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 фотопроцессам К 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] экспериментального обнаружено влияние металлической наночастицы серебра на скорость индуктивнорезонансной передачи энергии электронного возбуждения в доноракцепторных 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].

$$D_{IITAB} = \frac{k_B T}{6\pi m} (1 - 2\varphi), \tag{1}$$

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

k_в - постоянная Больцмана;

Т - абсолютная температура;

η - вязкость растворителя;

r - гидродинамический радиус мицелл;

ф - объемная доля микрокапель в системе.

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

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_{LITAB}} (1 - 2\varphi), \tag{2}$$

Объёмная доля воды в системе определялась следующим образом:

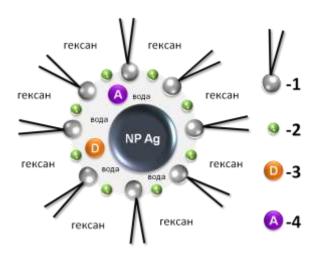
$$\varphi = \frac{V_B}{V_M} \,, \tag{3}$$

где V_B – объём воды;

 V_{M} – объём мицеллярного раствора.

Таким образом, для микроимульсии вода/масло с объёмной долей воды ϕ_W =0.035 гидродинамический радиус мицелл, посчитанный по формуле (2) составляет 6,1 нм, для ϕ_W =0.1 размер микрокапель оказался равным 5.3 нм. Для ϕ_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:



1 - молекула ПАВ; 2-молекулако-ПАВ; 3- молекула донора; 4-молекула акцептора.

Рисунок 1- Схематическое изображение мицеллярной системы

- нильский синий в качестве донора (Д) и метиленовый голубой в качестве акцептора энергии (А);
- акридиновый оранжевый в качестве донора (Д) и кристаллический фиолетовый в качестве акцептора энергии (А).

Концентрация красителей, заключенных в пуле обратной мицеллы рассчитывалась на весь объем, по следующей формуле:

$$m=MC_0V_0V/V_{\text{пула}}$$
, (4)

где M — молярная масса красителя; C_0 — концентрация красителя в микроэмульсии; V_0 — объем всего раствора (вода+масло+ со-ПАВ); V — объем воды, используемой для получения раствора Д+А; $V_{\text{пула}}$ — объем водного пула обратной мицеллы.

При смешивании двух красителей массы каждого увеличивали в два раза, воизбежании уменьшения концентрации смеси.

Для синтеза наночастиц меди необходимо приготовить 2 мицеллярных расствора. В первом мицеллярном растворе использовался водный раствор соли серебра с $C_{\rm AgNO3}$ =0,05 моль/л. Во втором мицеллярном растворе водный раствор восстановителя с концентрацией $C_{\rm NaBH4}$ =0,1 моль/л. Затем к мицеллярному раствору с водным раствором $AgNO_3$ медленно добавляли мицеллярный раствор с водным раствором $NaBH_4$, при непрерывном перемешивании.

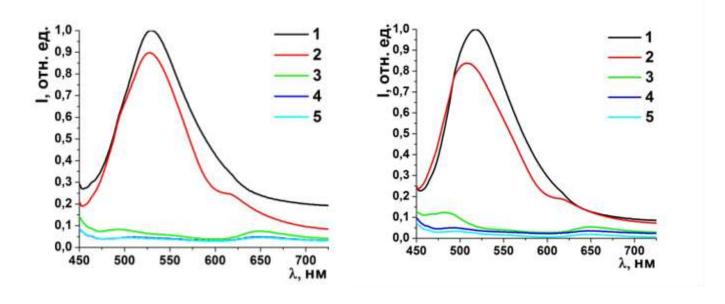
Для исследования безызлучательного переноса энергии в присутствии наночастицы серебра необходимо по методике, описанной выше, получить микроэмульсию. Затем добавить необходимый объем мицеллярного раствора с наночастицами серебра в мицеллярный раствор донорно-акцепторной пары, с определенной концентрацией красителей.

Возбуждение бимолекулярного зонда в мицеллярном растворе ПАВ в присутствии наночастицы серебра и без неё осуществлялось с помощью полупроводникового лазерного модуля с длиной волны возбуждения 405 нм

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.

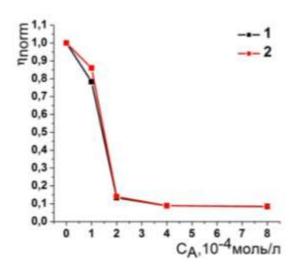
Для пары АО+КФ были получены следующие графики спектров флуоресценции в обратном мицеллярном растворе рисунки 2а,б и график квантового выхода рисунок 3 с радиусом водного пула мицелл 4,9 нм.



а) 1-спектр флуоресценции AO; 2 - спектр флуоресценции AO в присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=10^{-4}$ моль/л; 3 - спектр флуоресценции AO в присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=2\cdot10^{-4}$ моль/л; 4 - спектр флуоресценции AO в присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=4\cdot10^{-4}$ моль/л; 5 - спектр флуоресценции AO в присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=8\cdot10^{-4}$ моль/л

б) 1-спектр флуоресценции АО; 2 - спектр флуоресценции AO присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=10^{-4}$ моль/л; 3 - спектр флуоресценции присутствии AO акцептора КФ с $C_{K\Phi}$ =2·10⁻⁴ моль/л; 4 - спектр флуоресценции AO присутствии В акцептора КФ с $C_{K\Phi}$ =4·10⁻⁴ моль/л; 5 - спектр флуоресценции AO присутствии В акцептора КФ с $C_{K\Phi}$ =8·10⁻⁴ моль/л

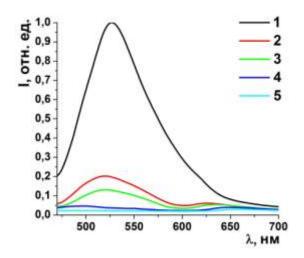
Рисунок 2 - графики спектров флуоресценции донора AO с $C_{AO}=10^{-5}$ моль/л в обратном мицеллярном растворе с радиусом водного пула мицелл 4,9 нм с разной концентрацией акцептора $K\Phi$ а) в отсутствии H4 Ag б) в присутствии H4 Ag

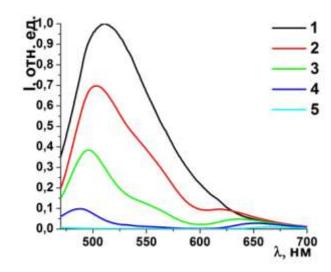


1-без НЧ Ag; 2 – в присутствии НЧ Ag

Рисунок 3 — Относительный квантовый выход молекулы донора (AO) 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.

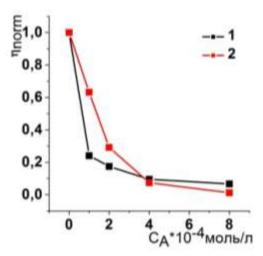




а) 1-спектр флуоресценции АО; 2 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=10^{-4}$ моль/л; 3 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=2\cdot10^{-4}$ моль/л; 4 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=4\cdot10^{-4}$ моль/л; 5 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=8\cdot10^{-4}$ моль/л

б) 1-спектр флуоресценции АО; 2 - спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора $C_{K\Phi} = 10^{-4}$ моль/л; ΚФ флуоресценции АО в присутствии акцептора $C_{K\Phi} = 2 \cdot 10^{-4}$ КФ с моль/л; 4 флуоресценции АО в присутствии акцептора $C_{K\Phi} = 4.10^{-4}$ КФ с моль/л; 5 спектр флуоресценции АО в присутствии акцептора $K\Phi \ c \ C_{K\Phi} = 8 \cdot 10^{-4} \ \text{моль/л}$

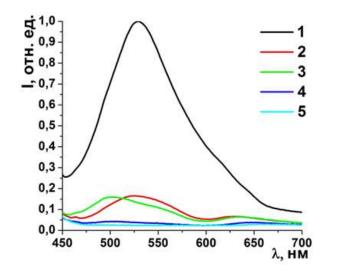
Рисунок 4 - графики спектров флуоресценции донора AO с $C_{AO}=10^{-5}$ моль/л в обратном мицеллярном растворе с радиусом водного пула мицелл 5,3 нм с разной концентрацией акцептора КФ а) в отсутствии HЧ Ag б) в присутствии HЧ Ag

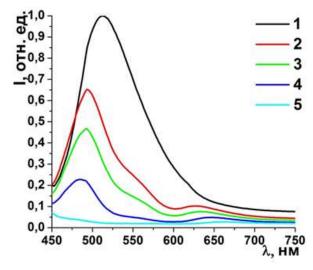


1-без НЧ Ag; 2 – в присутствии НЧ Ag

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

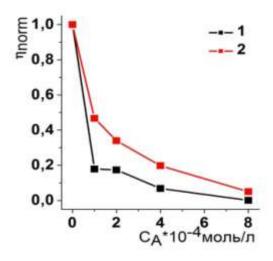
Были получены следующие графики спектров флуоресценции АО+КФ в обратном мицеллярном растворе рисунки 6 а,б и график квантового выхода рисунок 7 с радиусом водного пула мицелл 6,1 нм.





- а) 1-спектр флуоресценции AO; 2 спектр флуоресценции AO в присутствии акцептора $K\Phi$ с $C_{K\Phi}=10^{-4}$ моль/л; 3 спектр флуоресценции AO в присутствии акцептора $K\Phi$ с $C_{K\Phi}=2\cdot10^{-4}$ моль/л; 4 спектр флуоресценции AO в присутствии акцептора $K\Phi$ с $C_{K\Phi}=4\cdot10^{-4}$ моль/л; 5 спектр флуоресценции AO в присутствии акцептора $K\Phi$ с $C_{K\Phi}=8\cdot10^{-4}$ моль/л
- б) 1-спектр флуоресценции AO; 2 спектр флуоресценции AO в присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=10^{-4}$ моль/л; 3 спектр флуоресценции AO в присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=2\cdot10^{-4}$ моль/л; 4 спектр флуоресценции AO в присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=4\cdot10^{-4}$ моль/л; 5 спектр флуоресценции AO в присутствии акцептора КФ с $C_{K\Phi}=8\cdot10^{-4}$ моль/л

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



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

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

В спектрах флуоресценции $AO(Д)+K\Phi(A)$ 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 Ад уменьшается, причем, чем больше радиус водного пула обратной мицеллы, тем эффективнее замедление скорости БПЭ.

Вероятно, замедление БПЭ в присутствии наночастицы серебра связанно 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. N26. 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 цетилриметиламмоний бромида/Ю.Ф., Зуев, А.Б., Миргородская, Б.З., Идиятуллин,Р. Н.,Хамидуллин //Структура и динамика молекулярных систем.-2002. Т. 1. С. 193-196.