

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРОЦЕССОВ В ОБРАЩЁННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ РАДИУСОВ

Климова Т.В.

**Оренбургский государственный университет,
Центр лазерной и информационной биофизики, г. Оренбург**

Интерес к фотопроцессам в мицеллярных системах обусловлен увеличением вероятностей протекания данных процессов за счёт пространственного ограничения реакционной зоны, уменьшения расстояния между молекулами, возникновения локализации с повышенной концентрацией взаимодействующих молекул, а значит увеличением их эффективности.

Теоретический радиус мицелл в мицеллярном растворе составляет порядка 10^{-7} - 10^{-9} м, а обменный перенос энергии электронного возбуждения проходит на расстояниях 1-5 нм. Поэтому можно сделать вывод, что влияние наночастицы на безызлучательный перенос энергии в люминесцентном зонде будет идти эффективнее.

Согласно работам [1-5] предсказана возможность увеличения скорости безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору при размещении их вблизи проводящих тел. В работе [3] экспериментально обнаружено влияние металлической наночастицы серебра на скорость индуктивно-резонансной передачи энергии электронного возбуждения в донор-акцепторных парах органических молекул при размещении компонентов системы в мицеллярном нанореакторе.

В нашей работе мы исследовали влияние гидродинамического радиуса мицеллы на безызлучательный перенос энергии в водных пулах обратного мицеллярного раствора катионного поверхностно-активного вещества цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) вблизи сфероидальной металлической наночастицы серебра (рисунок 1).

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Различные гидродинамические радиусы обратной мицеллы удалось получить, меняя объемную долю воды в растворе [6]. Соотношение ПАВ и со-ПАВ, при котором удается сохранить термодинамическую стабильность микроэмульсии, составляет по 9.42 весовых процента, весовое отношения вода/гексан находится в интервале 0.02 - 40.

Схематическое изображение обратной мицеллы представлено на рисунке 1. Для получения микроэмульсии были использованы следующие вещества: ПАВ - цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ), со-ПАВ - н-бутанол, растворители гексан и вода.

Таблица 1 Состав микроэмульсии с различным весовым отношением

Вещества	$\phi_w = 0.01$	$\phi_w = 0.035$	$\phi_w = 0.1$
ЦТАБ, М (мг)	0,2 (380)	0,2 (380)	0,2 (380)
Гексан, мл	5	5	5
Бутанол, мл	0,47	0,47	0,47
Вода, мл	0,05	0,2	0,6

Обратный мицеллярный раствор был приготовлен путем смешивания ЦТАБ, гексана, бутанола и воды. После встряхивания или непрерывного помешивания получали оптически прозрачную микроэмульсию.

В работе Ю.Ф. Зуева с соавторами использовалось модифицированное соотношение Стокса-Эйнштейна (1), учитывающего прямые столкновения между микрокаплями. [6].

$$D_{\text{ЦТАБ}} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} (1 - 2\phi), \quad (1)$$

где $D_{\text{ЦТАБ}}$ – коэффициент диффузии;

k_B - постоянная Больцмана;

T - абсолютная температура;

η - вязкость растворителя;

r - гидродинамический радиус мицелл;

ϕ - объемная доля микрокапель в системе.

По измеренным в работе коэффициентам диффузии были определены средние гидродинамические радиусы r микрокапель.

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_{\text{ЦТАБ}}} (1 - 2\phi), \quad (2)$$

Объемная доля воды в системе определялась следующим образом:

$$\phi = \frac{V_B}{V_M}, \quad (3)$$

где V_B – объем воды;

V_M – объем мицеллярного раствора.

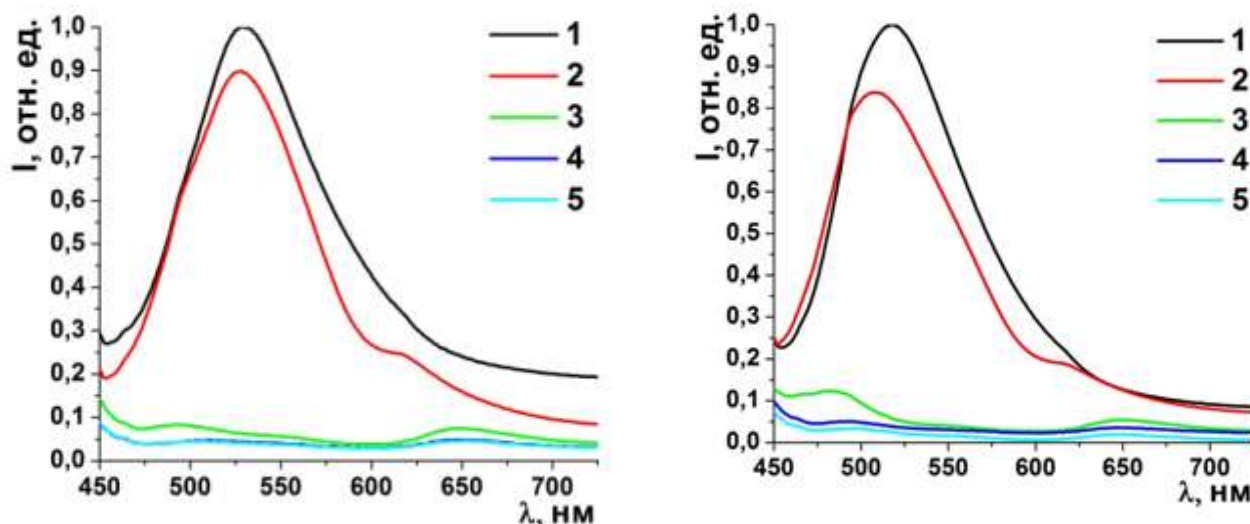
Таким образом, для микроэмульсии вода/масло с объемной долей воды $\phi_w = 0.035$ гидродинамический радиус мицелл, рассчитанный по формуле (2) составляет 6,1 нм, для $\phi_w = 0.1$ размер микрокапель оказался равным 5.3 нм. Для $\phi_w = 0.01$ радиус составляет $r = 4.9$ нм [6]

Для исследования безызлучательного переноса энергии необходимо смешать ЦТАБ, гексан, бутанол и водный раствор красителей (донор + акцептор). В нашей работе использовались следующие пары:

для донор-акцепторной пары акридиновый оранжевый - кристаллический фиолетовый (АО-КФ).

Возможность выбора КФ в качестве акцептора заключается в зарядовом взаимодействии ПАВ-краситель. Кристаллический фиолетовый обладает положительным зарядом и “рыхлой” структурой, что не позволяет ему люминесцировать в водных растворах, исключение составляют, вязкие среды типа глицерина. Тем не менее, находясь в обратных мицеллах из катионного ПАВ, такие молекулы начинают излучать. Это связано с зарядовым взаимодействием катионного ПАВ и красителя. Катионные ПАВ обладают положительным зарядом, в свою очередь краситель КФ также имеет положительный заряд, и, находясь в пуле обратной мицеллы, из-за сил отталкивания, концентрируется в центральной ее части, что уменьшает его подвижность.

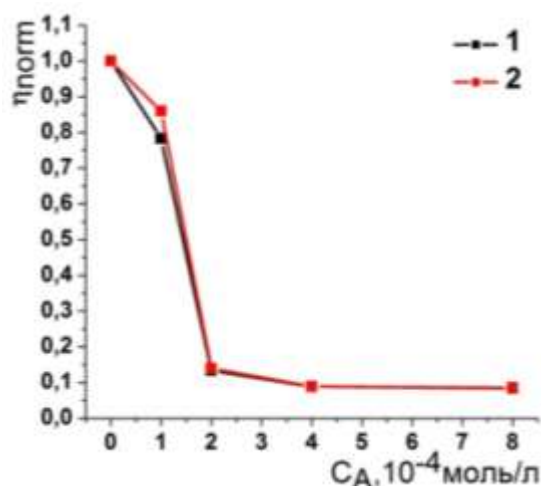
Для пары АО+КФ были получены следующие графики спектров флуоресценции в обратном мицеллярном растворе рисунки 2а,б и график квантового выхода рисунок 3 с радиусом водного пула мицелл 4,9 нм.



а) 1-спектр флуоресценции АО; 2 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=10^{-4}$ моль/л; 3 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 5 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

б) 1-спектр флуоресценции АО; 2 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=10^{-4}$ моль/л; 3 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 5 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

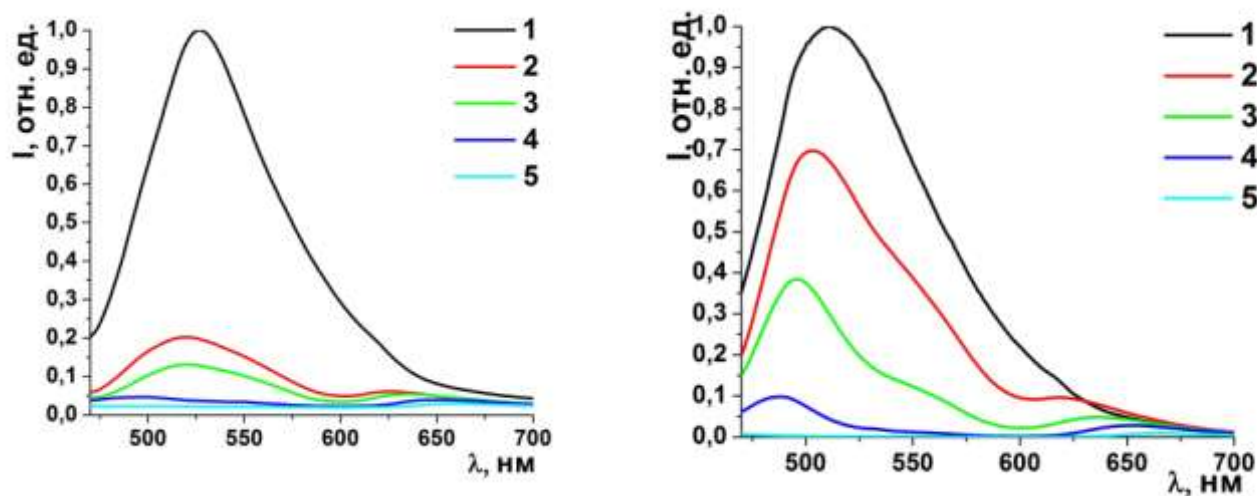
Рисунок 2 - графики спектров флуоресценции донора АО с $C_{AO}=10^{-5}$ моль/л в обратном мицеллярном растворе с радиусом водного пула мицелл 4,9 нм с разной концентрацией акцептора КФ а) в отсутствии НЧ Ag б) в присутствии НЧ Ag



1-без НЧ Ag; 2 – в присутствии НЧ Ag

Рисунок 3 – Относительный квантовый выход молекулы донора (АО) в обратном мицеллярном растворе с гидродинамическим радиусом водного пула мицеллы 4,9 нм

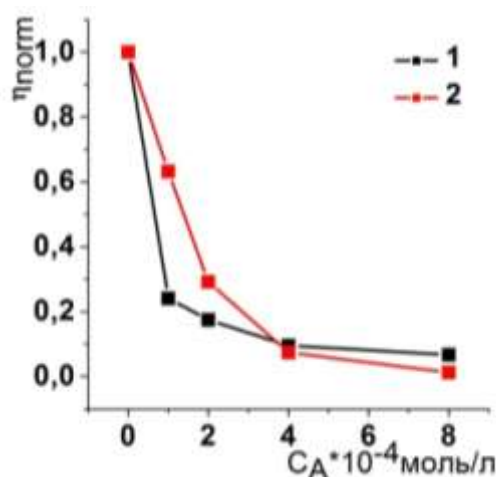
Были получены следующие графики спектров флуоресценции АО+КФ в обратном мицеллярном растворе рисунки 4 а, б и график квантового выхода рисунок 5 с радиусом водного пула мицелл 5,3 нм.



а) 1-спектр флуоресценции АО; 2 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=10^{-4}$ моль/л; 3 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 5 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

б) 1-спектр флуоресценции АО; 2 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=10^{-4}$ моль/л; 3 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 5 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{KF}=8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

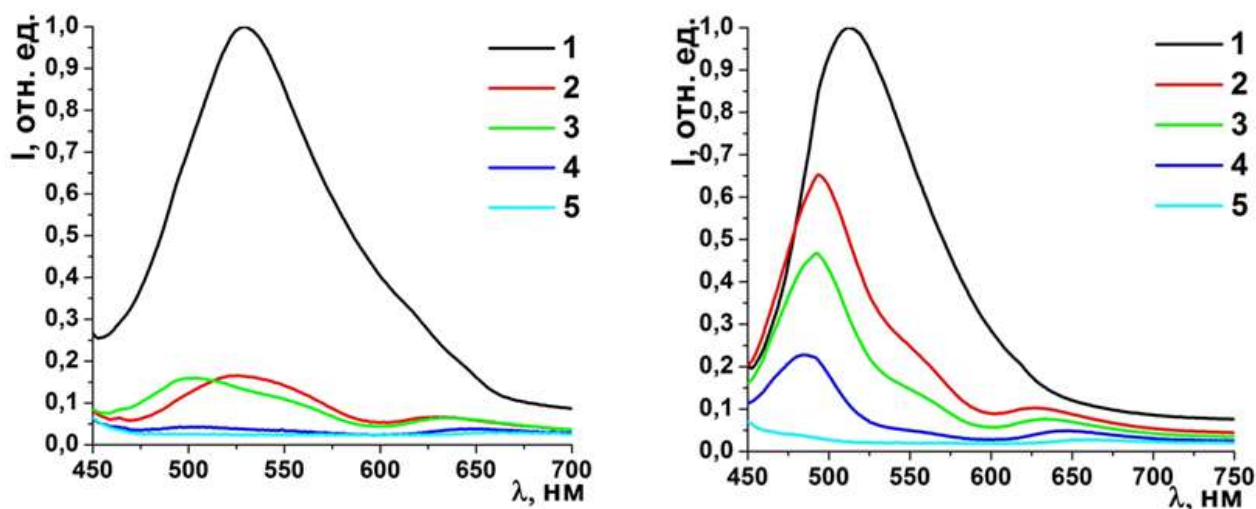
Рисунок 4 - графики спектров флуоресценции донора АО с $C_{AO}=10^{-5}$ моль/л в обратном мицеллярном растворе с радиусом водного пула мицелл 5,3 нм с разной концентрацией акцептора КФ а) в отсутствии НЧ Ag б) в присутствии НЧ Ag



1-без НЧ Ag; 2 – в присутствии НЧ Ag

Рисунок 5 – Относительный квантовый выход молекулы донора (АО) в обратном мицеллярном растворе с гидродинамическим радиусом водного пула мицеллы 5,3 нм

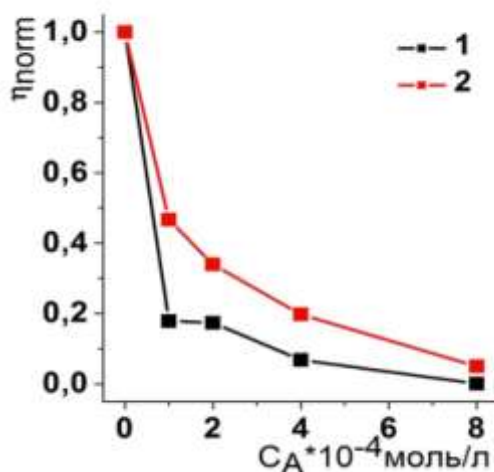
Были получены следующие графики спектров флуоресценции АО+КФ в обратном мицеллярном растворе рисунки 6 а,б и график квантового выхода рисунок 7 с радиусом водного пула мицелл 6,1 нм.



а) 1-спектр флуоресценции АО; 2 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{\text{КФ}}=10^{-4}$ моль/л; 3 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{\text{КФ}}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{\text{КФ}}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 5 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{\text{КФ}}=8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

б) 1-спектр флуоресценции АО; 2 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{\text{КФ}}=10^{-4}$ моль/л; 3 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{\text{КФ}}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{\text{КФ}}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 5 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{\text{КФ}}=8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Рисунок 6 - графики спектров флуоресценции донора АО с $C_{\text{АО}}=10^{-5}$ моль/л в обратном мицеллярном растворе с радиусом водного пула мицелл 6,1 нм с разной концентрацией акцептора КФ а) в отсутствии НЧ Ag б) в присутствии НЧ Ag



1 - без НЧ Ag; 2 – в присутствии НЧ Ag

Рисунок 7 – Относительный квантовый выход молекулы донора (АО) в обратном мицеллярном растворе с гидродинамическим радиусом водного пула мицеллы 6,1 нм

В спектрах флуоресценции АО(Д)+КФ(А) наблюдалось монотонное тушение донора по мере увеличения концентрации акцептора, что дает возможность сделать вывод о наличии безызлучательного переноса энергии между донором и акцептором.

Анализируя полученные графики относительных квантовых выходов донора энергии АО для гидродинамических радиусов 4,9 нм, 5,3 нм, 6,1 нм представленных на рисунках 3, 5, 7 водного пула обратной мицеллы, можно сделать вывод, что скорость БПЭ в водном пуле обратного мицеллярного раствора катионного ПАВ ЦТАБ, в присутствии НЧ Ag уменьшается, причем, чем больше радиус водного пула обратной мицеллы, тем эффективнее замедление скорости БПЭ.

Вероятно, замедление БПЭ в присутствии наночастицы серебра связано с углом взаимодействия молекул красителей и наночастицы серебра.

Список литературы

1. Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М.//*Российские нанотехнологии*. 2012, Т.7.№1-2. С.71.
2. A.O. Govorov, J. Lee, N.A. Kotov // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76., – P. 125308.
3. Измоденова, С. В. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения в обратных мицеллах с инкапсулированными металлическими наночастицами / С.В. Измоденова, Д.А. Кислов, М.Г. Кучеренко // *Коллоидный журнал*. – 2014. - Т. 76. - №6. - С. 1-11.
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 (123). - С. 128-135.

5. Чмерева, Т. М. Влияние металлических наночастиц на перенос энергии между молекулами красителей / Т.М.Чмерева // Сборник материалов конференции. - Секция 26 Проблемы фундаментальной и прикладной физики. – Оренбург, ОГУ. - 2009. – С. 2341 – 2349.

6. Зуев, Ю.Ф. Инверсия фаз в микроэмульсии, на основе катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида/Ю.Ф., Зуев, А.Б., Миргородская, Б.З., Идиятуллин, Р. Н., Хамидуллин // Структура и динамика молекулярных систем. - 2002. - Т. 1. - С. 193-196.

