

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Флуоресценция молекулярных нанокластеров в поле микроволнового ИК-излученияВ. В. Комаров¹, А. М. Попова^{1,a}, И. О. Стурейко¹, Л. Шмидт², Х. Юнгклас^{2,b}¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*² *Филиппс-университет, химический факультет. Германия, D-06421, Марбург. E-mail: ^a am.popowa@yandex.ru, ^b jungclas.staff@uni-marburg.de*

Статья поступила 13.03.2013, подписана в печать 20.05.2013.

Рассматривается донор-акцепторный нанокластер флуоресцирующий в поле микроволнового ИК-излучения. Предполагается, что нанокластер состоит из двух диполь-дипольно взаимодействующих органических молекул. Показано, что процесс флуоресценции нанокластера происходит при условии, что молекула-донор содержит подструктуру тождественных двухатомных попарно взаимодействующих связей диполей (ИК-антенна). Эта антенна способна накапливать колебательную энергию в виде суммы коллективных колебательных квантов (эксимолей). Молекула-акцептор не имеет постоянного дипольного момента и не возбуждается под действием микроволнового ИК-излучения. Эта молекула поляризуется в поле дипольного момента ИК-антенны донора и может получать энергию, накопленную в ИК-антенне молекулы донора. Если молекула-акцептор имеет электронно возбужденное состояние в длинноволновой видимой области ее спектра поглощения, то после получения от антенны донора энергию равную энергии этого состояния, возможно электронное возбуждение молекулы-акцептора и ее флуоресценция. Как пример рассматривается флуоресценция нанокластера, молекула-донор которого имеет ИК-антенну C_nH_{2n} , молекула-акцептор является ароматической и внешнее ИК-излучение имеет частоту $1.1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, равную частоте эксимоля в ИК-антенне донора.

Ключевые слова: донор-акцепторный нанокластер, ИК-излучение, флуоресценция.

УДК: 539.19+539.2. PACS: 34.10.+x, 36.40.-c.

Введение

Известно, что одним из важнейших свойств органических молекул является их способность к объединению в молекулярные нанокластеры за счет нековалентных, межмолекулярных взаимодействий. Ранее, в молекулярных нанокластерах, состоящих из двух молекул, был обнаружен экспериментально и теоретически проанализирован процесс передачи энергии электронного возбуждения от молекулы донора к молекуле-акцептору. Было показано, что этот процесс, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием между молекулами в нанокластере, происходит с наибольшей вероятностью в случае, если спектр испускания электронного возбуждения донора частично или полностью перекрывается со спектром поглощения акцептора, и если расстояние R между центрами масс донора и акцептора находится в интервале 1–10 нм [1–3]. Первое описание этого межмолекулярного перехода электронной энергии было дано в работе Ферстера [1]. В модели Ферстера предполагалось, что процесс передачи энергии электронного возбуждения низко лежащего уровня молекулы донора к невозбужденной молекуле акцептора не является излучательным и определяется диполь-дипольным взаимодействием.

Вероятность P перехода электронной энергии в единицу времени существенно зависит от расстояния R между центрами масс молекул. Вероятность P транс-

порта энергии в единицу времени в модели Ферстера была определено в виде $P = \tau^{-1} R_0^6 R^{-6}$, где τ — время жизни возбужденного состояния акцептора, R_0 — параметр, зависящий от свойств системы донор-акцептор с учетом перекрывания спектров излучения донора и спектра поглощения акцептора. Другие подходы к описанию донор-акцепторного транспорта электронной энергии в нанокластере, а также обобщение теории Ферстера приведены в работах [2, 3].

Следует отметить результат работы [3], где передача энергии электронного возбуждения в нанокластере между донором и акцептором в результате межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия проводилась на основе квантовой электродинамики. В этой работе предполагалось, что указанный процесс происходит в результате испускания донором и поглощения акцептором промежуточного фотона, характеризующегося волновым вектором $k = \omega c$. В рамках такого подхода было показано, что в предположении $kR \ll 1$, рассматриваемый процесс является безызлучательным, и промежуточный фотон — виртуальным. В указанном приближении вероятность транспорта электронной энергии в нанокластере от донора к акцептору, полученная в [3], оказывается эквивалентной рассчитанной в модели Ферстера.

При $kR \gg 1$ в модели [3] промежуточный фотон следует рассматривать как реальный, а процесс транспорта электронной энергии как излучательный, идущей

с вероятностью, эквивалентной рассчитанной ранее в квантовой теории излучения.

В настоящей работе рассматривается донор-акцепторный механизм передачи колебательной энергии в нанокластере, состоящим из двух не ковалентно дипольно-дипольно взаимодействующих органических молекул. Предполагается, что в нанокластере в поле пикосекундного микроволнового ИК-излучения только молекула-донор, взаимодействуя с внешним излучением, может накапливать определенную величину колебательной энергии E_d , равную энергии E_{el} электронного состояния из длинноволновой области спектра поглощения акцептора. Молекула-акцептор, нечувствительная к указанному внешнему ИК-излучению, может получить энергию от донора за счет вандерваальсова взаимодействия. В случае $E_d = E_{el}$, акцептор переходит в возбужденное электронное состояние. Если релаксация этого состояния акцептора происходит по радиационному каналу, то наблюдается флуоресценция. Следовательно, рассматриваемый процесс можно определить как флуоресценцию донор-акцепторного нанокластера в поле микроволнового ИК-излучения.

1. Электрические и спектральные свойства молекул в рассматриваемом нанокластере

В представленной работе предлагается теоретический метод описания перехода от донора к акцептору колебательной энергии, равной по величине энергии электронного возбужденного состояния акцептора из видимой длинноволновой полосы спектра поглощения. Для анализа вероятности этого процесса, протекающего в нанокластере, находящегося в поле импульсного, микроволнового ИК-излучения, необходимо рассмотреть свойства молекул, являющихся донором и акцептором.

Молекула-донор, аккумулирующая фотоны внешнего ИК-излучения, должна иметь подструктуру (ИК-антенну), состоящую из периодически упорядоченных, тождественных, попарно взаимодействующих двухатомных валентных связей-диполей. Как пример в работе рассматриваются ИК-антенны вида $C_n H_{2n}$. Колебательный спектр такой антенны за счет диполь-дипольного взаимодействия имеет полосы коллективных колебательных состояний, где каждая полоса соответствует колебательному состоянию $E_{0i} = 1, 2, \dots$ изолированно-го диполя антенны.

Коллективное колебательное состояние с наименьшей энергией (эксимоль) является нижней границей этого спектра и определяет энергетические свойства ИК-антенны [4]. Нами были изучены свойства эксимолей в ИК-антенне $C_n H_{2n}$ и получены значения их энергии $E_{ex} = \hbar\omega_{ex} = 0.07$ эВ, частоты $\omega_{ex} = 1.1 \cdot 10^{14}$ с⁻¹, времени жизни $\tau_{ex} = 10^{-11}$ с, энергии перехода эксимоль от диполя к диполю в антенне и времени этого перехода $\tau_{tr} = 5.9 \cdot 10^{-14}$ с [4–7].

Эксимоль в ИК-антенне, содержащей M_R диполей, является делокализованным колебательным состоянием. Вследствие ангармонизма эксимолей, их сосредоточение в одном диполе ИК-антенны невозможно. Поэтому во время импульса ИК-излучения τ_R , эксимолы перемещаются в ИК-антенне от диполя к диполю.

Под действием излучения с частотой, равной частоте эксимоль, и с длительностью импульса $\tau_R \leq \tau_{ex}$ каждый диполь антенны может служить источником возбуждения $N = \tau_R/\tau_{tr}$ эксимолей. Таким образом, в процессе резонансного возбуждения эксимолей в ИК-антенне в течение времени τ_R эффективно участвует $M = M_R N$ диполей.

С наибольшей вероятностью P_M^K в антенне, содержащей M_R диполей, за время τ_R образуется K эксимолей. Для функций K и P_M^K были получены уравнения

$$K = P_{ex} M_R \frac{\tau_R}{\tau_{tr}} = P_{ex} M, \quad (1)$$

$$P_M^K = \frac{1}{\sqrt{2\pi K(1 - P_{ex})}} \quad (2)$$

где P_{ex} — вероятность резонансного возбуждения в единицу времени одного эксимоль под действием излучения с интенсивностью J . В рамках квантовой теории излучений для функции P_{ex} было получено уравнение

$$P_{ex} = \frac{4\pi^2}{\hbar c} e^2 \left(\frac{D_0}{r_0}\right)^2 2M_{01}^2 \frac{J\tau_R}{E_{ex}}. \quad (3)$$

Здесь M_{01} — матричный элемент дипольного перехода, eD_0 — значение дипольного момента μ_0 диполя ИК-антенны, r_0 — равновесная длина диполя ИК-антенны. Отсюда в ИК-антенне за время τ_R может возникнуть колебательная энергия $E(K)$, определяемая уравнением

$$E(K) = E_{ex} K = 8\pi^2 \hbar c E_{ex} \frac{\tau_R^2}{\tau_{tr}} e^2 \left(\frac{D_0}{r_0}\right)^2 M_{01}^2 J M_R. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что энергия $E(K)$ линейно зависит от произведения $J M_R$. Следовательно, в ИК-антеннах, отличающихся только числом диполей M_R , можно получить одинаковую величину энергии $E(K)$, подбирая интенсивность внешнего излучения J . Из-за большой ангармоничности коллективных колебательных состояний энергия K эксимолей не может стать энергией возбуждения одного диполя антенны.

Релаксация эксимолей, возбужденных в ИК-антенне донора, за время $\tau_R \leq \tau_{ex}$, может происходить в результате их перехода за счет диполь-дипольного взаимодействия в молекулу-акцептор. В качестве акцептора предлагается рассматривать ароматические молекулы с небольшим числом бензольных циклов: нафталин, антрацен, пирин. Симметричные, неполярные ароматические молекулы не имеют постоянного дипольного момента, но могут поляризоваться и приобретать наведенный дипольный момент в электрическом поле дипольного момента ИК-антенны молекулы-донора, значение которого $\mu_0 = 0.5 \pm 0.1$ D [8].

2. Определение наведенного момента молекулы-акцептора

Для определения наведенных дипольных моментов ароматических молекул была применена валентно-оптическая схема, в которой каждой валентной связи в молекуле или в группе атомов, например бензольному кольцу, ставится в соответствие эллипсоид поляризуемости. Вдоль его осей определяются коэффициенты поляризации a_1, a_2, a_3 . Для валентной связи и групп молекул с осевой симметрией коэффициент

a_1 характеризует поляризуемость вдоль оси симметрии, а коэффициенты a_2, a_3 характеризуют поляризуемость вдоль осей в плоскости перпендикулярной к оси симметрии. Известные значения поляризационных коэффициентов для отдельных связей в органических молекулах и для бензольного кольца в единицах $a_i = \alpha_i 10^{-24}$ см³, $i = 1, 2, 3$; $a_2 = a_3$, приведены в табл. 1 и 2.

Величины коэффициентов поляризации валентных связей a_i в молекуле C_6H_6 ($a_i = \alpha_i \cdot 10^{-24}$ см³, $i = 1, 2, 3$, $\alpha_2 = \alpha_3$)

Валентная связь	α_1	$\alpha_2 = \alpha_3$
C—H	0.79	0.58
C—C	1.82	0.02
C=C	2.86	1.06
C_6H_6	6.35	12.31

Величины коэффициентов поляризации валентных связей a_i ароматических молекул ($a_i = \alpha_i \cdot 10^{-24}$ см³, $i = 1, 2, 3$, $\alpha_2 = \alpha_3$)

Молекула	α_1	$\alpha_2 = \alpha_3$
Нафталин	8.15	14.0
Антрацен	9.5	15.6
Пирин	9.2	29.4

Наведенный дипольный момент ароматических молекул возникает под действием электрического поля ИК-антенны. Значение и направление дипольного момента антенны совпадает с дипольным моментом связи СН, электрическое поле которого определяется выражением

$$E_0 = 2 \frac{\mu_0}{R^3}, \quad (5)$$

где R — расстояние между ц. м. антенны донора и ц. м. акцептора. Отсюда следует, что направление дипольного момента ароматической молекулы должно совпадать с направлением дипольного момента μ_0 . Обозначим угол θ между направлением дипольного момента μ_0 и направлением главной оси эллипсоида поляризации ароматической молекулы. Тогда в соответствии с методом, предложенным в [8], получим уравнение для определения величины наведенного момента акцептора

$$D_{ind} = 2 \frac{\mu_0}{R^3} [a_1 \cos^2 \theta + a_2 \sin^2 \theta], \quad a_2 = a_3. \quad (6)$$

После усреднения по углу θ в уравнении (6) получим уравнение для определения среднего значения наведенного момента \check{D}_{ind} ароматической молекулы

$$\check{D}_{ind} = 2 \frac{\mu_0}{R^3} \left[\frac{a_1}{2} + 2 \frac{a_2}{3} \right]. \quad (7)$$

Рассчитанные средние значения дипольных моментов как функций R для ароматических молекул бензола C_6H_6 , нафталина $C_{10}H_8$, антрацена $C_{14}H_{10}$ и пирина $C_{16}H_{10}$ представлены на рис. 1.

Заметим, что из уравнения (6) при $\theta = 90^\circ$ и $\theta = 0$ следуют уравнения для наведенных дипольных моментов — максимального $D_{ind}(\max)$ и минимального $D_{ind}(\min)$ соответственно:

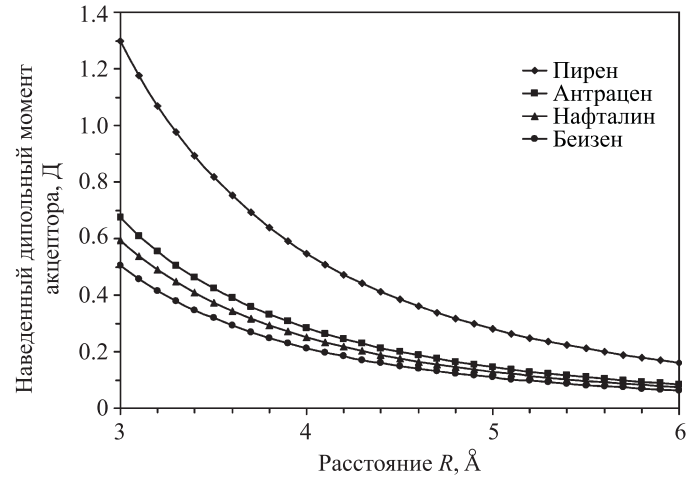


Рис. 1. Дипольные моменты \check{D}_{ind} (в дебаях) для пирена, антрацена, нафталина и бензена в зависимости от расстояния R , возбужденные цепями C_nH_{2n} с $M_R = 10$, рассчитанные по (3) после усреднения по θ

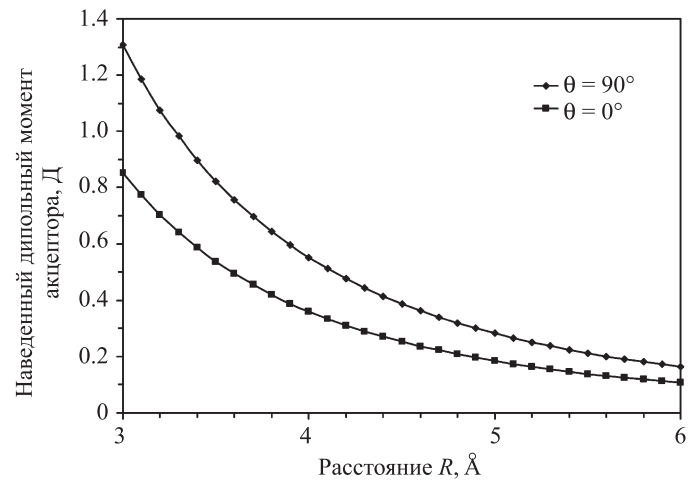


Рис. 2. Дипольные моменты D_{ind} (в дебаях) для пирена, рассчитанные по (3), в зависимости от расстояния R для $\theta = 90^\circ$ и $\theta = 0$, рассчитанные по (2)

$$D_{ind}(\max) = 4\mu_0 \frac{a_2}{3R^3}, \quad a_2 = a_3, \quad (8)$$

$$D_{ind}(\min) = \mu_0 \frac{a_1}{R^3}. \quad (9)$$

Как пример на основе формул (8) были проведены расчеты функций $D_{ind}(\max)$ и $D_{ind}(\min)$ для молекулы пирена. Результаты этого расчета приведены на рис. 2. На рис. 1 и 2 значение $R = 3$ Å соответствует границе ковалентных и нековалентных межмолекулярных взаимодействий в рассматриваемом нанокластере. Такая же зависимость от R была получена в расчетах $D_{ind}(\max)$ и $D_{ind}(\min)$ для молекул нафталина и антрацена. Анализ результатов расчетов на основе рис. 1 и 2 показал, что ароматические молекулы в поле дипольного момента ИК-антенны ориентируются так, что их ось вращения оказывается перпендикулярной к направлению вектора электрического поля ИК-антенны.

3. Электронное возбуждение акцептера

Как было показано выше, в поле импульсного микроволнового ИК-излучения с частотой, равной частоте эксимоль, в ИК-антенне молекулы-донора за время импульса τ_R может накапливаться колебательная энергия $E(K)$. Если энергия $E(K)$ равна энергии электронного возбуждения E_{el} ароматической молекулы-акцептора в состоянии из длинноволновой полосы спектра поглощения, то в результате донор-акцепторного диполь-дипольного взаимодействия может возникнуть его электронное возбуждение релаксирующееся по каналу флуоресценции. Этот донор-акцепторный переход энергии может быть рассмотрен в рамках теории релаксации K эксимолей за время, меньшее времени жизни эксимолей [10]. В результате этого процесса перехода энергии K эксимолей в нанокластере молекула-донор оказывается в основном состоянии, а молекула-акцептор в электронном состоянии с энергией E_{el} . В рамках этой теории в настоящей работе получено аналитическое выражение для вероятности P_{el} электронного возбуждения акцептора в единицу времени

$$P_{el} = \frac{4\pi^2}{\hbar c} K P_M^K P_{ex} \left(e \frac{D_0 \check{D}_{ind}}{r_0 R_A} \right)^2 M_{01}^2 M_{el}^2 R^{-6}. \quad (10)$$

Здесь M_{el} — матричный элемент электронного перехода в молекуле-акцепторе, R_A — радиус π -электрона относительно центра масс акцептора.

Заметим, что рассматриваемый процесс аналогичен многофотонному резонансному электронному возбуждению молекул (см., напр., [11]). В уравнении (10) функция P_M^K и, следовательно, P_{el} зависят от P_{ex} . Как показано выше, P_{ex} зависит от произведения (JM_R) . Следовательно, для возбуждения акцептора с энергией E_{el} необходимо возбуждение в ИК-антенне донора определенного числа K эксимолей, от которого зависит значение произведения (JM_R) .

Очевидно, что для возбуждения одного и того же числа эксимолей в антеннах с разными числами диполей M_R требуется соответствующий подбор интен-

сивности внешнего ИК-излучения, причем чем больше число M_R , тем меньше должна быть величина J . Однако с уменьшением J уменьшается значение P_{ex} и, следовательно, уменьшается вероятность P_{el} . Этот результат продемонстрирован на рис. 3, где представлены рассчитанные функции вероятности электронного возбуждения молекул пирена ($E_{el} = 3.68$ эВ) и нафталина ($E_{el} = 4.43$ эВ) в случае, когда ИК-антенна молекулы-донора содержит следующее число диполей $M = \{10, 20, 30, 40, 50\}$. Из рис. 3 видно, что функция вероятности для электронного возбуждения указанных состояний молекул акцептора максимальна для минимального числа диполей в ИК-антенне донора.

Заключение

В представленной работе проведен анализ процесса флуоресценции, возникающего под действием микроволнового излучения в донор-акцепторном нанокластере, состоящем из двух диполь-дипольно взаимодействующих молекул. Основная особенность рассматриваемого нанокластера состоит в том, что в молекуле-доноре локально в подструктуре тождественных диполей (ИК-антенна) под действием ИК-излучения возбуждается колебательная энергия. Эта энергия является суммой энергий коллективных колебательных состояний (эксимолей). Делокализованные эксимолы перемещаются по ИК-антенне в течение времени импульса ИК-излучения эксимолей меньшего времени жизни эксимоль, определяющего верхнюю границу времени накопления эксимолей и их транспорта от ИК-антенны донора к акцептору. В работе рассматривается ИК-антенна вида $C_n H_{2n}$. Молекула-акцептор в нанокластере не имеет постоянного дипольного момента и не взаимодействует с внешним ИК-излучением. В качестве молекулы-акцептора рассмотрены три ароматические молекулы: нафталин, антрацен и пирин. Эти молекулы имеют электронно-возбужденные состояния из длинноволновой видимой части спектра поглощения, флуоресцирующие при релаксации. Указанные ароматические молекулы не имеют постоянного дипольного

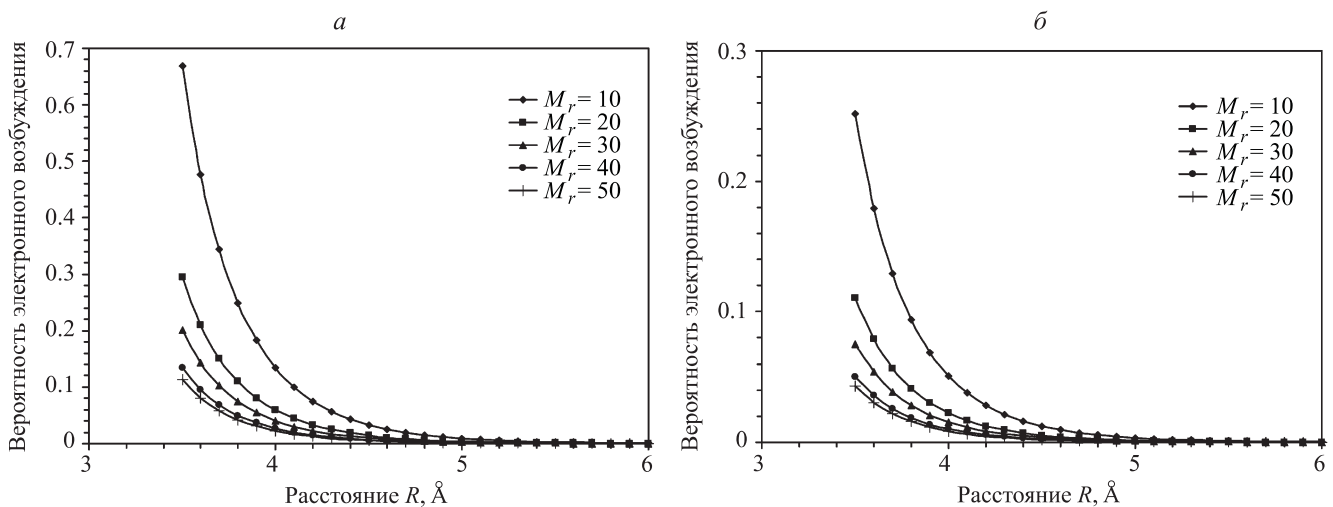


Рис. 3. а — Вероятность электронного возбуждения в зависимости от расстояния R для пирена с донором с цепями $C_n H_{2n}$ с $M_R = \{10, 20, 30, 40, 50\}$, рассчитанные по (2); б — дипольные моменты D_{ind} (в дебаях) для нафталина, рассчитанные по (3), в зависимости от расстояния R для $\theta = 90^\circ$ и $\theta = 0$, рассчитанные по (2)

момента, но могут поляризоваться и получать наведенный дипольный момент в поле дипольного момента ИК-антенны. Поэтому энергия, накопленная в антенне, может перейти в акцептор в результате взаимодействия их дипольных моментов. В работе предлагается модель, в рамках которой получены аналитические выражения для расчета вероятности процесса электронного возбуждения ароматических молекул и их последующей флуоресценции с интенсивностью, достаточной для наблюдения. Полученные результаты имеют прикладное значение, так как такие нанокластеры могут использоваться как пробные флуоресцирующие частицы в различных методах анализа и диагностики в биохимии и медицине.

Список литературы

1. Foerster Th. // Ann. Phys. 1948. **2**. P. 55.

2. Scholes G.D. // Annu. Phys. Chem. 2003. **54**. P. 57.
3. Andrews D.L. // Chem. Phys. 1989. **135**. P. 195.
4. Jungclas H., Schmidt L., Fritsch H.-W., Komarov V.V. // Comput. Mat. Sci. 1994. **2**. P. 427.
5. Jungclas H., Wieghaus A., Schmidt L. et al. // J. Amer. Soc. Mass Spectrom. 1999. **10**. P. 471.
6. Jungclas H., Komarov V.V., Popova A.M. et al. // Z. Phys. Chem. 2007. **221**. P. 1075.
7. Комаров В.В., Попова А.М., Стурейко И.О. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2007. № 6. С. 3.
8. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
9. Stone A.J. The Theory of Intermolecular Forces. Oxford: Clarendon Press, 1996.
10. Jungclas H., Schmidt L., Komarov V.V. et al. // Z. Naturforsch. 2002. **57a**. P. 270.
11. Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М.: Наука, 1983.

Molecular nanocluster fluorescence in microwave IR radiation fields

V. V. Komarov¹, A. M. Popova^{1,a}, I. O. Stureiko¹, L. Schmidt², H. Jungclas^{2,b}

¹ D. V. Skobeltzin Institute of Nuclear Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

² Philipps-University, D-06421 Marburg, Germany.

E-mail: ^a am.popowa@yandex.ru, ^b jungclas.staff@uni-marburg.de.

Donor-accepter nanoclusters fluorescence in a microwave IR radiation fields is considered in assumption, that the nanoclusters consist from two dipole-dipole interacting molecules. The process occurs, if the donor molecule contains a substructures of diatomic identical dipole valence bonds (IR antenna). This antenna can collect vibrational energy, as a sum of collective vibrational quanta (excimols). The acceptor molecules have no permanent dipole momenta and can not be excited by microwave IR radiation. These molecules can be polarized in the field of dipole momenta of donor molecule antenna. If the acceptor molecule obtains an electronic excitation state in a long wave visible spectrum domain of it consumption, than the electronic excitation and fluorescence is possible after obtaining from the donor antenna the energy equal to the acceptor molecule excitation state. As an example, the fluorescence of nanoclusters with IR antenna C_nH_{2n} in their donor molecule was considered. The acceptor molecules by that are aromatic and the external IR radiation frequency $1.1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ is equal to the excimol frequency in the donor IR antenna.

Keywords: donor-accepter nanoclusters, IR irradiation, fluorescence.

PACS: 34.10.+x, 36.40.-c.

Received 13 March 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2013).

Сведения об авторах

1. Комаров Вячеслав Викторович — докт. физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-18-39, e-mail: popovakomarov@mail.ru.
2. Попова Анна Михайловна — докт. физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-18-39, e-mail: am.popowa@mail.ru.
3. Стурейко Игорь Олегович — канд. физ.-мат. наук; тел.: (495) 782-18-39, e-mail: stureiko@mail.ru.
4. Шмидт Лотар — доктор, сотрудник Филиппс-университета (Марбург, Германия); e-mail: jungclas.staff@uni-marburg.de.
5. Юнгклас Хартмут — доктор-профессор, сотрудник Филиппс-университета (Марбург, Германия); e-mail: jungclas.staff@uni-marburg.de.