

PACS numbers: 78.55.Mb, 78.67.Rb, 78.67.Ve, 82.50.Hp, 82.70.Uv, 87.14.Pq, 87.64.K-

## Влияние наночастиц золота в матрице SiO<sub>2</sub> на спектральные свойства и фотохимию адсорбированных молекул родамина 6Ж и провитамина D

Ю. П. Муха, А. М. Еременко, Н. П. Смирнова, А. О. Дорошенко\*,  
И. П. Теренецкая\*\*, Т. Н. Орлова\*\*

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Киев, Украина*

*\*Харьковский национальный университет им В. Н. Каразина,  
пл. Свободы, 4,  
61077 Харьков, Украина*

*\*\*Институт физики НАН Украины,  
просп. Науки, 46,  
03028 Киев, Украина*

Исследовано влияние небольших концентраций наночастиц золота (AuNPs) в композите Au–SiO<sub>2</sub> (0,02% вес.) на спектры поглощения и люминесценции адсорбированного красителя родамина 6Ж (R6G), а также на фотохимическое поведение биологически активной молекулы — провитамина D. В коллоидных растворах AuNPs спектральное поведение молекул красителя R6G определяется его взаимодействием с молекулами стабилизатора из оболочки частицы. Спектры красителя в основном и возбуждённом состоянии мало чувствительны к защищённому слою стабилизатора частице золота. В гетерогенной системе Au–SiO<sub>2</sub> в вакуумных условиях фотолюминесценция R6G эффективно тушится наночастицами золота. При впуске воздуха адмолекулы воды образуют прослойку между наночастицами (НЧ) и красителем, оптимальную для осуществления резонансного переноса энергии от R6G к НЧ Au и усиления флюоресценции с эффективностью 50–100% в диапазоне мольных соотношений R6G к Au 0,2–0,25. Кинетика затухания R6G подчиняется биэкспоненциальному уравнению и сильно зависит от соотношения компонентов. Суспензия Au–SiO<sub>2</sub> в растворе 7-дегидрохолестерина (7-ДГХ, провитамин D<sub>3</sub>) в этиловом спирте не оказывает существенного влияния на его фотопревращения по сравнению с ранее изученной кинетикой фотореакции 7-ДГХ в присутствии SiO<sub>2</sub>. Добавление частиц Au–SiO<sub>2</sub> в нематический жидкий кристалл (НЖК) с примесью 7-ДГХ также не оказало заметного влияния на кинетику фотореакции. Присутствие Au–SiO<sub>2</sub> в высокой концентрации в холестерическом жидком кристалле (ХЖК) с примесью 7-ДГХ привело к смеще-

нию полосы селективного отражения ХЖК, по-видимому, вследствие разупорядочения его структуры. При создании гетерогенных композитов на основе НЧ металла в матрице  $\text{SiO}_2$  с адсорбированными органическими соединениями и биомолекулами необходимо учитывать возможность образования нескольких адсорбционных состояний молекул на поверхности кремнезёма.

Досліджено вплив невеликих концентрацій наночастинок золота в композиті  $\text{Au-SiO}_2$  (0,02% Au мас.) на спектри вбирання та люмінесценції адсорбованого барвника родаміну 6Ж (R6G), а також на фотохімічну поведінку біологічно активної молекули — провітаміну  $D_3$ . В колюїдних розчинах наночастинок (НЧ) Au спектральна поведінка молекул барвника R6G визначається його взаємодією з молекулами стабілізатора, які оточують наночастинок золота. Спектри барвника в основному і збудженому стані мало чутливі до захищеної шаром стабілізатора частинки золота. В гетерогенній системі  $\text{Au-SiO}_2$  у вакуумних умовах фотолюмінесценція R6G ефективно гаситься НЧ золота. При впусканні повітря адмолекулі води утворюють прошарок між наночастинками та барвником, оптимальний для того, щоб відбулося резонансне перенесення енергії від R6G до НЧ Au та посилення флюоресценції з ефективністю 50–100% у діпазоні мольних співвідношень R6G до Au 0,2–0,25. Кінетика згасання R6G підпорядковується біекспоненційному рівнянню та сильно залежить від співвідношення компонентів. Суспензія  $\text{Au-SiO}_2$  в розчині 7-дегідрохолестерину (7-ДГХ, провітамін  $D_3$ ) в етиловому спирті не впливає істотно на його фотоперетворення порівняно з раніше вивченою кінетикою фотореакції 7-ДГХ в присутності  $\text{SiO}_2$ . Додавання частинок  $\text{Au-SiO}_2$  в нематичний рідкий кристал з домішкою 7-ДГХ також не виявило значного впливу на кінетику фотореакції. Присутність  $\text{Au-SiO}_2$  у високій концентрації в холестеричному рідкому кристалі з домішкою 7-ДГХ призвело до зміщення смуги селективного відбиття кристалу, певно, внаслідок розупорядкування його структури. При створенні гетерогенних композитів на основі НЧ металу в матриці  $\text{SiO}_2$  з адсорбованими органічними сполуками та біомолекулами необхідно враховувати можливість утворення декількох адсорбційних станів молекул на поверхні кремнезему.

Influence of low concentrations of gold nanoparticles (AuNPs) in the  $\text{Au-SiO}_2$  composite (0.02 wt.% Au) on the absorption and luminescence spectra of the adsorbed dye Rhodamine 6G (R6G) as well as on the photochemical behaviour of biologically active molecule of provitamin  $D_3$  is investigated. In colloidal AuNPs solutions, spectral behaviour of R6G molecules is determined by its interaction with stabilizer localized within the shell of the particle. The R6G spectra in the ground and excited states are not very sensitive to the gold particle protected by the layer of stabilizer. When heterogeneous R6G/Au/SiO<sub>2</sub> system is in vacuum, the R6G photoluminescence is effectively quenched by gold nanoparticles. When air is added, adsorbed water molecules form a layer between the nanoparticles and dye, and resonance energy transfer from R6G to AuNPs accompanied with fluorescence enhancing occurs. The R6G kinetics decay obeys the biexponential equation and strongly depends on the ratio of the components. Au-SiO<sub>2</sub> suspension in the solution of 7-dehydrocholesterol (7-DHC—provitamin  $D_3$ ) in ethanol has no significant effect on its photo-

transformations compared to previously studied kinetics of the photoreaction of 7-DHC in the presence of SiO<sub>2</sub>. The addition of Au–SiO<sub>2</sub> particles into a nematic liquid crystal (NLC) doped with 7-DHC also does not have a noticeable effect on the kinetics of the photoreaction. The presence of Au–SiO<sub>2</sub> at high concentrations in a cholesteric liquid crystal (CLC) mixed with 7-DHC results in a shift of selective reflection band of CLC, apparently due to the disordering of its structure. When heterogeneous composites based on metal nanoparticles in the SiO<sub>2</sub> matrix with adsorbed organic compounds and biomolecules are fabricated, it is necessary to consider the possibility of formation of several adsorption states of molecules on the surface of silica.

**Ключевые слова:** наночастицы золота, кремнезём, родамин 6Ж, усиление, тушение люминесценции, провитамин D<sub>3</sub>.

*(Получено 12 ноября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы благородных металлов привлекают большое внимание в связи с их уникальными свойствами и множеством областей применения, в частности, в химическом анализе, в медицинской диагностике и лечении, в качестве сенсоров, бактерицидных материалов, для усиленного поверхностью рамановского рассеяния (SERS), усиления флюоресценции органических красителей и др. [1–5]. Химически связанные через амино-, тиольные-, изоцианатные группы фотоактивные молекулы стабилизируют наночастицы золота и модифицируют их поверхность. Связывание красителей с НЧ металлов усиливает их фотохимическую активность и делает возможным создание гибридных органо-неорганических ансамблей для утилизации света и для задач оптоэлектроники [6]. Функционализированные красителем родамин 6Ж наночастицы золота применяют в качестве высокочувствительного и селективного флюоресцентного сенсора на ионы ртути в водных растворах [7].

Исследование связи между молекулярным резонансом красителя и поверхностным плазмонным резонансом (ППР) НЧ металла помогает понять эффекты усиления и тушения люминесценции, или усиленного рамановского рассеяния молекулы, находящейся в непосредственной близости от НЧ металла [8–16]. Авторы [8] обнаружили возрастание сигналов SERS для R6G на НЧ серебра в 10<sup>2</sup> раз в присутствии анионов CSN<sup>–</sup> и Cl<sup>–</sup> и их ослабление в присутствии S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2–</sup> и CN<sup>–</sup>, что объясняют адсорбцией тиоцианат- и хлорид-анионов на частице в первом случае и образованием комплексов с ионами серебра во втором. Эффект SERS и тушение возбуждённого состояния молекул красителей на поверхности металла в работах [10–16] связывают с процессом переноса энергии от красителя на металл. В работе [17] теоретически рассматривается химическое усиление сигнала

SERS R6G, адсорбированного на кластерах серебра, вследствие слабого переноса электрона в комплексе R6G–Ag<sub>2</sub> от серебра к красителю, и сильного внутримолекулярного переноса в комплексе.

Электромагнитное поле, генерированное на поверхности НЧ благородных металлов, оказывает влияние на излучательные свойства флюорофоров, находящихся вблизи их поверхности [18]. На расстоянии ~ 5 нм от поверхности НЧ флюоресценция красителей тушится, а на расстоянии ~ 10 нм и более существенно усиливается при отсутствии непосредственного взаимодействия между партнёрами [19]. Поэтому для получения эффекта повышения интенсивности испускания молекулярные флюорофоры иммобилизуют на поверхности НЧ через длинные углеводородные цепочки, обеспечивающие оптимальное расстояние между красителем и НЧ. Повышение интенсивности флюоресценции R6G в 2,8 раза в присутствии коллоидов наноразмерного золота, полученных путём цитратного восстановления, объясняется спариванием молекулярного диполя R6G с усиленным локальным полем НЧ золота [20]. Фактор усиления излучения R6G коррелирует со спектрами локальных полос ППП НЧ золота.

Процесс тушения флюоресценции органических красителей вблизи поверхности НЧ связывают с переносом электрона от возбуждённой молекулы в зону проводимости металла, с участием в процессе тушения фёрстеровского резонансного переноса энергии (FRET). Известно, что AuNPs являются эффективными акцепторами энергии от органических молекул-доноров, в частности от R6G. НЧ имеют большие размеры по сравнению с молекулами красителей, и при взаимодействии единичной молекулы-донора с наночастицей, состоящей из множества атомов, усиливается эффективность FRET. Теоретически установлено и практически подтверждено, что перенос энергии между донором и акцептором пропорционален  $d^{-4}$  ( $d$  — расстояние между ними) [9].

Коллоидный раствор НЧ золота довольно быстро коагулирует с образованием осадка крупных частиц и агрегатов. Для стабилизации НЧ применяются добавки ПАВ, полимеров, коллоиды кремнезёма, а также соединения, образующие химические связи с атомами золота — тиоцианаты, тиолы, тиоэфиры, амины и др. По данным работы [15] хемосорбция красителя на поверхности наночастицы металла препятствует образованию его ассоциатов, что противоречит утверждению [22] об образовании ансамбля Au/R6G на поверхности НЧ коллоидного золота в присутствии тиоцианата как восстановителя. По-видимому, анион SCN<sup>-</sup> химически связывается с поверхностью золота, образуя прочный модифицирующий слой. В этом случае катионы R6G вступают в сильное электростатическое взаимодействие с отрицательно заряженным комплексом Au/SCN, сопровождающееся длинноволновым сдвигом в спектре поглощения. В целом вид спектров поглощения бинарных систем краситель/НЧ объясняют затуханием резонанса наночастиц металла в случае перекрытия их спектров со спектром по-

глощения молекулы. Авторы работы [20] также предполагают образование комплекса металл–флюорофор. В данном случае формируется, по-видимому, тройной комплекс: НЧ золота/анион цитрата/катион R6G, в котором существенная роль принадлежит электростатическому взаимодействию аниона с катионом красителя.

Следует отметить, что вопросам стабилизации НЧ на поверхности оксидов и их влиянию на оптические свойства органических соединений и их биологическую активность уделяется незаслуженно мало внимания. Такие гетерогенные композиты являются основой для создания нового класса полифункциональных наноматериалов. В данной работе методами фотохимического и термического восстановления синтезированы стабильные AuNPs в коллоидном растворе, на их основе получены гетерогенные наноразмерные системы Au–SiO<sub>2</sub> и исследовано влияние небольших концентраций AuNPs (0,02% вес) в композите Au–SiO<sub>2</sub> на спектры люминесценции адсорбированного R6G и на спектральную кинетику биологически важной фотореакции — фотоизомеризации провитамина D<sub>3</sub>. Положение полосы ППП в оптических спектрах полученных в работе коллоидных растворов золота и гетерогенных систем Au–SiO<sub>2</sub>, а также рефлекс в РФА подтверждают формирование НЧ золота с размером 12–20 нм.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

**Синтез наночастиц золота в коллоидном растворе и в дисперсии кремнезёма.** Коллоидные наночастицы золота были получены методом фотовосстановления водно-спиртовых растворов H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O в присутствии синтезированного нами фотокатализатора SiO<sub>2</sub>–бензофенон с использованием анионного, — додецилсульфат натрия (SDS, Aldrich), — или катионного, — цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ, Aldrich), — стабилизаторов, по методике, описанной в [23]. Дисперсные системы Au–SiO<sub>2</sub> получены: 1) адсорбцией предварительно фотохимически синтезированных коллоидов на поверхность высокодисперсного кремнезёма (ВДК) с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г, с последующей сушкой и прокаливанием при 500°C на протяжении 5 часов; 2) сушкой и прокаливанием при 500°C ВДК, пропитанного раствором H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>. Количество золота в кремнезёме составляло 0,02% масс. Краситель R6G количественно вводился в коллоидный раствор НЧ и на поверхность Au–SiO<sub>2</sub> из водных растворов.

Образцы Au–SiO<sub>2</sub> с адсорбированным красителем вакуумировались в плоских стеклянных кюветах в бесшумной вакуумной установке до остаточного вакуума не больше 10<sup>-2</sup> Па. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Lambda UV-Vis (Perkin Elmer). Спектры флюоресценции регистрировали на спектрофлюориметре Hitachi F-4010 с Хе-лампой (длина волны возбуждения 500 нм). Кинетику затухания флюоресценции изучали при

помощи автоматизированной установки на базе КАМАК и стробоскопического осциллографа С 7-17. В качестве возбуждающего использовали излучение азотного лазера ЛГИ-21 (мощность в импульсе не более 3 кВт, длительность импульса 10 нс, диаметр пучка 6 мм, частота следования импульсов 100 Гц).

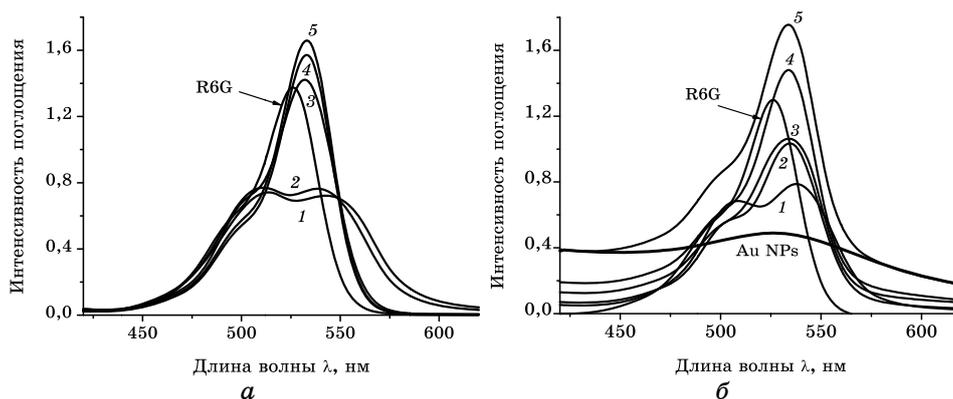
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Особенности взаимодействия R6G с AuNPs в коллоидных растворах золота.** Как упоминалось выше, в отсутствие стабилизатора НЧ золота нестабильны, и быстро агрегируют, поэтому, как правило, в коллоидах НЧ благородных металлов присутствуют стабилизаторы. В гетерогенной системе в случае непосредственного взаимодействия компонентов (НЧ и красителя) с поверхностью твёрдого тела стабилизатор отсутствует. Исследование особенностей спектров флуоресценции R6G в присутствии и отсутствии стабилизатора может дать ответ на вопрос о формировании комплекса непосредственно между наночастицами благородных металлов и красителем.

В коллоидных системах, где в качестве стабилизатора Au использовали катионный ПАВ цетилтриметил аммоний бромид (СТАВ), изменение формы и интенсивности полос в спектрах поглощения R6G в зависимости от концентрации металла не наблюдали. Спектры общей системы аддитивны по отношению к отдельно взятым спектрам коллоидов НЧ и красителя. Катионы красителя не конкурируют с катионами СТАВ, окружающими НЧ золота, по-видимому, расстояние от флюорофора до НЧ не позволяет осуществляться процессам передачи электрона и/или энергии.

Применяемый в данной работе анионный ПАВ SDS в качестве стабилизатора AuNPs золота в растворе не хемосорбируется на поверхности частицы, спектры коллоида в его присутствии не изменяются во времени. При добавлении родамина 6Ж в такой раствор анион SDS образует комплекс с катионом молекулы флюорофора, что сопровождается появлением двух полос в спектрах поглощения R6G с максимумами при 509 и 538 нм, принадлежащих, согласно [24], Н- и J-димерным формам красителя (рис. 1). Локализация димеров возможна вблизи AuNPs [22], однако, исходя из спектров поглощения системы, непосредственного взаимодействия красителя с AuNPs не происходит.

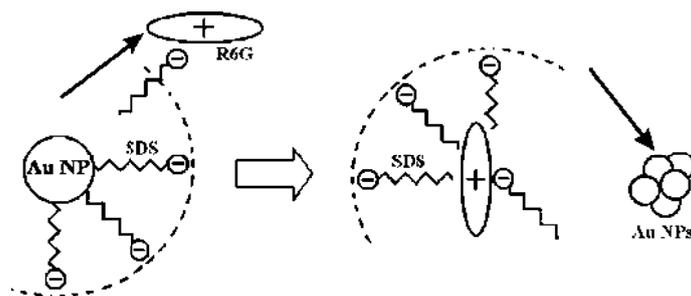
С увеличением концентрации металла и, соответственно, SDS в растворе формируются мицеллы, внутри гидрофобной части которых находится ионная пара краситель/ПАВ, в спектре поглощения системы появляется полоса, характерная для мономерной формы R6G, и возрастает её интенсивность (рис. 1, сп. 3–5). При этом следует учитывать вклад в спектр поглощения полосы ППР золота, практически совпадающей с поглощением мономера R6G. Макси-



**Рис. 1.** Изменения в спектрах поглощения родамина 6Ж в зависимости от мольного соотношения R6G:Au и концентрации анионного ПАВ SDS в системе R6G–SDS (а), R6G–Au NPs/SDS (б): 1) 0,5:1/1,4 мМ; 2) 1:1/2,9 мМ; 3) 2:1/5,7 мМ; 4) 2:1/11,4 мМ; 5) 2:1/22,9 мМ.

мум поглощения смещён на 8 нм в длинноволновую область по отношению к спектру красителя в водном растворе. По-видимому, формирование ионной пары SDS–R6G химически более выгодный процесс, чем взаимодействие красителя с наночастицей золота. При этом НЧ высвобождаются из мицелл и агрегируют с выпадением осадка (рис. 2).

Концентрация ПАВ, необходимая для начала мицеллообразования после добавления красителя в системе с НЧ золота, исходя из оптических спектров, равна 2,9 ммоль/л и составляет величину меньшую, чем ККМ для SDS в водном растворе — 8 мМ (т.н. премицеллярный эффект [25]). Присутствие НЧ понижает ККМ, но замедляет процесс образования мицелл с молекулами красителя. Это можно объяснить конкуренцией НЧ, уже находящихся внутри мицеллы, и молекул красителя, взаимодействующих по электростатическому



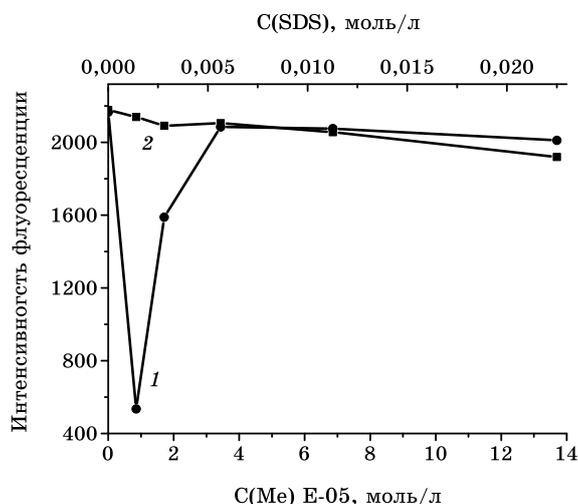
**Рис. 2.** Схема взаимодействия молекул красителя с анионом SDS в коллоиде НЧ золота.

механизму с анионом стабилизатора.

**Флюоресценция R6G/AuNPs в коллоиде.** Зависимость интенсивности флюоресценции систем R6G/Au NPs от концентрации металла и стабилизатора приведена на рис. 3. Существенного изменения интенсивности флюоресценции R6G в растворе от концентрации НЧ, стабилизированных СТАВ, не наблюдается (рис. 3, кр. 2). Это говорит как об отсутствии взаимодействия катионных форм флюорофора и стабилизатора, так и почти полном отсутствии энергетического обмена между НЧ и возбуждённым красителем.

Резкое падение интенсивности флюоресценции R6G при определённом соотношении концентраций металла и SDS в растворе (рис. 3, кр. 1) не связано с взаимодействием между R6G и AuNPs. Как упоминалось выше, в мицелле SDS формируется ионная пара R6G-SDS, флюоресценция которой тушится агрегатами золота, выпадающими в осадок. Образование нефлюоресцирующих димеров красителя Н-типа на поверхности наночастиц золота представляется менее вероятным, т.к. имеет место избыток стабилизатора по сравнению с количеством красителя, достаточный для сольubilизации мономеров R6G. Повторное растворение агрегатов и переход в мицеллы флюоресцентной ионной пары краситель-ПАВ приводит к восстановлению интенсивности.

Таким образом, в коллоидных растворах НЧ золота, стабилизированных соединениями, не образующими химическую связь с атомами золота, спектральное поведение молекул красителя родамина 6Ж определяется его взаимодействием с молекулами стабилизатора.



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности флюоресценции системы R6G/AuNPs от концентрации металла и стабилизатора: 1) стабилизатор наночастиц SDS; 2) СТАВ.

Трудно согласиться с утверждением [22] об образовании комплекса между НЧ коллоидного золота и молекулами R6G, поскольку авторы использовали тиоцианат в качестве восстановителя, и тиоцианатная группа взаимодействует с красителем на поверхности AuNPs. В спектрах поглощения не установлено появление новой полосы, принадлежащей комплексу R6G–AuNPs.

Установлено, что катион красителя электростатически связывает анион SDS, находящийся во внешней оболочке НЧ, что сопровождается высвобождением частиц золота из оболочки стабилизатора, их агрегацией и коагуляцией. В целом, в коллоидном растворе существенных эффектов усиления или тушения флюоресценции, свидетельствующих о процессах переноса электрона/энергии между красителем и наночастицей, а также спектральных признаков формирования кластеров Au/R6G в спектрах поглощения не наблюдается. Молекула красителя в основном и возбуждённом состоянии мало чувствительна к защищённому слою стабилизатора частицы золота. Из приведённых данных нельзя получить чёткое представление о взаимном влиянии НЧ и молекул красителя. В связи с этим мы исследовали спектральное поведение R6G в системе с НЧ золота, незащищёнными слоем стабилизатора, а равномерно закреплёнными на поверхности высокодисперсного кремнезёма (ВДК), при концентрациях красителя, исключая его формирование его ассоциатов на поверхности SiO<sub>2</sub>.

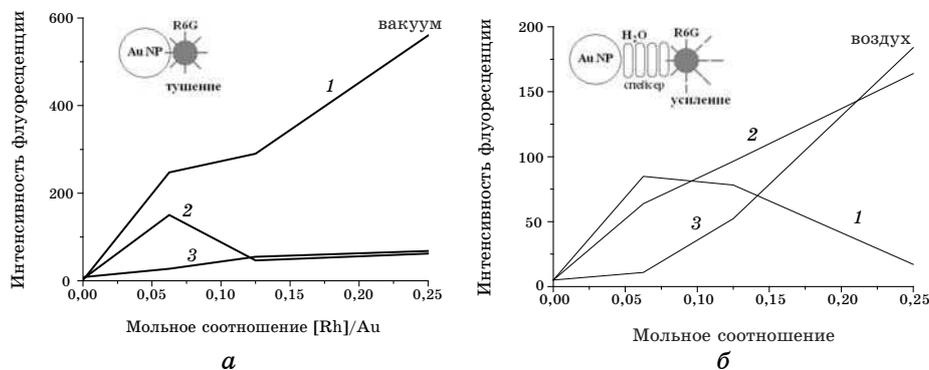
**Особенности взаимодействия R6G в гетерогенной системе Au–SiO<sub>2</sub>.** На поверхности SiO<sub>2</sub> происходит физическая адсорбция красителя по механизму электростатического взаимодействия между катионом красителя и силанольной группой. В гетерогенной системе Au–SiO<sub>2</sub> НЧ золота со средним размером 20 нм равномерно распределены по поверхности порошка кремнезёма, как следует из электронно-микроскопических снимков [26]. Природа связи Au NPs с кремнезёмом не совсем ясна. Предполагают образование ковалентной связи между атомами золота и кремния в матрице SiO<sub>2</sub> [27]. Химическая связь AuNPs с матрицей SiO<sub>2</sub> доказана по параллельному смещению сигналов атомов золота, кремния и кислорода в золь–гель–плёнке Au–SiO<sub>2</sub> в спектрах XPS при наложении потенциала [28]. В процессе получения систем Au–SiO<sub>2</sub> порошковые образцы сушили и прокаливали при 500°C. При этом SDS удаляется в процессе термообработки, поэтому, как упомянуто выше, его влияние на фотонику R6G в гетерогенной системе R6G–Au–SiO<sub>2</sub> исключается, но его присутствие в исходной системе способствует образованию мезопор в кремнезёме после прокаливания.

На поверхности дисперсного Au–SiO<sub>2</sub> можно предположить существование нескольких состояний адсорбированного красителя R6G — мономеры и димеры, связанные с ОН-группами поверхности, «удалёнными» от НЧ золота, и локализованные около НЧ, связанных с матрицей SiO<sub>2</sub>. Молекулы и НЧ, локализованные в порах кремнезёма, находятся в близком контакте и их взаимное влияние максимально.

Максимум полосы поглощения в спектрах диффузного отражения, пересчитанных по уравнению Кубелки–Мунка, для образцов R6G–SiO<sub>2</sub> до концентрации  $2,25 \cdot 10^{-7}$  моль/г находится при 535 нм. Положение полосы ППП наночастиц золота на чистом кремнезёме Au–SiO<sub>2</sub> находится при 526 нм. В спектрах систем R6G–Au–SiO<sub>2</sub> наблюдаем один максимум, смещённый в длинноволновую область до 546 нм, что является свидетельством сильного взаимного влияния НЧ золота и красителя.

**Флюоресценция R6G, адсорбированного на поверхности Au–SiO<sub>2</sub>.** В спектрах флюоресценции с увеличением концентрации R6G на чистом кремнезёме наблюдается bathochромное смещение максимума испускания флюорофора до 10 нм. Взаимодействие между красителем и Si–O–H группами на SiO<sub>2</sub> уменьшает дипольный момент возбуждённой молекулы, и, следовательно, смещение в длинноволновую область свидетельствует о переориентации молекул красителя на жёсткой кремнезёмной стенке [29]. Альтернативное объяснение для такого смещения в спектре — это формирование агрегатов молекулы [30] и эффект внутреннего фильтра [31]. Поскольку количество R6G в исследованных образцах не превышает концентрацию, необходимую для формирования монослоя (по [32]), образование агрегатов не происходит.

На рисунке 4, а приведено сравнение зависимостей интенсивности флюоресценции от соотношения R6G–Au в вакуумированных образцах R6G–Au–SiO<sub>2</sub>, свидетельствующее о процессах тушения в присутствии НЧ золота во всем интервале соотношений НЧ–флюорофор. Эффективность тушения составляет более 50% по па-



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности флюоресценции систем R6G–Au–SiO<sub>2</sub> от соотношения компонентов R6G:Au при стационарном возбуждении (500 нм) в вакууме (а) и лазерном возбуждении (375 нм) на воздухе: 1) контрольный образец; 2) термически полученный Au–SiO<sub>2</sub> из кремнезёма пропитанного H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>; 3) НЧ, полученные фотохимически. Концентрация металла 0,02% масс. Au на SiO<sub>2</sub>.

дению интенсивности. Вероятно, одна из причин состоит в локализации обоих компонентов в порах кремнезёма, их близком расположении и эффективном переносе энергии возбуждения.

Не исключено также близкое взаимное расположение молекул и НЧ на «гладкой» поверхности кремнезёма. Следует особо отметить повышение адсорбируемости красителя на поверхности SiO<sub>2</sub>, содержащей AuNPs, связанное с изменением морфологии и химии поверхности кремнезёма (этот вопрос не рассматривается в данной работе). Анализ результатов позволяет предположить фёрстеровский безызлучательный перенос энергии от возбуждённого донора (R6G) к акцептору (незащищённый слой стабилизатора наночастицам золота, находящимся на достаточно близком расстоянии). В работе [33] рассмотрена аналогичная система, авторы также предполагают, что тушение флюоресценции R6G наночастицами золота на поверхности и в мезопорах дисперсного кремнезёма происходит вследствие переноса энергии от красителя к НЧ золота, находящимся в узких порах. Можно предположить, что присутствие коадсорбата, создающего прослойку между НЧ и молекулой красителя SiO<sub>2</sub>, будет способствовать достижению оптимального расстояния между донором и акцептором энергии и появлению эффекта усиления флюоресценции. Роль такого коадсорбата играют молекулы воды, которые сорбируются на поверхность образцов R6G–Au–SiO<sub>2</sub>, в частности, из воздуха при девакуумировании вследствие высокой гидрофильности кремнезёма.

Кинетика затухания флюоресценции R6G как в отсутствие, так и в присутствии НЧ золота описывается биэкспоненциальной зависимостью. На контрольных образцах SiO<sub>2</sub> при возрастании количества красителя время жизни возбуждённой молекулы родамина 6Ж также растёт (табл.). В целом процессы тушения флюоресценции

**ТАБЛИЦА.** Времена жизни возбуждённой молекулы родамина 6Ж на поверхности Au–SiO<sub>2</sub>.

Состояние возбуждённой молекулы	№	Соотношение R6G: Au		
		1:64	1:16	1:4
Короткоживущее	1	0,56	1,13	1,44
		(–0,850)	(–0,824)	(–0,704)
		0,92	0,99	1,22
	2	(–0,951)	(–0,984)	(–0,705)
		0,78	0,94	0,37
		(–0,957)	(–1,034)	(–0,889)
Долгоживущее	1	4,98	4,93	5,27
		(0,827)	(1,039)	(1,078)
		4,54	4,98	5,10
	2	(1,012)	(1,004)	(1,000)
		4,71	4,63	4,80
		(0,954)	(1,011)	(0,823)

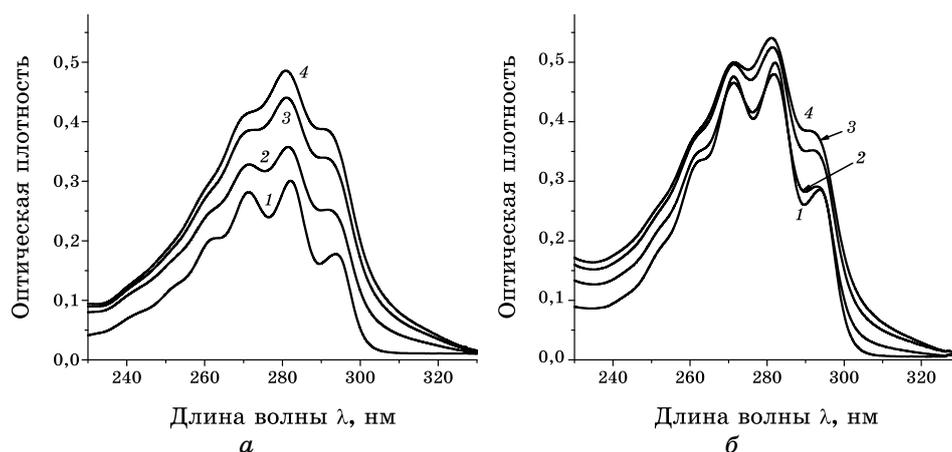
красителя в присутствии наночастиц золота сопровождаются уменьшением времён жизни обоих короткоживущего и долгоживущего состояния молекул. В одном из случаев при очень малой концентрации R6G и значительном избытке металла (64:1) наблюдали незначительное повышение интенсивности свечения. Этот эффект сопровождается возрастанием времени жизни короткоживущего состояния по сравнению с таковым для контрольного образца.

При девакуумировании образцов вода адсорбируется на R6G–Au–SiO<sub>2</sub> и интенсивность спектров флюоресценции R6G растёт с увеличением количества красителя. После достижения максимума излучения на контрольном образце (R6G–SiO<sub>2</sub>), интенсивность падает вследствие процессов самотушения ассоциатами красителя, эффективно формирующимися на поверхности, как было указано ранее. Вода промотирует их образование. В присутствии НЧ золота наблюдается рост интенсивности испускания вплоть до соотношения R6G к Au 0,2–0,25 (рис. 4, б). Интенсивность флюоресценции усиливается на 50–100% по сравнению с таковым на контрольном образце SiO<sub>2</sub>. С учётом равномерного расположения R6G по поверхности при адсорбции в определённом концентрационном диапазоне молекулы красителя и НЧ золота оказываются на расстояниях, оптимальных для процессов усиления флюоресценции. Результаты измерений хорошо воспроизводимы на разных сериях образцов и длинах волн возбуждения красителя, погрешность не превышает 5%.

**Влияние дисперсий Au–SiO<sub>2</sub> на фотоизомеризацию провитамина D<sub>3</sub>.** Как известно, фотохимические превращения являются одним из каналов безызлучательной релаксации возбуждённых молекул, и в связи с этим представляет интерес исследовать влияние наночастиц на кинетику фотоизомеризации провитамина D, являющейся первой ступенью в биологически важном процессе синтеза витамина D и включающей в себя различные типы мономолекулярных фотоизомеризаций [34].

Выполненные ранее исследования фотоизомеризации провитамина D в гетерогенных средах на основе суспензий SiO<sub>2</sub> в неполярном (гексан) и полярном (этанол) растворителях [35] выявили существенные изменения кинетики фотоизомеризации провитамина D в адсорбированном состоянии по сравнению с раствором. Был сделан вывод, что наблюдаемое существенное подавление *цис-транс*-изомеризации происходило за счёт сдвига конформационного равновесия адсорбированного провитамина вследствие ограничения его конформационной подвижности, обусловленного гидрофобными и электростатическими взаимодействиями.

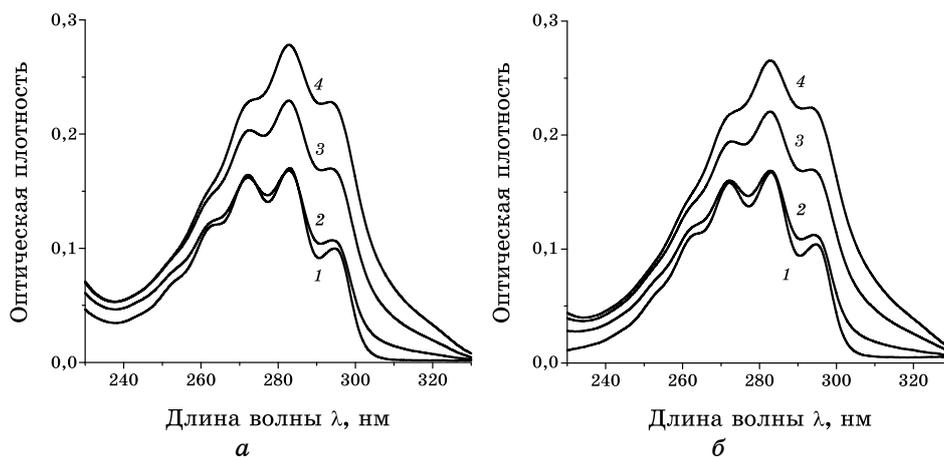
Исследовано влияние наночастиц золота (0,02% вес.) в композите Au–SiO<sub>2</sub> на фотоизомеризацию 7-дегидрохолестерина (7-ДГХ, провитамин D<sub>3</sub>) в этаноле и жидкокристаллических (ЖК) матрицах. Как известно, при УФ облучении 7-ДГХ в этаноле ртутной лампой низкого



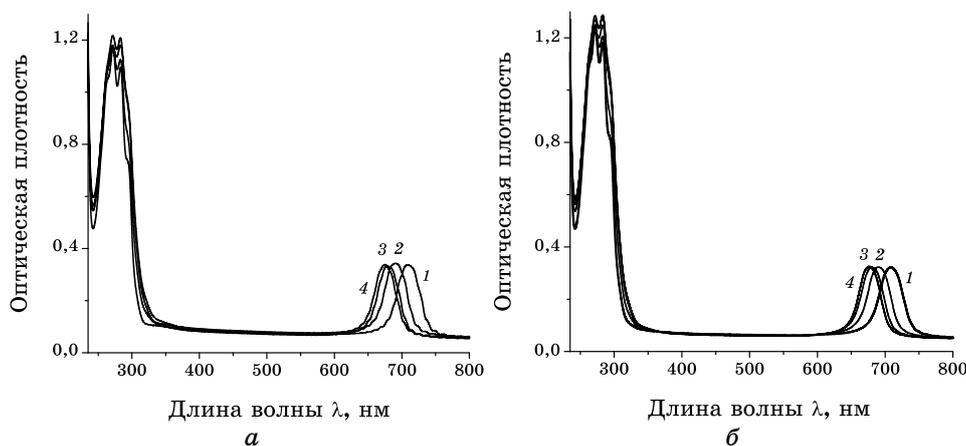
**Рис. 5.** Трансформация УФ-спектра поглощения 7-дегидрохолестерина по мере УФ облучения на длине волны 254 нм в этаноле (а) и с добавлением частиц Au–SiO<sub>2</sub> (б): 1) до облучения; 2) 1 мин; 3) 2 мин; 4) 3 мин.

давления БУВ-30 на длине волны 254 нм накапливается до 70 % тахистерина, что приводит к значительному подъему оптической плотности в УФ-спектре поглощения на начальной стадии облучения до достижения фотостационарного состояния (рис. 5, а). Однако, как было показано ранее [35], добавление силикагеля приводило к заметному снижению прироста оптической плотности, что свидетельствовало об уменьшении эффективности *цис-транс*-изомеризации. Подобный эффект наблюдался нами и при добавлении Au–SiO<sub>2</sub> в этанольный раствор 7-ДГХ ( $C_{7-ДГХ} = 0,016$  вес.%) (рис. 5, б). Кроме того, можно отметить ускорение процесса, что привело как к более быстрому достижению фотостационарного состояния, так и к более быстрому снижению оптической плотности на стадии переоблучения. Дальнейшее облучение видимым светом не привело к иницированию *транс-цис*-изомеризации, как это наблюдалось ранее в присутствии йода [36].

Такое же отсутствие заметного влияния добавления частиц Au–SiO<sub>2</sub> наблюдалось нами при исследовании фотоизомеризации 7-ДГХ в нематическом ЖК. Ранее было обнаружено, что эффективность *цис-транс*-изомеризации в НЖК-матрице значительно повышена по сравнению с этанолом, более того, она существенно возросла с ростом концентрации 7-ДГХ [37] (рис. 6, а). Такое увеличение эффективности *цис-транс*-изомеризации в более вязкой среде необъяснимо в рамках классического представления о её механизме, заключающемся во внутримолекулярном повороте на 180° вокруг двойной связи C<sub>6</sub>=C<sub>7</sub>. Скорее всего, в условиях ограниченного объёма планарно ориентированная структура НЖК более благоприятна для так называемого hula-twist-механизма *цис-транс*-изомеризации [38], заклю-



**Рис. 6.** Трансформация УФ-спектра поглощения 7-ДГХ по мере УФ облучения на длине волны 254 нм в НЖК (*а*) и с добавлением частиц Au-SiO<sub>2</sub> (*б*): 1) до облучения; 2) 30 с; 3) 1 мин 30 с; 4) 5 мин. Толщина ЖК-ячеек ~ 17 мкм.



**Рис. 7.** Трансформация спектра 7-ДГХ по мере УФ-облучения на длине волны 254 нм в холестерической ЖК-матрице (*а*) и с добавлением частиц Au-SiO<sub>2</sub> (*б*): 1) до облучения; 2) 2 мин; 3) 5 мин; 4) 15 мин. Толщина ЖК-ячеек ~ (15–16) мкм.

чающегося в одновременном повороте на 90° соседних C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> и двойной C<sub>6</sub>=C<sub>7</sub> связей и «скользящего» движения двух половин молекулы в плоскости триеновой системы.

Добавление частиц Au-SiO<sub>2</sub> в НЖК-матрицу ЖК-805 с примесью 7-ДГХ (C<sub>7-ДГХ</sub> = 0,3 вес.%) не привело к изменению спектральной кинетики (рис. 6, б), возможно, вследствие несмешивания гидро-

фильного Au–SiO<sub>2</sub> с гидрофобным НЖК, в поляризационном микроскопе заметных изменений текстуры НЖК не наблюдалось.

При добавлении Au–SiO<sub>2</sub> и 2,2 вес.% 7-ДГХ в смешанный холестерический кристалл (MLC-6815 + S-2011 20,5 вес.%), полоса селективного отражения которого находилась в видимой области спектра, наблюдения за трансформацией спектра по мере УФ-облучения выполнялись в УФ и в видимой области (рис. 7).

Как можно видеть из сравнения рис. 7, а, б, добавление частиц Au–SiO<sub>2</sub> в ХЖК-матрицу с примесью 7-ДГХ не привело ни к заметному изменению спектральной кинетики, ни к различному смещению полосы селективного отражения. Причиной низкой чувствительности фотореакции, по нашему мнению, является гидрофильно-гидрофобное отталкивание компонентов в системе Au–SiO<sub>2</sub>–ЖК-матрица. Для получения эффекта влияния AuNPs на поведение 7-ДГХ, по-видимому, следует получить наночастицы, окружённые лигандами ЖК.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В гетерогенной системе Au–SiO<sub>2</sub> обнаружено несколько флюоресцирующих состояний адсорбированного R6G. Флюоресценция красителя эффективно тушится на поверхности кремнезёма в присутствии AuNPs. Впуск воздуха в вакуумированную кювету с образцом R6G–Au–SiO<sub>2</sub> сопровождается усилением интенсивности флюоресценции красителя с эффективностью о 50–100% в узком интервале соотношений Au:R6G на поверхности SiO<sub>2</sub> вследствие резонансного переноса энергии от R6G к НЧ Au при оптимальном расстоянии между донором и акцептором энергии. Кинетика затухания R6G в таких системах подчиняется биекспоненциальному уравнению и сильно зависит от соотношения компонентов. Причиной низкой чувствительности фотопревращения 7-ДГХ в присутствии суспензии Au–SiO<sub>2</sub> в ЖК является гидрофильно-гидрофобное отталкивание компонентов в системе Au–SiO<sub>2</sub>–ЖК-матрица.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, **34**, No. 4: 257 (2001).
2. K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, and N. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 1676 (2008).
3. P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, *Inv. Rev.*, **2**, No. 3: 107 (2007).
4. R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **109**, No. 26: 12663 (2005).
5. X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, *Inv. Rev.*, **2**, No. 5: 681 (2007).
6. P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **106**: 7729 (2002).

7. C. Jinlong, Z. AiFang, C. AiHong, G. Yingchun, H. Chiyang, K. Xiaoming, W. Genhua, and C. Youcun, *Analytica Chimica Acta*, **599**, No. 1: 134 (2007).
8. Y. Maruyama and M. Futamata, *Chem. Phys. Lett.*, **448**, No. 1–3: 93 (2007).
9. M. Singh, T. Jennings, and G. Strause, *J. Phys. Chem. B*, **113**: 552 (2009).
10. K. Ikegami, C. Mingotaud, and M. Lan, *J. Phys. Chem. B*, **103**: 11261 (1999).
11. P. C. Lee and D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, **86**: 3391 (1982).
12. A. Ishida, Y. Sakata, and T. Majima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1**: 57 (1998).
13. K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **103**: 6579 (1999).
14. T. Pagnot, D. Barchiesi, and G. Tribillon, *Appl. Phys. Lett.*, **75**: 4207 (1999).
15. O. V. Makarova, A. E. Ostafin, H. Miyoshi, J. R. Norris, and D. Meisel, *J. Phys. Chem. B*, **103**: 9080 (1999).
16. A. C. Templeton, D. E. Cliffel, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**: 7081 (1999).
17. S. Liu, S. Wan. M. Chen, and M. Sun, *J. Raman Spectroscop.*, **39**: 1170 (2008).
18. J. Lakowicz, C. Geddes, I. Gryczynski, J. Malicka, Z. Gryczynski, K. Aslan, J. Lukomska, E. Matveeva, J. Zhang, R. Badugu, and J. Huang, *J. Fluorescence*, **14**, No. 4: 425 (2004).
19. K. G. Thomas and P. V. Kamat, *Chem. Res.*, **36**, No. 12: 888 (2003).
20. M. Iosin, P. Baldek, and S. Astilean, *Nucl. Instrum. Methods in Physical Research B*, **267**: 403 (2009).
21. Z. Wang, B. Tan, I. Hussain, N. Schaeffer, M. F. Wyatt, M. Brust, and A. I. Cooper, *Langmuir*, **23**: 885 (2007).
22. N. Chandrasekharan, P. Kamat, J. Hu, and G. JonesII, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 1103 (2000).
23. Г. В. Крылова, А. М. Еременко, Н. П. Смирнова, С. Юстис, *Теор. и эксперим. химия*, **41**, № 6: 348 (2005).
24. V. I. Gavrilenko and M. A. Noginov, *J. Chem. Phys.*, **124**: 044301 (2006).
25. J. C. Micheau, G. V. Zakharova, and A. K. Chibisov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**: 2420 (2004).
26. I. Mukha, A. Eremenko, G. Korchak, and A. Mikhienkova, *J. Water Resource and Protection*, **2**: 131 (2010).
27. Q. Sun, Q. Wang, B. K. Rao, P. Jena, *Phys Rev Lett.*, **93**, No. 18: 29 (2004).
28. A. Eremenko, N. Smirnova, H. Yashan, E. Ozkaraoglu, G. Ertas, and S. Suzer, *Хим., физ. и технол. нов.*, **1**, № 1: 94 (2010).
29. D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, **88**, No. 24: 5956 (1984).
30. F. L. Arbeloa and V. M. Martinez, *Chem. Mater.*, **18**, No. 6: 1407 (2006).
31. L. Arbeloa, *J. Photochem.*, **31A**: 97 (1980).
32. T. Kikteva, D. Star, Z. Zhao, T. L. Baisley, and G. W. Leach, *J. Phys. Chem. B*, **103**: 1124 (1999).
33. T. Sen, S. Jana, S. Koner, and A. Patra, *J. Phys. Chem. C*, **114**: 707 (2010).
34. H. J. C. Jacobs and E. Havinga, *Adv. Photochem.*, **11**: 305 (1979).
35. I. P. Terenetskaya, O. G. Perminova, A. M. Eremenko, *J. Mol. Structure*, **219**: 359 (1990).
36. A. Verloop, A. L. Koevoet, R. V. Moorselaar, and E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.*, **78**: 1004 (1959).
37. Т. Н. Орлова, И. П. Теренецкая, *Опт. и спектроскопия*, **100**, № 4: 637 (2006).
38. R. S. H. Liu and G. S. Hammond, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, **97**: 11153 (2000).