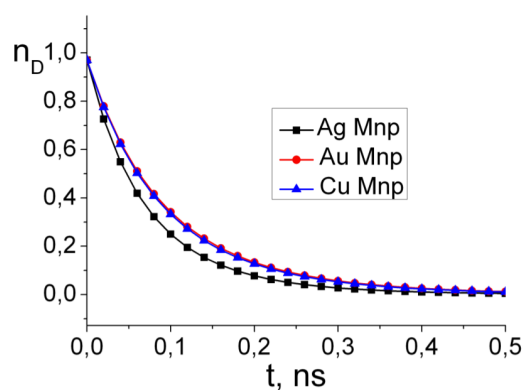


Рисунок 7. Кинетика затухания донорных возбуждений в результате безызлучательного переноса энергии на акцепторные центры макромолекулярного опущенного слоя вблизи поверхности наночастиц из различных металлов: Ag, Au, Cu

процедуру экспериментальной регистрации времяза разрешенных сигналов люминесценции. В [12], например, в качестве донор-акцепторной пары использовалась пара молекул эритрозин – метиленовый голубой. Хотя диполь-дипольное взаимодействие между молекулами, находящимися в синглетных состояниях, обеспечивает скорость безызлучательного переноса порядка обратной наносекунде и выше, в случае триплетного состояния донора эта скорость уменьшается на три порядка – до долей обратной микросекунды. Это происходит по той причине, что электронный матричный элемент электронного дипольного перехода в доноре содержит лишь малую синглетную составляющую в примеси к возбужденному триплетному состоянию донора. Синглетная доля возмущенного Т-состояния тем выше, чем большую величину имеет спин-орбитальное взаимодействие состояний T_1 и S_1 . Обычно коэффициент примешивания одного из этих состояний к другому составляет величину от 0,01 до 0,1. Малостью этого коэффициента и обеспечивается уменьшение скорости триплет-синглетного переноса энергии по сравнению с синглет-синглетным переносом. Таким образом, несмотря на диполь-дипольную природу взаимодействия, отвечающего за Т – S перенос, трансформация кинетических кривых распада Т-состояния донора проявляется в микросекундном диапазоне времен (рис. 9) [13].

На рис. 9 представлены кривые затухания одноцентровой люминесценции (фосфоресценции) триплетных донорных центров в условиях их индуктивного (диполь-дипольного) статического тушения акцепторами с резонансным синглетным термом S_1 при размещении донор-акцепторной пары молекул вблизи сферических металлических наночастиц различного радиуса R_{np} . Расчеты кинетики производились при неизменных конфигурационных параметрах и параметрах тушения. Из рис. 9 видно, что даже относительно небольшие изменения радиуса наночастицы приводят к существенным изменениям закона распада Т-состояний донора. Для наночастиц малого радиуса (9 нм) отчетливо наблюдается ускоренный режим тушения, который может быть связан с эффектом «кинетической линзы» [14].

В заключение отметим, что характеристики опущенного слоя зависят от температуры T

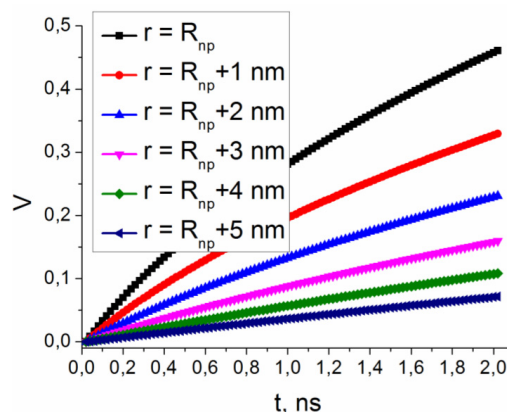


Рисунок 8. Кинетика нарастания эффективного объема $V(t)$ зоны тушения в окрестности металлической наночастицы при размещении донорных центров на сферических поверхностях различного радиуса $r = r_D \geq R_{np}$ (на врезке). Радиус наночастицы $R_{np} = 10$ нм

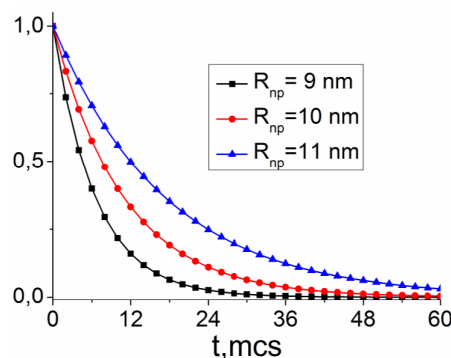


Рисунок 9. Кинетика тушения возбужденных триплетных состояний донора в результате индуктивного триплет-синглетного переноса энергии на акцептирующие центры у поверхности сферических металлических наночастиц различного радиуса. Значения радиусов наночастиц – на врезке

среды (уравнение (9) для собственных чисел q), радиуса R наночастицы, положения r_0 минимума адсорбционной ямы для звеньев макроцепи и размера a звена-мономера. Эффективная глубина α адсорбционной потенциальной ямы определяется химической структурой полимерной цепи. Изменяя эти параметры (рис. 10), например, осуществляя точечный лазерный нагрев нанокompозита и вследствие этого увеличивая эффективную толщину макромолекулярного слоя, можно регулировать донор-акцепторное распределение молекул в слое и тем самым управлять процессом передачи энергии в коллоидном монодисперсном растворе металлических наночастиц.

23.09.2012

Работа поддержана РФФИ (проект № 10-02-96021-р_урал_a и проект № 12-08-31380) и Минобрнауки РФ (Госзадание министерства. Проект № 1.3.06), а также ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2011 годы» (п. 1, 3 ГК № 16.513.11.3015 и п. 2, 4 ГК № 16.513.11.3042).

Список литературы:

1. Кучеренко, М. Г. Повышение качества FRET-SNOM изображений посредством плазмонного резонанса в наноантеннах / 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. – 369 с. – С. 351–356.
2. Кучеренко, М. Г. Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов : монография / М. Г. Кучеренко, Т. М. Чмерева. – Оренбург : Оренбургский государственный университет, 2010. – 346 с.
3. Кучеренко, М. Г. Увеличение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи плоской границы твердого тела / М. Г. Кучеренко, Т. М. Чмерева, Д. А. Кислов // Вестник ОГУ. – 2011. – № 1. – С. 170–181.
4. Кислов, Д. А. Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих тел / Д. А. Кислов, М. Г. Кучеренко, Т. М. Чмерева // Вестник ОГУ. – 2011. – № 4. – С. 128–135.
5. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – М. : Физматлит, 2009. – 480 с.
6. Диффузионная кинетика реакций в макроцепных оболочках фуллереновых и тубуленовых ядер / М. Г. Кучеренко [и др.] // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Интеграция науки и практики в профессиональном развитии педагога». – Оренбург : ОГУ, 2010. – С. 1382–1392.
7. Кучеренко, М. Г. Кинетика квазистатического тушения возбужденных центров приповерхностного слоя сегментами макромолекулярных цепей в нанопорах и вблизи наночастиц / М. Г. Кучеренко, Н. Ю. Кручинин, Т. М. Чмерева // Вестник ОГУ. – 2010. – № 5. – С. 124–135.
8. Кучеренко, М. Г. Квазистатический перенос энергии в композитных наноструктурах с флуктуирующими конфигурационными параметрами / М. Г. Кучеренко // Вестник Карагандинского университета. Серия физика. – 2010. – № 4. – С. 4–12.
9. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В. Л. Ермолаев [и др.]. – Ленинград : Наука, 1977. – 311 с.
10. О возможных механизмах влияния полимерной среды на перенос энергии / В. М. Анисимов [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1972. – Т. 32, вып. 6. – С. 1111–1115.
11. Скрышевский, Ю. А. Перенос энергии электронного возбуждения в поли-N-эпоксипропил – 3,6-дибромкарбазоле / Ю. А. Скрышевский // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 6. – С. 1227–1232.
12. Кислов, Д. А. Безызлучательный межмолекулярный триплет-синглетный перенос энергии в присутствии тонкой серебряной пленки / Д. А. Кислов, М. Г. Кучеренко // Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур». – Черноголовка : ИПХФ РАН, 2011. – С.77.
13. Кучеренко, М. Г. Эффект «кинетической линзы» для процесса FRET вблизи сферической металлической наночастицы с макромолекулярным покрытием / М. Г. Кучеренко, С. В. Измонова // Материалы Всероссийской научно-методической конференции «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». Секция 8. Вопросы фундаментальной и прикладной физики. – Оренбург : ОГУ, 2012. – 2927 с. – С. 943–951.
14. Kucherenko, M. G. Kinetic lens effect in intermolecular energy transfer near metallic nanoparticle with macromolecular cover / M. G. Kucherenko, S. V. Izmodenova, T. M. Chmerева // Book of Abstract. The 3-rd International Symposium «MOLECULAR PHOTONICS» dedicated to academician A. N. Terenin. – St. Petersburg, 2012. – June 24–29. – P. 174.

Сведения об авторах:

Кучеренко Михаил Геннадьевич, директор Центра лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, заведующий кафедрой радиофизики и электроники, старший научный сотрудник АНО «Технопарк ОГУ», доктор физико-математических наук, профессор
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 16517. тел.: (3532) 56-05-29, 36-46-53, 37-24-57,
e-mail: rphys@mail.osu.ru

Измонова Светлана Викторовна, ассистент кафедры радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета, младший научный сотрудник АНО «Технопарк ОГУ»

Чмерева Татьяна Михайловна, доцент кафедры радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, доцент
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 16508, тел. (3532) 36-46-53, 37-24-57,
e-mail: clibf@mail.osu.ru

UDC 535.37

Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Chmerева T.M.

OSU, Centre of Laser and Information Biophysics, Orenburg, Russia, e-mail: rphys@mail.osu.ru

«KINETIC LENS» EFFECT IN INTERMOLECULAR ENERGY TRANSFER NEAR METALLIC NANOPARTICLE WITH MACROMOLECULAR LINKER

A mathematical model of the electronic excitation radiationless energy transfer kinetics (Forster Resonance Energy Transfer - FRET) between molecules, connected with the spherical metal nanoparticle by means macromolecular linkers is proposed. It is shown that in such systems like the cluster type a complex energy transfer kinetic regime is formed as a result of the rate variation of the local plasmon-initiated inductive - resonant transition for the donor-acceptor pairs which generate various geometrical configurations of molecules with nanoglobule. Observed picture of the population dynamics of reagents excited states resembles a result of the construction of the optical image of some object by means of a collecting (or scattering) lens.

Key words: spherical nanoparticle, localized plasmons, radiationless energy transfer, adsorbed polymeric chain.