

02

Тушение флуоресценции молекул красителей, инкапсулированных в матрицы пористых стекол. Кинетики флуоресценции и перенос энергии электронного возбуждения

© Ю.А. Строкова, А.М. Салецкий

МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет,
Москва, Россия

e-mail: e-mail:sam@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 17.08.2025 г.

В окончательной редакции 02.03.2026 г.

Принята к публикации 13.03.2026 г.

Исследованы спектральные зависимости среднего времени жизни возбужденного состояния молекул $\langle \tau \rangle$ Кумарина 7 (К7), внедренных в наноструктурированные пористые стекла (ПС) с различными размерами пор (с различным их радиусом r). Установлено, что с ростом λ наблюдается монотонный рост $\langle \tau \rangle$ по спектру флуоресценции К7 для всех r . При этом чем меньше радиус пор, тем больше наклон в зависимости $\langle \tau \rangle(\lambda)$. Представленные зависимости временных характеристик затухания излучения в различных спектральных диапазонах полосы излучения свидетельствуют о неоднородном уширении электронных спектров адсорбированных молекул. Изучены процессы тушения флуоресценции К7 молекулами Родамина Б (РБ). Установлено, что в исследованной системе наблюдается как динамическое, так и статическое тушение флуоресценции. Константа динамического тушения k_{din} уменьшается с ростом размера пор r , в то время как константа статического тушения k_{st} увеличивается с ростом r . При этом $\Delta k = k_{\text{st}} - k_{\text{din}}$ практически линейно зависит от r . Показано, что динамическое тушение флуоресценции К7 обусловлено переносом энергии электронного возбуждения с К7 на РБ, эффективность которого увеличивается с ростом r .

Ключевые слова: нанопористые стекла, молекулы красителей, спектры флуоресценции, время жизни флуоресценции, тушение флуоресценции, перенос энергии электронного возбуждения.

DOI: 10.61011/OS.2026.04.63016.8491-25

Введение

Пористые материалы, в которые инкапсулированы молекулы, используются в различных приложениях, таких как биологическое и экологическое зондирование [1,2], доставка лекарств [3,4], сенсоры, в частности, кислорода [5] и т.д. Понимание наноконфайнмента (наномасштабного ограничения) в таких материалах вызывает большой интерес, поскольку ограниченные молекулы могут принципиально изменять свои химические и физические свойства по сравнению с теми, которые находятся в объемных условиях [5–9]. Среди пористых материалов особое место занимают нанопористые стекла (ПС) — структуры с уникальными свойствами. Они имеют поры нанометровых размеров, связанные друг с другом и образующие трехмерную сеть, обеспечивающую чрезвычайно большое отношение площади поверхности пор к их объему [10]. Поэтому этот материал имеет высокий потенциал для использования в качестве платформы для фиксации различных молекул. Большой свободный объем в таких структурах играет большую роль в процессах трансляционной и вращательной диффузии адсорбированных в порах молекул, поэтому ПС использовались для исследования поведения сложных молекул,

в частности обладающих люминесцентной способностью [11].

В этой связи понимание принципа взаимодействия молекулы и нанопоры (гость—хозяин) в пористых системах имеет фундаментальное значение [11]. Получать информацию о молекулярной динамике в условиях наноконфайнмента в пористых материалах позволяют методы флуоресцентной спектроскопии гостевых молекул в возбужденном состоянии. Явления переноса заряда и переноса энергии электронного возбуждения (ПЭЭВ) являются ключевыми событиями таких процессов. При этом ПС являются превосходной платформой для реализации ПЭЭВ, так как позволяют осуществлять инкапсуляцию широкого спектра флуорофоров, уменьшать и регулировать расстояние между донором и акцептором. Процессы ПЭЭВ можно исследовать по уменьшению интенсивности свечения донорных молекул с ростом концентрации молекул акцептора и по изменению времени возбужденного состояния донора в присутствии молекул акцептора [12].

В настоящей работе представлены результаты исследования временных характеристик флуоресценции Кумарина 7 (К7) и ПЭЭВ между молекулами К7 (донор) и Родамином Б (РБ) (акцептор) в ПС методами стационарной и времяразрешенной флуоресценции.

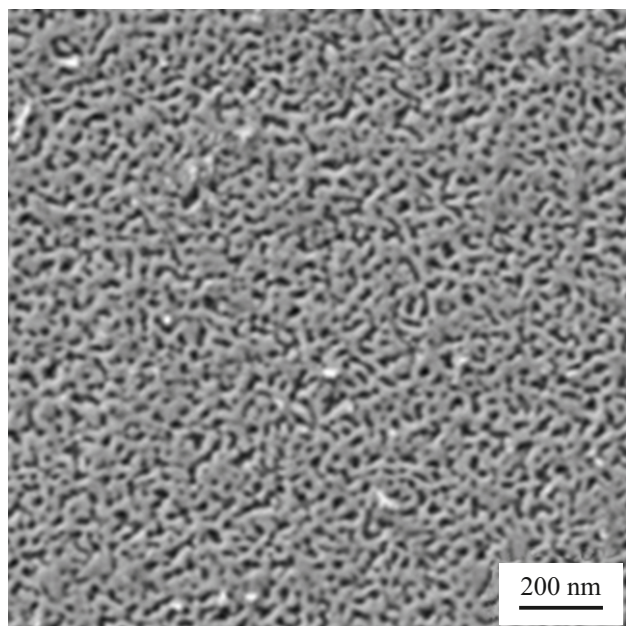


Рис. 1. СЭМ-изображение наноструктурированного пористого стекла.

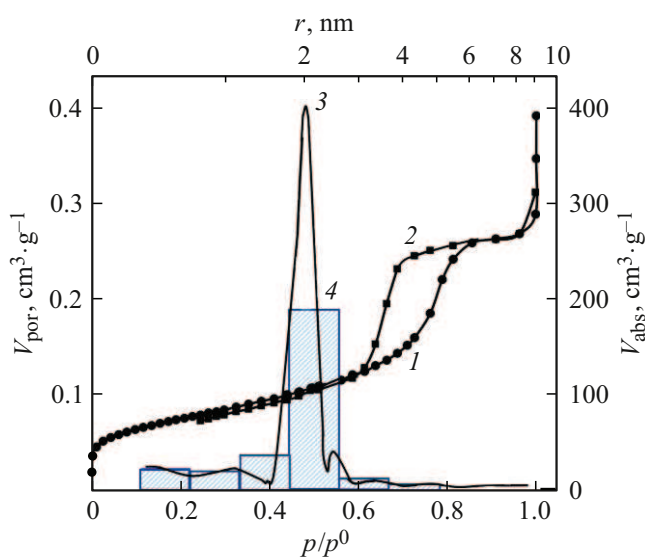


Рис. 2. График адсорбции (1) — десорбции (2) азота в образце № 3, зависимость объема пор V_{por} (3) и радиуса пор r (4) от отношения p/p_0 .

Эксперимент

В работе исследовались пористые стекла (ПС) с различными радиусами пор, изготовленные из стекол марки ДВ-1, содержащих SiO_2 , Na_2O , V_2O_5 , по методике, описанной в [10]. На рис. 1 представлено полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) изображение наноструктурированного ПС (образец № 4). РЭМ-образцов проводилась с помощью высоко-разрешающей электронной автоэмиссионной колонны

Gemini, входящей в состав рабочей станции NVision 40. Из рисунка видно, что пористое стекло имеет губчато-корпускулярное строение.

Для всех образцов были измерены изотермы адсорбции-десорбции азота (рис. 2, кривые 1 и 2) при температуре 77 К в интервале относительных давлений от 10^{-4} до 1 на оборудовании Sorptomatic 1990 фирмы Thermo Electron Corporation. Величина удельной поверхности определялась методом BET (Brunauer, Emmet, Teller) по адсорбции азота в интервале $0.05-0.4 p/p_0$ (p — равновесное давление, p_0 — давление насыщенных паров адсорбтива). По десорбционной ветви изотермы (рис. 2, кривая 2) в интервале относительных давлений от 0.3 до $0.95 p/p_0$ методом ВЛН (Barrett, Joyner, Halenda) было рассчитано распределение мезопор по размерам (рис. 2, кривая 3) и наиболее характерные размеры пор в образцах (рис. 2, кривая 4). В результате для исследования были выбраны образцы со средними размерами пор 1.3, 1.7, 2.9 и 5.6 нм.

Для исследования кинетических характеристик флуоресценции и ПЭЭВ была выбрана пара красителей Кумарин 7 (К7, донор) и Родамин Б (РБ, акцептор). Адсорбция молекул красителей на образцы осуществлялась как из этанольных растворов красителей, так и из их смесей. При исследовании ПЭЭВ между К7 и РБ для исключения миграции энергии по донорам и обратного переноса энергии от акцептора к донору концентрация К7 в растворах была выбрана $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, концентрация акцептора РБ изменялась от $1 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L (в этой области концентраций процесс димеризации РБ отсутствовал).

Спектры люминесценции красителей в ПС измерялись в геометрии на отражение. Измерения проводились с помощью приставки к спектрофлуориметру „СОЛАР“ СМ2203. Длина волны возбуждения 436 нм была выбрана с учетом того, что поглощение акцептора на этой длине волны было минимальным.

При исследовании кинетики флуоресценции использовался импульсный лазер BDL-405 (длина волны 405 нм) с длительностью импульса 80 fs. Флуоресценция регистрировалась через монохроматор (SOLAR ТП MS2004), на выходе которого установлен фотодетектор РМС-100. Регистрация кинетик люминесценции осуществляется модулем коррелированного по времени счета одиночных фотонов (Becker & Hickl GmbH). Измеренная ширина на полувысоте аппаратной функции составила 200 ps. Спектральная ширина щелей монохроматора 5 нм.

Результаты и их обсуждение

Временные характеристики флуоресценции К7 в ПС. Были исследованы кинетики свечения $I(t)$ молекул К7 в ПС. Как показали результаты измерений, удовлетворительное совпадение с экспериментальными

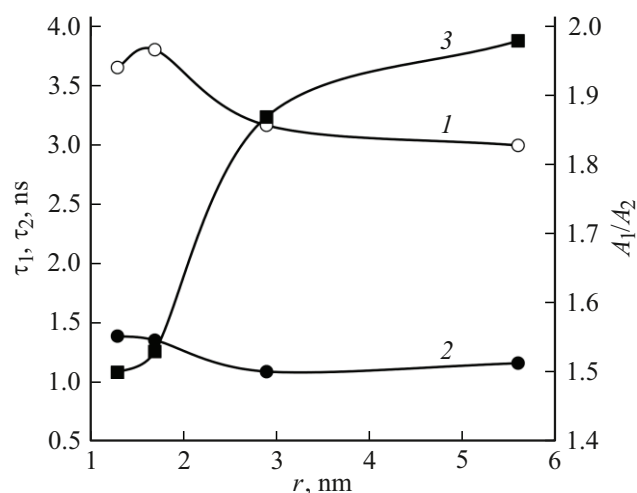


Рис. 3. Зависимости τ_1 (1), τ_2 (2) и A_1/A_2 (3) для К7 в ПС от радиуса пор r .

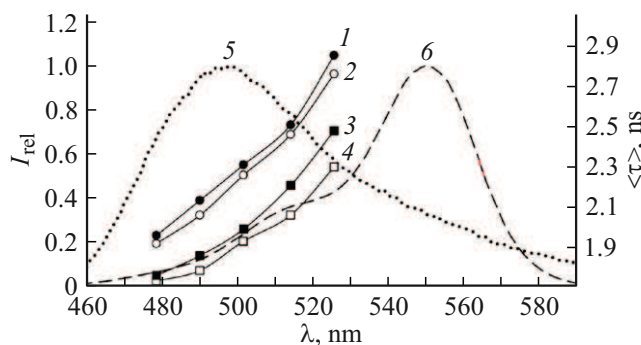


Рис. 4. Зависимости $\langle \tau \rangle$ от λ для К7 в ПС с размерами пор: 1.3 (1), 1.7 (2), 2.9 (3) и 5.6 (4) nm. Кривые 5 и 6 — нормированные спектр флуоресценции К7 (5) и поглощения РБ (6) в ПС для образцов с размером пор 5.6 nm.

кривыми $I(t)$ дает аппроксимация кинетики затухания флуоресценции К7 в ПС двумя экспонентами:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (1)$$

где A_i — амплитуды экспонент, τ — времена затухания экспонент, t — время после возбуждения флуоресценции.

На рис. 3 представлены зависимости τ_1 (кривая 1) и τ_2 (кривая 2) от радиуса пор r . Как видно из рис. 3, $\tau_1 > \tau_2$ для всех радиусов пор ПС. Зависимости $\tau_1(r)$ и $\tau_2(r)$ имеют одинаковый вид — с ростом r τ_1 и τ_2 уменьшаются. На этом же рисунке представлена зависимость отношения A_2/A_1 от r (кривая 3). Видно, что с ростом r доля молекул со временем τ_1 увеличивается.

Для анализа кинетики процессов изменения свечения молекул К7 рассмотрим среднее время жизни флуоресценции

$$\tau = \langle \tau \rangle = \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}{A_1 + A_2}. \quad (2)$$

На рис. 4 представлены зависимости $\langle \tau \rangle$ для ПС от длины волны свечения для различных значений r . Из рис. 4 видно, что с ростом λ наблюдается монотонный рост $\langle \tau \rangle$ по спектру флуоресценции К7 (кривая 5 на рис. 4 — спектр флуоресценции К7) для всех r . При этом чем меньше радиус пор, тем больше наклон в зависимости $\langle \tau \rangle$ от λ . Так, при линейной аппроксимации для зависимостей τ от λ коэффициенты наклона равны 0.018 для $r = 1.3$ nm, 0.017 для $r = 1.7$ nm, 0.0145 для $r = 2.9$ nm и 0.011 для $r = 5.6$ nm.

Представленные зависимости временных характеристик затухания излучения в различных спектральных диапазонах полосы излучения свидетельствуют о неоднородном уширении электронных спектров адсорбированных молекул, которое имеет сложную природу и вызвано одновременным действием ряда факторов.

Отдельные участки поверхности пор ПС могут обладать различающимися адсорбционными характеристиками (неоднородность поверхности адсорбента из-за переменной локальной кривизны поверхности пор) и молекулы, адсорбирующиеся на участках поверхности с различными характеристиками, будут образовывать подсистемы молекул с отличающимися $\langle \tau \rangle$. В ПС могут существовать несколько подсистем адсорбированных молекул различной ориентации относительно локального участка поверхности поры и различным временем жизни возбужденного состояния К7 (τ_1 и τ_2).

Также неоднородное уширение электронных спектров адсорбатов может быть вызвано индуктивно-резонансным взаимодействием адсорбированных молекул в условиях неоднородности их пространственного распределения наряду с неоднородностью локального окружения каждой молекулы.

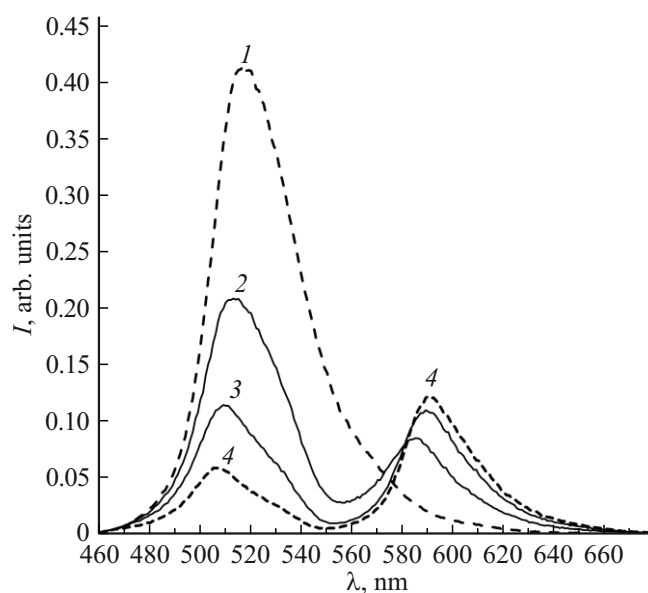


Рис. 5. Спектры флуоресценции смеси К7+РБ в ПС с $r = 2.9$ nm для концентраций РБ: 0 (1), $1.4 \cdot 10^{-4}$ (2), $2.0 \cdot 10^{-4}$ (3) и $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L (4).

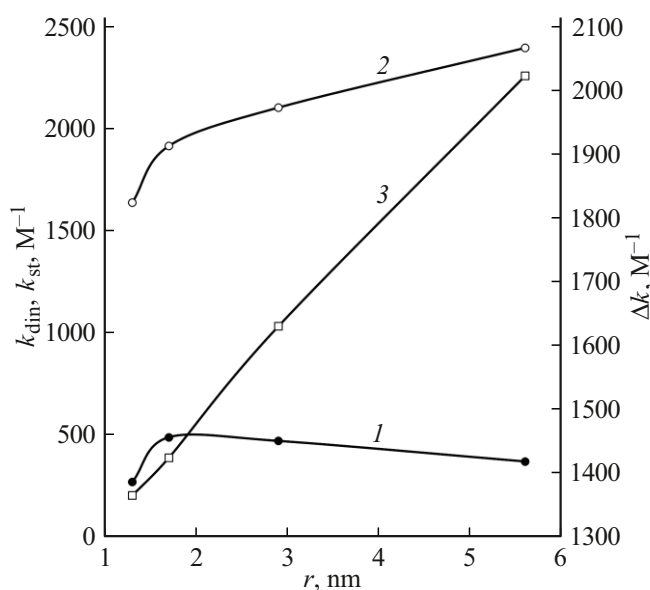


Рис. 6. Зависимости k_{din} (1), k_{st} (2) и Δk (3) от радиуса пор r .

Тушение флуоресценции К7 молекулами РБ. Перенос энергии электронного возбуждения между молекулами К7 и РБ. Взаимодействие между молекулами разнотипных молекул приводит к тушению флуоресценции донора для всех исследованных концентраций РБ. В качестве примера на рис. 5 представлены спектры флуоресценции смеси К7+РБ при различных значениях концентрациях РБ (для $r = 2.9$ nm). Как видно из рис. 5, с ростом концентрации РБ наблюдается изменение интенсивности свечения молекул К7 (тушение флуоресценции).

Процессы тушения флуоресценции могут быть как динамическими, так и статическими. Динамическое тушение — это процесс, который препятствует испусканию из возбужденного состояния флуорофора после того, как возбужденное состояние сформировалось [13]. Согласно этому определению, динамическое тушение флуоресценции обусловлено не только дезактивацией флуорофора в возбужденном состоянии при контакте или столкновении с другой молекулой (тушителем) в растворе, но переносом энергии, переносом электронов и т.д. При этом изменяется время жизни возбужденного состояния флуорофоров. Статическое тушение может произойти, когда флуорофор и тушитель образуют нефлуоресцирующие комплексы и не зависит от диффузии или столкновений молекул. При статическом тушении время жизни возбужденного состояния флуорофора не изменяется.

В общем случае интенсивность флуоресценция молекул может быть уменьшена как за счет динамического, так и статического механизмов тушения флуоресценции. Изменение интенсивности флуоресценции при различных концентрациях тушителя может быть определено как [14]

$$\frac{I_0}{I} = (1 + k_{\text{din}}[Q])(1 + k_{\text{st}}[Q]), \quad (3)$$

где I_0 , I — интенсивности флуоресценции К7 в ПС и в смеси К7 и РБ соответственно, $[Q]$ — концентрация тушителя (РБ), k_{din} и k_{st} — константы динамического и статического тушения флуоресценции соответственно.

Для динамического тушения из наблюдаемого уменьшения интенсивности флуоресценции может быть определена константа скорости k_{din} по изменению времени затухания

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_{\text{din}}[Q], \quad (4)$$

где τ_0 и τ — время затухания флуоресценции в отсутствие и присутствии молекул тушителя соответственно.

Построив зависимость τ_0/τ от концентрации тушителя $[Q]$ методом наименьших квадратов, была определена k_{din} . На рис. 6 представлена зависимость k_{din} от r (кривая 1). Из рис. 6 видно, что при малых r наблюдается незначительный рост k_{din} . Дальнейшее увеличение r сопровождается уменьшением k_{din} .

Для определения k_{st} представим соотношение (3) в следующем виде:

$$B = \frac{I_0/I}{1 + k_{\text{din}}[Q]} - 1 = k_{\text{st}}[Q]. \quad (5)$$

Используя экспериментальные значения I_0 и I , а также определенные значения k_{din} , построим зависимость B от $[Q]$ и методом наименьших квадратов определим k_{st} . На рис. 6 представлена зависимость k_{st} от r (кривая 2). Видно, что с ростом r наблюдается увеличение k_{st} , которое обусловлено ростом взаимодействия между молекулами К7 и РБ. На этом же рисунке представлена зависимость $\Delta k = k_{\text{st}} - k_{\text{din}}$ от радиуса пор r (кривая 3). Наблюдается практически линейная зависимость Δk от r .

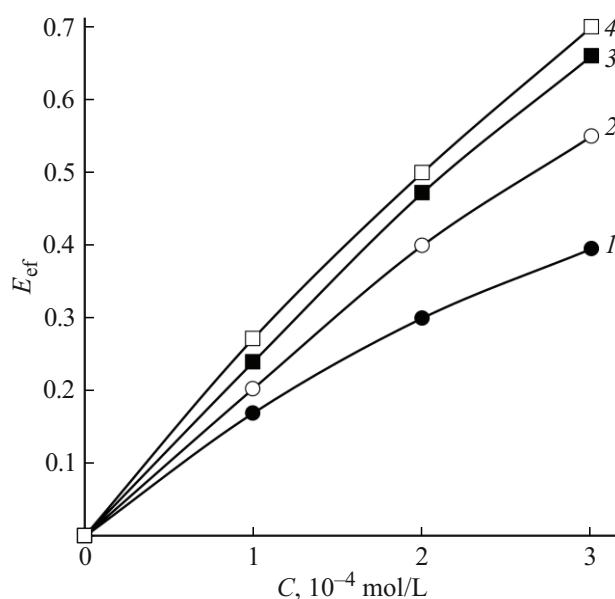


Рис. 7. Зависимости эффективности ПЭЭВ E_{ef} от концентрации РБ в ПС с радиусами пор 1.3 (1), 1.7 (2), 2.9 (3) и 5.6 (4) nm.

В исследованной системе акцептор (РБ) обладает флуоресцентной способностью, поэтому для оценки эффективности переноса энергии был определен относительный показатель E_{ef} , равный

$$E_{ef} = \frac{I_A}{I_A + I_D}, \quad (6)$$

где I_A и I_D — интегральные интенсивности люминесценции акцептора (РБ) и донора (К7), определенные в результате разделения спектров. На рис. 7 представлены зависимости E_{ef} от концентрации акцептора для систем с различными значениями r .

Из рис. 7 видно, что с ростом размера пор увеличивается эффективность переноса энергии возбуждения E_{ef} . При этом с ростом концентрации молекул акцептора (РБ) E_{ef} увеличивается значительно при $r = 5.6$ nm и незначительно для $r = 1.3$ nm.

Заключение

Таким образом, в результате исследования спектральных зависимостей среднего времени жизни возбужденного состояния молекул $\langle \tau \rangle$ К7, внедренных в наноструктурированные ПС, установлено, что наблюдается монотонный рост $\langle \tau \rangle$ по спектру флуоресценции К7 для всех r , величина которого уменьшается с ростом размера пор. Представленные зависимости временных характеристик затухания излучения в различных спектральных диапазонах полосы излучения свидетельствуют о неоднородном уширении электронных спектров адсорбированных молекул, это связано с тем, что отдельные участки поверхности пор ПС могут обладать различающимися адсорбционными характеристиками (неоднородность поверхности адсорбента из-за переменности локальной кривизны поверхности пор), и молекулы, адсорбирующиеся на участках поверхности с различными характеристиками, образуют подсистемы молекул с отличающимися $\langle \tau \rangle$. В ПС могут существовать несколько подсистем адсорбированных молекул различной ориентации относительно локального участка поверхности поры и различным временем жизни возбужденного состояния К7 (τ_1 и τ_2). В исследованной системе наблюдается как динамическое, так и статическое тушение флуоресценции К7 молекулами РБ. Константа динамического тушения k_{din} уменьшается с ростом размера пор r , в то время как константа статического тушения k_{st} увеличивается с ростом r . При этом $\Delta k = k_{st} - k_{din}$ практически линейно зависит от r . Показано, что динамическое тушение флуоресценции К7 обусловлено переносом энергии электронного возбуждения с К7 на РБ, эффективность которого увеличивается с ростом r .

Финансирование работы

Исследования выполнены в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Samanta, A.V. Desai, S. Let, S.K. Ghosh. ACS Sustainable Chem. Eng., **7**, 7456 (2019). DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00155
- [2] S. Rapti, D. Sarma, S.A. Diamantis, E. Skliri, G.S. Armatas, A.C. Tsipis, Y.S. Hassan, M. Alkordi, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, T. Lazarides, J.C. Plakatouras, M.J. Manos. J. Mater. Chem. A, **5**, 14707 (2017). DOI: 10.1039/C7TA04496H
- [3] Q. Fang, J. Wang, S. Gu, R.B. Kaspar, Z. Zhuang, J. Zheng, H. Guo, S. Qiu, Y. Yan. J. Am. Chem. Soc., **137**, 8352 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b04147
- [4] T. Lebold, J. Michaelis, C. Brauchle. Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 5017 (2011). DOI: 10.1039/C0CP02210A
- [5] I. Dalfen, S.M. Borisov. Analytical and Bioanalytical Chemistry, **414**, 4311 (2022). DOI: 10.1007/s00216-022-04014-6
- [6] A.B. Grommet, M. Feller, R. Klajn. Nat. Nanotechnol., **15**, 256 (2020). DOI: 10.1038/s41565-020-0652-2
- [7] B. Mitschke, M. Turberg, B. List. Chem., **6**, 2515 (2020). DOI: 10.1016/j.chempr.2020.09.007
- [8] M. Zeeshan, T. Javed, C. Kumari, A. Thumma, M. Wasim, M.B. Taj, I. Sharma, M.N. Haider, M. Batool. Sustainable Chemistry for the Environment, **9**, 100217 (2025). DOI: 10.1016/j.scenv.2025.100217
- [9] X. Xiao, Q. Hong, X. Yan, R. Liu, Y. Wu, C.B. Gu, G. He, H. Chen. Aggregate, **6**(8), e70093 (2025). DOI: 10.1002/agt.2.70093
- [10] В.Н. Пак, Ю.Ю. Гавронская, Т.М. Буркат. *Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе* (Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, СПб., 2013).
- [11] D.A. Afanasyev, N.Kh. Ibrayev, A.M. Saletsky. J. Luminescence, **136**, 358 (2013). DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.11.013
- [12] Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. *Люминесценция и ее измерение. Молекулярная люминесценция* (Изд-во МГУ, М., 1989), с. 143–155.
- [13] S.E. Braslavsky. Pure Appl. Chem., **79**(3), 293 (2007). DOI: 10.1351/pac200779030293
- [14] Дж. Лакович. *Основы флуоресцентной спектроскопии* (Мир, М., 1986), с. 262–305.