Кучеренко М.Г.^{1,2}, Измоденова С.В.^{1,2}, Чмерева Т.М.², Кручинин Н.Ю.², Подрезова Н.С.²

¹АНО «Технопарк ОГУ», Оренбург, Россия ²ЦЛИБФ ОГУ, Оренбург, Россия E-mail: rphys@mail.osu.ru

КИНЕТИКА ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ ФОТОРЕАКЦИЙ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ФУЛЛЕРЕН-ТУБУЛЕНОВОЙ НАНОЧАСТИЦЫ С АДСОРБИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПЬЮ

Предложена математическая модель кинетики кросс-аннигиляции возбужденных электронных состояний молекул кислорода и органических красителей, связанных со звеньями макромолекулы, адсорбированной на поверхности фуллерена или углеродной нанотрубки (тубулена) в растворе. Модель учитывает неоднородный характер радиального распределения звеньев полимерной цепи, формирующий аналогичный профиль центров генерации синглетных возбуждений кислорода, а также особенности диффузионной релаксации их плотности в приповерхностной зоне различного радиуса кривизны. Получены выражения для времязависящего сигнала аннигиляциионной замедленной флуоресценции молекул красителя, различные для сфероидальной и тубуленовой наночастицы. Произведен учет термодиффузии молекул кислорода при формировании неоднородного температурного поля в приповерхностном слое частицы. Проведена оценка величины термодиффузионного эффекта и его влияния на кинетику долговременной люминесценции молекул красителей, связанных с полимерными цепями, адсорбированными на фуллереновых/тубуленовых ядрах. Ключевые слова: фуллерен, нанотрубка, диффузия молекул, синглетный кислород

Некоторые функциональные композитные наносистемы в структурном отношении представляют собой наночастицы с адсорбированными на их поверхности звеньями полимерных цепей [1-3]. В качестве сердцевины таких композитов могут использоваться сфероидальные углеродные молекулы (фуллерены), или цилиндрические углеродные нанотрубки – тубулены. Ранее отмечалось [4-5], что двустадийные фотореакции с участием электронно-возбужденных молекул, протекающие в приповерхностном слое с макроцепной «опушкой» обладают специфической кинетикой, определяемой характером размещения одного из реагентов в структуре полимера. В данной работе исследованы свойства математической модели процесса кроссаннигиляции электронных возбуждений молекул кислорода и триплетных (Т) возбуждений органического красителя, учитывающей неоднородный характер распределения звеньев полимерной цепи на плотной или частично проницаемой поверхности наночастицы цилиндрической или сферической формы. Локальная концентрация $n_{A}(r,t)$ электронных возбуждений кислорода определяется радиальным профилем молекулярных донорных центров, связанных со звеньями макромолекулы. Зависимость коэффициента диффузии молекул О2 от плотности мономеров в опушечном слое во внимание не принималась.

Различие кинетических режимов для разных конформаций цепи связано с особенностями пространственно-временного распределения концентрации $n_r(\mathbf{r},t)$ триплет-возбужденных молекул красителя (Т-центров) $n_r(\mathbf{r},t) = n(\mathbf{r}) \cdot \eta f(t), (\eta \le 1)$ в объеме, занятом макроцепью. Временное распределение концентрации $n_r(\mathbf{r},t)$ Т-центров подчиняется закону дезактивации, сформированному диффузионным движением молекул-тушителей в модели Смолуховского

$$= \eta n(\mathbf{r}) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_{ox} \left(t + 2r_m \sqrt{\frac{t}{\pi D_m^{\Sigma}}}\right)\right\}, \quad (1)$$

n(t r) =

где D_m^{Σ} – коэффициента микродиффузии невозбужденных молекул O_2 в макроцепном опушечном слое; τ_{τ} – время жизни Т-состояния; r_m – радиус реакции тушения Т-центра невозбужденной молекулой кислорода, а радиальный профиль $n(\mathbf{r})$ в (1) следует картине размещения звеньев цепи, адсорбированной на поверхности наночастицы.

Решение для плотности электронных возбуждений $n_{\Delta}(r,t)$ можно построить на основе кинетического уравнения с диффузионным оператором [5-6]

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

для различных форм наносердцевины и конформационных состояний макроцепи (d=2 для цилиндрической и d=3 для сферической частицы); τ_{Δ} – время жизни возбужденного состояния молекул кислорода. Получаемое при этом решение справедливо при неизменном коэффициенте мезодиффузии D_{Δ} молекул O_2 в областях, занятых звеньями макромолекулы и свободных от них. Кроме того, величина D_{Δ} также как и величина коэффициента микродиффузии D_m^{Δ} предполагается не зависящей от конформационного состояния макроцепи.

Аналитическое решение кинетического уравнения (2) получить сложно. Однако, достаточно часто реализуемым на практике является случай, когда допустимо рассмотрение кинетики процесса на основе (2), но в отсутствие последнего – «аннигиляционного» слагаемого в правой части (2), отвечающего за процесс слияния возбуждений

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\Delta}(r,t) = -\frac{1}{\tau_{\Delta}} n_{\Delta}(r,t) + D_{\Delta} \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1} \frac{\partial}{\partial r} n_{\Delta}(r,t) + 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_T(r,t) n_{ox}$$
(3)

В таком варианте построения кинетической модели процесса кросс– аннигиляции нам удалось получить точное аналитическое решение $n_{\Delta}(r,t)$ в квадратурах, как для случая фуллеренового, так и для случая тубуленового ядра, методом цилиндрических и сферических функций Грина $G_d(r, \rho, t - \tau)$ уравнения диффузии

дачи без дополнительных граничных условий (и без учета конечности времени жизни τ_{Δ})

$$G_{2}(r,\rho, t-\tau) = \frac{1}{4\pi D_{\Delta}^{(2)}(t-\tau)} \exp\left(-\frac{r^{2}+\rho^{2}}{4D_{\Delta}^{(2)}(t-\tau)}\right) I_{0}\left(\frac{r\rho}{2D_{\Delta}^{(2)}(t-\tau)}\right)$$
(6)

где $I_0(x)$ – функция Бесселя мнимого аргумента, $D_{\Delta}^{(2)}$ – коэффициент мезодиффузии синглетного кислорода на двумерной поверхности

$$G_3(r,\rho,t-\tau) =$$

$$=\frac{1}{4\sqrt{\pi^{3}D_{\Delta}(t-\tau)}}\frac{1}{r\rho}\exp\left[-\frac{r^{2}+\rho^{2}}{4D_{\Delta}(t-\tau)}\right]\operatorname{sh}\left[\frac{r\rho}{2D_{\Delta}(t-\tau)}\right]$$
(7)

В случае непроницаемой для молекул O_2 сферической наночастицы, на поверхности которой происходит быстрая дезактивация возбужденной молекулы кислорода, может быть использована сферическая функция Грина $G_3^{(I)}(R,\rho,t-\tau)$ [7] с дополнительным граничным условием первого рода $G_3^{(I)}(R,\rho,t-\tau) = 0$ («черная сфера»)

$$G_{3}^{(I)}(r,\rho,t-\tau) =$$

$$= \frac{1}{8\sqrt{\pi^{3}D_{\Delta}(t-\tau)}} \frac{1}{r\rho} \left\{ \exp\left[-\frac{(r-\rho)^{2}}{4D_{\Delta}(t-\tau)}\right] - \exp\left[-\frac{(r+\rho-2R)^{2}}{4D_{\Delta}(t-\tau)}\right] \right\}$$
(8)

$$n_{\Delta}(r,t) = 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_{ox} e^{-t/\tau_{\Delta}} \int \int e^{\tau/\tau_{\Delta}} n_T(\rho,\tau) G_d(r,\rho,t-\tau) 2(d-1)\pi \rho^{d-1} d\rho d\tau$$
(4)

Уравнение для функции Грина $G_d(r, \rho, t-\tau)$ имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial t}G_{d}(r,\rho,t-\tau) = -\frac{1}{\tau_{\Delta}}G_{d}(r,\rho,t-\tau) + D_{\Delta}\frac{1}{r^{d-1}}\frac{\partial}{\partial r}r^{d-1}\frac{\partial}{\partial r}G_{d}(r,\rho,t-\tau) + \frac{\delta(r-c)}{2(d-1)\pi r^{d-1}}\delta(t-\tau)$$
(5)

В пределе малых концентраций возбуждений, в случае проницаемых для молекул кислорода сферических и цилиндрических наночастиц, для построения решения $n_{\Delta}(r,t)$ можно воспользоваться известными выражениями для цилиндрической $G_2(r, \rho, t-\tau)$ и сферической $G_3(r, \rho, t-\tau)$ функций Грина диффузионной за-

В случае *граничного условия второго рода* [7] («белая сфера») для сферической функции Грина $G_3^{(II)}(R,\rho,t-\tau)$ выполняется закон абсолютного отражения

$$\frac{\partial}{\partial r} G_{\Delta}^{(II)}(r,\rho,t-\tau)|_{r=R} = 0$$
(9)

ВЕСТНИК ОГУ №9 (158)/сентябрь`2013 101

$$G_{\Delta}^{(II)}(r,\rho,t-\tau) = \frac{1}{8\sqrt{\pi^3 D_{\Delta}(t-\tau)}} \frac{1}{r\rho} \left\{ \exp\left[-\frac{(r-\rho)^2}{4D_{\Delta}(t-\tau)}\right] + \exp\left[-\frac{(r+\rho-2R)^2}{4D_{\Delta}(t-\tau)}\right] - \frac{\sqrt{4\pi D_{\Delta}(t-\tau)}}{R} \exp\left[\frac{D_{\Delta}(t-\tau)}{R^2} + \frac{r+\rho-2R}{R}\right] \overline{\Phi}\left[\frac{r+\rho-2R}{\sqrt{4D_{\Delta}(t-\tau)}} + \frac{\sqrt{D_{\Delta}(t-\tau)}}{R}\right] \right\}$$

Функция $\bar{\Phi}(q) = 1 - \Phi(q)$ в (9) представляет собой дополнительный интеграл вероятности (дополнительный к $\Phi(q) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{q} \exp(-x^{2}) dx$).

Процесс кросс-аннигиляции возбуждений сопровождается *замедленной* флуоресценцией (3Ф) сенсибилизатора [4-6, 8]. Форма импульса $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции определяется как интеграл по объему области пространства, заполненному макроцепями, от произведения концентраций $n_T(r,t)$ триплетных возбуждений молекул красителя и $n_{\Delta}(r,t)$ синглетных возбуждений молекул кислорода

$$I_{DF}^{T\Delta}(t) \sim \int_{0}^{\infty} n_{T}(r,t) n_{\Delta}(r,t) 2(d-1)\pi r^{d-1} dr \qquad (10)$$

На основе (10) были построены кинетические кривые сигналов кросс– аннигиляционной замедленной флуоресценции в зависимости от характерных структурных и термодинамических параметров системы. Наблюдались отличия временных зависимостей $I_{DF}^{T_{\Delta}}(t)$ по сравнению с ранее изученными случаями разбавленных полимерных растворов без наночастиц [8]. Отклонения кинети-



Рисунок 1. Молекула фуллерена С₁₈₀ с белковым фрагментом (лизоцим) из 70 первых аминокислотных остатков

ческого режима реакций связывается с изменившимся характером пространственного распределения Т-центров в системе наночастиц с макроцепной «опушкой» и отсутствием партнеров по аннигиляции для молекул кислорода во внутренней части полой наночастицы.

Сферическая наночастица.

Решение уравнения Гросберга-Хохлова [9] для сферической наночастицы и дельтафункционального потенциала притяжения $V(r) = -\alpha \delta(r - r_0)$ имеет вид [10] (A = const)

$$\begin{cases} \psi_{I} = A \frac{e^{-qr} (e^{2qr} - e^{2qR})}{2qr}, & R < r < r_{0} \\ \psi_{II} = A \frac{e^{-qr} (e^{2qr_{0}} - e^{2qR})}{2qr} & r_{0} < r < \infty \end{cases}, & n(r) = \psi^{2}(r) \end{cases}$$
(11)

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

$$q = \frac{3\alpha}{a^2 k_B T} \Big[1 - \exp\left(2q(R - r_0)\right) \Big]$$
(12)

На основе (11)-(12) определялся радиальный профиль плотности $n(\mathbf{r})$ звеньев макроцепи, а вместе ним, на основе (1), динамика деформации профиля $n_T(\mathbf{r},t)$ Т-центров.

На рис. 2 представлены временные зависимости $I_{DF}^{T_{\Delta}}(t)$ интенсивности кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции молекул опушечного макромолекулярного слоя, опоясывающего O_2 -проницаемую сферическую наночастицу радиуса R=5 нм для различных значений коэффициента D_{Δ} диффузии молекул синглетного кислорода. Увеличение коэффициента диффузии на порядок приводит к соответствующему возрастанию амплитуды сигнала ЗФ и изменению временной зависимости функции $I_{DF}^{T_{\Delta}}(t)$. Положение максимума этой функции практически не зависит от коэффициента D_{Δ} диффузии. Исполь-

зуемая для расчетов сферическая функция Грина $G_3(r, \rho, t-\tau)$ вивде (7) отвечала условию проницаемости поверхности наночастицы для молекул O_2 . На рис.3 представлена радиально-временная зависимость локальной концентрации $n_{\Delta}(r,t)$ молекул синглетного кислорода в опушечном слое, отвечающая графику $I_{DF}^{\tau_{\Delta}}(t)$ рис. 2 при $D_{\Delta} = 10^{-7} cm^2 / c$. С течением времени наблюдается натекание возбужденных молекул кислорода внутрь объема наночастицы.

На рис. 4–5 представлены зависимости интенсивности $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции молекул опушечного слоя непроницаемой сферической наночастицы для различных значений

коэффициента D_Δ диффузии молекул синглетного кислорода и радиуса *R*. В этом случае для расчетов функции $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ формы импульса использовалась сферическая функция Грина $G_{3}^{(II)}(R,\rho,t-\tau)$ в виде (9). Сравнение кривых рис. 2 и 4 показывает, что в отличие от временных зависимостей $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ рис. 2 для случая непроницаемых глобул (рис. 4) наблюдается смещение амплитуды ЗФ-сигнала $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ в сторону малых времен при увеличении коэффициента диффузии D_{Δ} . В то же время, изменение амплитуды сигнала ЗФ на порядок для проницаемых наночастиц наблюдалось при варьировании коэффициента диффузии D_{Δ} тоже на порядок, а для непроницаемых глобул тот же диапазон изменения амп-



Рисунок 2. Временные зависимости сигнала кросс-аннигиляционной ЗФ приповерхностного слоя фуллереноподобной проницаемой наночастицы для различных значений коэффициента D_{Δ} диффузии молекул синглетного кислорода. Радиус наночастицы R=5 нм. Расчет с функцией Грина $G_3(r, \rho, t-\tau)$ (7)



Рисунок 3. Кинетика радиального распределения концентрации $n_{\Delta}(r,t)$ синглетного кислорода в приповерхностном слое проницаемой сферической наночастицы радиуса R=5 нм. Расчет с функцией Грина $G_3(r, \rho, t-\tau)$ (7). $D_{\Delta} = 10^{-7} cm^2/c$







Рисунок 5. Временные зависимости интенсивности $I_{DF}^{\tau_{\Delta}}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции для различных значений радиуса наночастицы. Для коэффициента диффузии $D = 10^{-7} c m^2 / c$. Расчет со сферической функцией Грина $G_3^{(II)}(R, \rho, t - \tau)$ в виде (9)

литуды сигнала ЗФ покрывался варьированием коэффициента диффузии D_{Δ} на два порядка. Временные зависимости сигналов ЗФ $I_{DF}^{\tau_{\Delta}}(t)$ оказались также чувствительными к изменению радиуса наночастицы R (рис. 5). С ростом R увеличивается амплитуда сигнала ЗФ, а положение максимума $I_{DF}^{\tau_{\Delta}}(t)$ смещается в сторону больших времен.

На рис. 6–7 представлена динамика радиального профиля концентрации активированных молекул кислорода в макромолекулярном опушечном слое наночастицы. При удалении от поверхности вполне объяснимо возрастает время выхода максимума плотности $n_{\Delta}(r,t)$ (рис. 6).



Рисунок 6. Временные зависимости радиального профиля концентрации молекул синглетного кислорода в полимерном опушечном слое наночастицы радиуса *R*=10 нм. Коэффициент диффузии *D*_A = 10⁻⁷ см² / с.



Рисунок 7. Радиальные зависимости концентрации молекул синглетного кислорода в полимерном опушечном слое наночастицы в различные моменты времени t. Коэффициент диффузии $D_{\Delta} = 10^{-7}$ см² / с. Радиус частицы R=10 нм.

104 ВЕСТНИК ОГУ №9 (158)/сентябрь`2013

Нанотрубка

В задаче с полым тубуленом потенциальную энергию взаимодействия макромолекулярного звена с нанотрубкой также моделируем δ -функциональной ямой в сочетании с бесконечно высокой стенкой на поверхности цилиндра радиуса R

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

Собственная функция $\psi(r)$ переходного оператора в данном случае [9] имеет вид

$$\begin{cases} \psi_{I}(r) = A \left[I_{0}(qr) - K_{0}(q\rho) \frac{I_{0}(qR)}{K_{0}(qR)} \right], R \leq r \leq r_{0}, \\ \psi_{II}(r) = A K_{0}(qr) \left[\frac{I_{0}(qr_{0})}{K_{0}(qr_{0})} - \frac{I_{0}(qR)}{K_{0}(qR)} \right], r \geq r_{0}, \end{cases}$$
(13)

квадрат которой дает искомое выражение для радиального распределения плотности звеньев: $n(r) = \psi^2(r)$ [8]. Параметр *q* находится из решения уравнения [9]

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

На рис. 8 изображены радиальные зависимости концентрации звеньев полимерной цепи вблизи поверхности цилиндра радиусом 10 нм для разных размеров мономеров. Положение δ -функциональной ямы $r_0 = 10.5$ нм, параметр $\alpha = 0.005$ эВ·нм и температура системы T=300 К. Из рисунка видно, что чем меньше размер звена, тем плотнее звенья примыкают к поверхности. С увеличением раз-



Рисунок 8. Радиальное распределение концентрации звеньев полимерной цепи вблизи поверхности наноцилиндра при разных размерах мономера

мера звена растет количество звеньев, удаленных от поверхности на большие расстояния.

На рис. 9 представлены результаты молекулярно-динамического моделирования прилипания 70-звенного фрагмента лизоцима к углеродной нанотрубке радиуса *R*=2 нм. Из рисунка видно хорошее согласие результатов моделирования и теоретических расчетов.

Как и в случае фуллереновых сердцевин, нами проведено исследование кинетики двустадийной фотореакции с участием электронных возбуждений молекул красителей и кислорода, протекающей в слое полимерных молекул, адсорбированных поверхностью полого проницаемого наноцилиндра (тубулена). Математическая модель процесса, учитывала неоднородный характер распределения звеньев полимерной цепи вблизи цилиндрической поверхности. Если молекулы красителей, адсорбированы цепью однородно по ее длине, то пространственное распределение их концентрации будет повторять распределение плотности звеньев. Форма импульса $I_{DF}^{TA}(t)$



Рисунок 9. Результаты молекулярно-динамического моделирования адсорбции 70 – звенного фрагмента лизоцима на углеродной нанотрубке. а) Начальная конформация, б) конформация через 150 пс,
в) сравнение результатов моделирования (ломаная линия) с теорией (красная, плавная кривая).

кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции определяется как интеграл (10) по объему вне трубки от произведения концентраций $n_r(r,t)$ триплетных возбуждений молекул красителя и $n_{\Delta}(r,t)$ синглетных возбуждений молекул кислорода.

Рисунок 10 иллюстрирует пространственно-временную зависимость концентрации молекул синглетного (Δ) кислорода при коэффициенте их диффузии $D = 5,0\cdot10^{-9}$ см²·с⁻¹. Из рисунка видно, что образование D-кислорода происходит преимущественно в приповерхностной области, где концентрация полимерных звеньев, и соответственно T-центров наибольшая.

На рис. 11 представлены графики временных зависимостей интенсивности $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ замедленной флуоресценции адсорбированных молекулярных центров при различных значениях параметров модели. Рисунки показывают, что рост размера звена полимерной цепи приводит к уменьшению абсолютной величины сигнала и к смещению его максимума вправо – в область больших времен – по сравнению с максимумом в случае распределения Т-центров по поверхности цилиндра без оболочки. Наиболее явно это заметно при наименьшем коэффициенте диффузии $D = 1,0\cdot10^{-9}$ см²·с⁻¹. С уменьшением коэффициента диффузии все кривые «растягиваются» во времени.

Учет термодиффузии в кинетике фотореакций молекул кислорода с Т-центрами полимерных цепей на поверхности нанотрубок

В данной части статьи представлены результаты исследований влияния термодиффузии молекул кислорода, возникающей при



Рисунок 10. Пространственно-временное распределение молекул Δ -кислорода вблизи поверхности наноцилиндра радиусом 10 нм

Естественные науки

формировании температурных градиентов [10], на кинетику фотореакций в полимерном опушечном слое. Появление тепловых полей в системе обусловлено безызлучательными переходами в Т-центрах, неоднородно размещенных по радиусу [11] цилиндрической оболочки. Отметим, что в этом варианте кинетики, в отличие от случаев, рассмотренных в предыдущем разделе, важен учет термодиффузионного потока невозбужденных молекул О₂.

В результате термодиффузии молекулы О2 перемещаются преимущественно в разогретую приповерхностную область наночасти-



Рисунок 11. Временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции при различных распределениях Т-центров. Сплошная кривая однородное распределение Т-центров по полимерным звеньям при a = 0,5 нм, штриховая кривая — то же при a = 0,6 нм, пунктирная кривая распределение Т-центров по поверхности цилиндра. Концентрация кислорода 1019 см-

106 ВЕСТНИК ОГУ №9 (158)/сентябрь 2013

цы. Характер радиального распределения тепловых центров определяется взаимодействием звеньев макромолекулы с поверхностью фуллерена или тубулена. В случае нанотрубки зависимость характерных величин задачи (концентрации реагентов, температуры и т.п.) от осевой координаты z, может игнорироваться в первом приближении по причине большой длины тубулена. Радиально-распределенная концентрация $n_{\alpha x}(r,t)$ молекул кислорода в невозбужденном (триплетном) состоянии определяется как решение следующего диффузионного уравнения, содержащего характерное термодиффузионное слагаемое

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\text{ox}}(r,t) =$$

$$= D_{\Sigma} \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1} \left[\frac{\partial}{\partial r} n_{\text{ox}}(r,t) + \frac{\alpha_T}{T(r,t)} \left(\frac{\partial}{\partial r} T(r,t) \right) n_{\text{ox}}(r,t) \right]$$
(14)

где постоянная α_τ представляет собой термодиффузионное отношение. В начальный момент (до фотоинициации системы) радиальное распределение молекул кислорода можно считать однородным $n_{ox}(r,0) = \text{const}$. Heoднородное распределение $n_{ox}(r,t)$ формируется за счет температурного градиента и вызванной им термодиффузии.

Нестационарный концентрационный профиль $n_{ox}(r,t)$ порождается радиально-зависимым температурным полем T(r,t), сформированным радиально-распределенными тепловыми источниками $w_{T}(r,t)$ [12-13]

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r,t) = \frac{1}{r^{d-1}}\frac{\partial}{\partial r}r^{d-1}\left[a^2(T)\frac{\partial}{\partial r}T(r,t)\right] + \frac{w_T(r,t)}{c\rho}$$
(15)

Заметим, что распределение $n_{\tau}(r,t)$ Т-центров по радиусу опушечного слоя совпадает теперь с радиально-распределенной концентрацией $n_{Chain}(r)$ звеньев макромолекулы лишь на начальном этапе $n_T(r,0) = n_0(r) \sim n_{Chain}(r)$ (до начала формирования термодиффузионного потока молекул кислорода).

$$n_{T}(r,t) = \eta_{T} n_{0}(r) \exp\left[-\frac{t}{\tau_{T}} - 4\pi r_{0} D_{\Sigma} \int_{0}^{t} n_{ox}(r,t') dt'\right].$$
(16)

После определения относительного температурного градиента $\nabla T(r,t)/T(r,t)$ (на основе решения соответствующего уравнения теплопроводности (15)) постановку задачи (14) можно считать завершенной. В адиабатическом приближении, когда концентрационные изменения $n_{ox}(r,t)$ «подстраиваются» под относительно медленную динамику теплового поля, вместо интегрирования уравнения (14) в общем виде допустимо представление решения квазистационарной термодиффузионной задачи в аналитической форме – через предварительно найденное температурное поле T(r,t)

$$n_{ox}(r,t) = \langle n \rangle [T_0 / T(r,t)]^{\alpha_T}, \qquad (17)$$

где $n_{ox}(r,0) = \langle n \rangle$.

В случае представления взаимодействия молекул кислорода с атомами наноструктуры модельным потенциалом «твердых шаров» $\alpha_{\tau} = -1/2$, и из (17) получаем известный результат [14]

$$n_{ox}(r,t) = \langle n \rangle \sqrt{T(r,t)/T_0}$$
(18)

Т. е. невозбужденные молекулы кислорода концентрируются в макроцепной оболочке фуллереновых и тубуленовых ядер в соответствии с законами *тепловой релаксации* (11)-(12), установленными распределением тепловых сенсибилизаторов в опушечном слое наноструктуры.

На рис. 12 показаны пространственно-временные распределения температурного поля и концентрации $n_{ox}(r,t)$ кислорода, определенной на основе (18) для наночастицы цилиндрической формы. Расчеты проводились при следующих значениях параметров: коэффициент температуропроводности $a^2 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{c}$; радиус цилиндрической наночастицы R = 10 нм; удельная теплоемкость материала оболочки, окружающей цилиндр $c = 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K});$ плотность среды $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$; плотность энергии лазерного излучения $w = 5 \text{ мкДж}/\text{мм}^2$; исходная температура системы T₀=300 К; начальная концентрация кислорода $n_{ox}(r,0) = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Представленные на рис. 8 результаты расчетов показывают, что в адиабатическом приближении распределение концентрации кислорода прямо следует распределению температурного поля, причем эффект натекания кислорода в более нагретую область (вблизи поверхности цилиндра) является достаточно заметным концентрация молекул О2 в этой зоне возрастает на 35%.

С развитием термодиффузии профиль распределения $n_T(r,t)$ искажается за счет изменяющегося со временем радиус-содержащей подинтегральной функции в показателе экспоненты выражения (16).

Для простоты в данной части построения кинетической модели использовано приближение, в котором формирование радиальных диффузионных потоков *синглетного кислорода* в оболочке макроцепей не принималось во внимание. Для нахождения радиального распределения концентрации $n_{\Delta}(r,t)$ синглетного кислорода записывалось формально – кинетическое уравнение с параметрической зависимостью от радиальной координаты (через концентрацию триплетного кислорода и Т-центров). Концентрация синглетного кислорода $n_{\Delta}(r,t)$ в таком подходе определяется следующим интегралом

$$n_{\Delta}(r,t) = K_{\Sigma} \int_{0}^{t} n_{ox} (r,\tau) n_{T}(r,\tau) \exp\left[\frac{\tau-t}{\tau_{\Delta}} - (K_{\Sigma} + K_{\Delta}) \int_{\tau}^{t} n_{T}(\tau \mid n_{ox}) d\tau'\right] d\tau,$$

$$K_{\Sigma} + K_{\Delta} = 4\pi r_{T} (D_{\Sigma} + D_{\Delta}).$$
(19)

*r*_T – радиус реакции переноса энергии от триплетного центра к молекуле кислорода или реакции кросс-аннигиляции.



Рисунок 12. Пространственно-временные распределения температурного поля T(r,t) (a) и концентрации $n_{ox}(r,t)$ кислорода (б)

Естественные науки

Интенсивность $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции попрежнему определялась интегралом (10). На рис. 13 представлены результаты численных расчетов интенсивности $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ сигнала замедленной флуоресценции органического красителя в условиях формирующихся в системе термодиффузионных потоков молекул кислорода в разогретую приповерхностную область тубулена. Наблюдаемый рост интенсивности сигнала замедленной флуоресценции при учете термодиффузии кислорода в макроцепном опушечном слое объясняется увеличением числа молекул синглетного кислорода при стремлении невозбужденных молекул O_2 к поверхности цилиндра, то есть в область, где концентрация сенсибилизирующих триплетных центров наиболее высока. Вместе с увеличением амплитуды люминесцентного сигнала наблюдается трансформация функции $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ формы импульса кроссаннигиляционной ЗФ. Максимум сигнала перемещается в область малых времен – к начальному моменту активации системы. Такое поведение согласуется с ранее приведенными аргументами по увеличению скорости генерации синглетных возбуждений О,



Рисунок 13. Временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции молекул красителей с учетом термодиффузии (сплошная кривая) и без ее учета (штриховая кривая) при следующих вся се учета (штриховая кривая) при следующи значениях параметров: $D_{\Delta} = D_{\Sigma} = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с},$ $a^2 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}, \tau_{\Delta} = 40 \text{ мкс}, \tau_T = 760 \text{ мкс},$ $n_{ox} = 10^{19} \text{ см}^{-3}, a_0 = 0.5 \text{ нм}, r_T = 1 \text{ нм}, n_{00} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$

в результате термодиффузии кислорода в область наиболее высокой плотности молекул сенсибилизатора. Таким образом, дополнительный локальный нагрев системы увеличивает вклад таких областей в общий сигнал свечения. Возникает эффект селективного усиления высокоамплитудных составляющих сигнала, родственный нелинейному механизму фотоселекции, ранее обнаруженному в работах [15-16].

12.01.2013

Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект №10-02-96021-р урал а) и Министерством образования и науки России (Госзадание №1.3.06), а также ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2011 годы» (ГК №16.513.11. 3015 – фуллерены, 50% материла статьи и ГК №16.513.11.3042 – тубулены, термодиффузионные процессы, 50% материла статьи)

Список литературы:

^{1.} Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. – 672 с.

^{2.} Сафронов А.П., Терзиян Т.В., Калинина Е.Г., Галяутдинова А.С., Пузырев И.С., Ятлук Ю.Г. Адсорбция и адгезия полимеров к поверхности наночастиц YSZ в жидкой среде и композитной пленке // Российские нанотехнологии. 2007. -№9-10. -C. 81-89.

^{3.} Закабунин А.И., Пугачев В.Г., Зиновьев В.В., Овечкина Л.Г., Зайцев Б.Н., Евдокимов А.А., Малыгин Э.Г. Взаимодействие нанотрубок титаната натрия с биомолекулами // Российские нанотехнологии. 2008. -№9-10. -С. 153-156.

^{4.} Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю. Влияние структуры полимерной цепи в кислородсодержащих нанополостях пористых сред на кинетику аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей // Матер. международ. конфер. Фотоника молекулярных наноструктур. Оренбург. ОГУ. 2009. – С. 26-28.

^{5.} Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю. Кинетика бимолекулярных диффузионно-контролируемых фотореакций в приповерхностном слое наночастиц с адсорбированными макроцепями // Матер. международ. конфер. Фотоника молекулярных наноструктур. Оренбург. ОГУ. 2009. – С. 29-31.

^{6.} Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Чмерева Т.М., Игнатьев А.А., Кислов Д.А., Кручинин Н.Ю. Кинетика фотореакций в регулярной пористой наноструктуре с цилиндрическими ячейками, заполненными активаторсодержащими макро-молекулами // Оптика и спектр. 2009. – Т. 107. -№3. –С. 510-516.

^{7.} Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 1967. - 600 с.

^{8.} Кучеренко М.Г., Человечков В.В., Жолудь А.А., Степанов В.Н. Кинетика бимолекулярных фотореакций в разбавленных полимерных растворах // Вестник ОГУ. 2006. -№1. -С. 53-60. 9. Гросберг А.Ю, Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука. 1989. С. 344.

^{10.} Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Размещение звеньев полимерной цепи в поле гладкой твердой поверхности и в нанополостях пористого сорбента // Вестник ОГУ. 2008. – №9. – С. 177-184.

Кинетика диффузионно-контролируемых фотореакций ...

11. Wiegand S. Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. -V.16. -P. R357-R379

12. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А., Русинов А.П. Учет термодиффузии кислорода в кинетике фотореакций с молекулярными центрами в приповерхностном слое // Химическая физика и мезоскопия. 2010. -Том 12. -№2. -С. 232-242.

13. Kucherenko M. G., Rusinov A. P. Signal Dynamics of the Photothermal Response in Three-Level Media // Laser Physics. 2006. -V. 16, -No. 9. -P. 1-6.

Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.10 Физическая кинетика. М.: Физматлит, 2001, С. 536.
 Кучеренко М.Г., Мельник М.П., Кецле Г.А., Летута С.Н. Селективное лазерное усиление флуктуаций скорости реак-

ции А + В - > 0 // Изв. Акад. Наук (Россия). Сер. физическая. 1993. -Т.57. -№12. -С. 175-180. 16. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. – 386 c.

Сведения об авторах:

Кучеренко Михаил Геннадьевич, директор Центра лазерной и информационной биофизики,

заведующий кафедрой радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 16517. тел.: (3532) 560529, 364653, 372457,

e-mail: rphys@mail.osu.ru

Измоденова Светлана Викторовна, младший научный сотрудник Центра лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета

Чмерева Татьяна Михайловна, доцент кафедры радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, доцент

Кручинин Никита Юрьевич, ассистент кафедры радиофизики и электроники

Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, e-mail: kruchinin 56@mail.ru

Подрезова Надежда Сергеевна, выпускница кафедры радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 16508, тел.: (3532) 372457, 364653, e-mail: clibf@mail.osu.ru

UDC 535.37: 539.23

Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Chmereva T.M., Kruchinin N.Yu., Podresova N.S.

Orenburg state university, Centre of Laser and Information Biophysics, Orenburg, e-mail: rphys@mail.osu.ru DIFFUSION CONTROLLED REACTION KINETICS IN NEAR-SURFACE SHELL OF FULLERENE-TUBULENE NANOPARTICLE WITH ADSORBED MACROMOLECULAR CHAIN

A mathematical model of the electronic excitation cross-annihilation kinetics of oxygen molecules and organic dyes, connected with macromolecule linkers adsorbed on a fullerene or carbon nanotube (tubulene) surface in a solution is proposed. The model taken into account a non-homogeneous character of the radial distribution of polymeric chain linkers forming like profile of oxygen singlet excitations generation centers and furthermore diffusion relaxation features of its density in the near-surface zone of the different curvature radius. Expressions are produced for the time - dependent signal of annihilation delayed fluorescence of dye molecules and they are different for the spherical and tubular nanoparticle. The oxygen molecules thermal diffusion which obtained by the formation of a non-homogeneous temperature field in the near-surface layer was taken into account. The estimation of the thermal diffusion effect value is made and its influence on the long-time luminescence kinetics of dye molecules connected with polymeric chains adsorbed on fullerene/tubulene kernels is obtained.

Key words: fullerene, nanotube, diffusion of molecules, singlet oxygen.