

UNIwersYTET GDAŃSKI

Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki



Agnieszka Schlichtholz

Bezpromienisty transport elektronowej energii wzbudzenia w nanostrukturach o symetrii sferycznej i cylindrycznej

Praca przedstawiona Radzie Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Gdańskiego celem uzyskania stopnia doktora w dziedzinie Nauk Ścisłych i Przyrodniczych w dyscyplinie Nauki Fizyczne

Promotor: prof. dr hab. Piotr Bojarski

Promotor pomocniczy: dr hab. Anna Synak, prof.UG

Instytut Fizyki Doświadczalnej
Zakład Biomateriałów i Fizyki Medycznej
Gdańsk 2026

*Składam najserdeczniejsze podziękowania moim promotorom:
prof. dr. hab. Piotrowi Bojarskiemu oraz
dr hab. Annie Synak, prof. UG
za opiekę naukową podczas pracy nad projektem doktorskim
i przygotowywaniem rozprawy. Serdecznie dziękuję za wsparcie,
cierpliwość, umożliwienie mi rozwoju naukowego i mentorstwo.*

*Dziękuję dr. hab. Leszkowi Kułakowi, prof. PG za wprowadzenie mnie w tajniki
symulacji komputerowych, które stały się podstawą mojej pracy naukowej.*

Dziękuję mojemu Mężowi, który zawsze dodawał mi otuchy w trudnych chwilach.

*Dziękuję moim Rodzicom i Teściom, bez pomocy których nie udałooby się złożyć
tej pracy w terminie, oraz moim kochanym dzieciom
Beniaminowi i Mai, za to, że byli dla mnie motywacją do pracy.*

Forma pracy doktorskiej - rozprawa

Przedstawiona rozprawa zawiera i rozwija wyniki 4 oryginalnych artykułów naukowych i manuskryptu wysłanego do czasopisma. Mój wkład autorski w tematykę publikacji polegał na niezależnym modelowaniu i symulacjach numerycznych oraz obliczeniach analitycznych, które w pierwszych pracach były równolegle przeprowadzane przez moich mentorów. W pracy gdzie jestem pierwszą autorką przeprowadziłam również wszystkie analizy ilościowe i odegrałam wiodącą rolę w napisaniu manuskryptu.

Oryginalne artykuły naukowe, których jestem współautorką:

Schlichtholz, A., Kułak, L., Schlichtholz, K., & Bojarski, P. Model of Energy Transfer within the Shell Layer of Core–Shell Nanoparticle. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2025, 129 (39), 17599-17606. **MNiSW=140 pkt, IF=3,2***

Kułak, L.; Schlichtholz, A.; Bojarski, P. General Model of Nonradiative Excitation Energy Migration on a Spherical Nano particle with Attached Chromophores. *Scientific Reports* 2024, 14 (1), 5479. **MNiSW=140 pkt, IF=3,8***

Kułak, L.; Schlichtholz, A.; Bojarski, P. Nonradiative Energy Migration in Spherical Nanoparticles: Theoretical Model and Monte Carlo Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126 (27), 11209–11218. **MNiSW=140 pkt, IF=3,7***

Synak, A.; Kułak, L.; Bojarski, P.; Schlichtholz, A. Förster Energy Transfer in Core–Shell Nanoparticles: Theoretical Model and Monte Carlo Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125 (33), 18517–18525. **MNiSW=140 pkt, IF=4,2***

Badania wchodzące w skład niniejszej rozprawy doktorskiej zostały częściowo sfinansowane z projektu UGrants finansowanym przez Uniwersytet Gdański o numerze: 533-BG60-GS1N-26 "Badania transportu energii wzbudzenia w cylindrycznych nanomateriałach typu rdzeń-powłoka".

* Impact Factor z roku wydania publikacji

Spis treści

Streszczenie	5
Abstract.....	6
1. Wstęp.....	7
1.1 Zarys teorii bezpromienistego transportu elektronowej energii wzbudzenia w układach nieuporządkowanych.....	7
1.2 Nanomateriały	12
2. Symulacje Monte Carlo	14
3. Rozkład jednorodny	19
4. Försterowski Rezonansowy Transfer Energii na powierzchni sfery	23
5. Migracja elektronowej energii wzbudzenia na powierzchni sfery	29
5.1 Przybliżenie dwu- i trójciałowe	32
5.2 Przybliżenie diagramatyczne	38
6. Transport elektronowej energii wzbudzenia w otoczenie.....	45
6.1. Przypadek transferu Förstera	46
6.2 Przypadek z M molekułami donora	55
7. Transport elektronowej energii wzbudzenia w układach o symetrii cylindrycznej.....	61
7.1. Försterowski Rezonansowy Transfer Energii w układach cylindrycznych	61
7.2 Migracja elektronowej energii wzbudzenia w układach cylindrycznych	77
8. Transport elektronowej energii wzbudzenia w układach o stałej gęstości molekuł.....	79
9. Dodatki.....	84
10. Podsumowanie	89
11. Literatura.....	92

Streszczenie

W pracy została podjęta tematyka bezpromienistego transportu elektronowej energii wzbudzenia w układach o ograniczonej objętości w nanoskali. Zaproponowany został model analityczny opisu natężenia fluorescencji donora, najpierw w sferycznych układach, w których zachodzi transfer energii zgodnie z dipol-dipolowym mechanizmem oddziaływania zaproponowanym przez Förstera a następnie gdy zachodzi migracja energii w zbiorze donorów przyłączonych do powierzchni sfery. W kolejnych krokach rozważono przypadki, gdzie możliwa jest zarówno migracja jak i transfer elektronowej energii wzbudzenia, a molekuły są zainkorporowane wewnątrz otoczki w sferycznych strukturach typu rdzeń-otoczka. Następnie badano transfer i migrację energii w układach o symetriach cylindrycznych. Zaproponowane modele zostały poddane walidacji przy pomocy symulacji metodą Monte Carlo. Przedstawione badania mają na celu częściowe wypełnienie luki w opisie zjawisk transportu energii w nanoskali dla ściśle określonej geometrii.

Abstract

This work addresses the problem of radiationless transport of electronic excitation energy in nanoscale systems of confined volume. An analytical model describing donor fluorescence intensity was proposed, initially for spherical systems in which energy transfer occurs according to the Förster mechanism of dipole-dipole interaction, and subsequently for cases involving energy migration within an ensemble of donors attached to the surface of a sphere. Further consideration was given to systems in which both migration and transfer of electronic excitation energy are possible, with molecules incorporated within the shell of spherical core-shell structures. The study was then extended to investigate energy transfer and migration processes in systems exhibiting cylindrical symmetry. The proposed models were validated using Monte Carlo simulations. The presented research aims to partially bridge the existing gap in the theoretical description of energy transport phenomena at the nanoscale in confined systems of well-defined geometry.

1. Wstęp

1.1 Zarys teorii bezpromienistego transportu elektronowej energii wzbudzenia w układach nieuporządkowanych

Zagadnienie bezpromienistego transportu elektronowej energii wzbudzenia, na który składają się migracja energii pomiędzy molekułami tego samego rodzaju oraz transfer energii od molekuly donora (D) do molekuly innego rodzaju pełniącej rolę akceptora (A), jest zjawiskiem cieszącym się od lat dużym zainteresowaniem. Pierwsze prace dotyczące rezonansowego transferu energii powstały już w latach dwudziestych XX wieku i związane były głównie z badaniami Jean Perrin oraz Francis Perrin nad transferem energii pomiędzy molekułami różnego rodzaju^{1,2}. Jednak żadna z tych prac nie dała wyników zgodnych z doświadczeniem. Istotny postęp w opisie tego zjawiska nastąpił w 1948 roku, kiedy Theodor Förster opublikował fundamentalną pracę *“Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz”*³. Wykorzystując kwantowo-mechaniczny rachunek zaburzeń przedstawił w niej teorię bezpromienistego transferu energii wzbudzenia zachodzącego bezpośrednio, w jednym kroku, od wzbudzonego donora do akceptora znajdującego się w stanie podstawowym, na skutek oddziaływania dipol–dipol pomiędzy momentami przejścia obu molekuł. Od nazwiska autora proces ten określany jest obecnie skrótem FRET (Förster Resonance Energy Transfer). Teoria Förstera stała się podstawą intensywnie rozwijanych badań nad transportem energii wzbudzenia. Początkowo zagadnienie to analizowano głównie z punktu widzenia badań podstawowych, jednak z czasem FRET znalazł szerokie zastosowanie m.in. w biologii⁴, medycynie⁵, optoelektronice⁶, fotonice⁷. Rozwój nanotechnologii dodatkowo poszerzył zakres zastosowań FRET^{8–10}. W swojej teorii T. Förster wskazał warunek konieczny zajścia transferu energii, którym jest częściowe nakładanie się widm emisji donora i absorpcji akceptora. Określił również parametry wpływające na wydajność procesu, spośród których szczególną rolę odgrywa odległość pomiędzy wzbudzonym donorem a niewzbudzonym akceptorem. Kluczowym efektem teorii Förstera jest wyrażenie (1) opisujące prawdopodobieństwo na jednostkę czasu transferu energii zwane również stałą szybkości transferu ω^{DA} . Jest ono związane z odległością pomiędzy oddziałującymi molekułami R oraz promieniem krytycznym R_0^{DA} . Sens fizyczny tego ostatniego jest taki, że R_0^{DA} stanowi taką odległość pomiędzy molekułami donora i akceptora, dla której prawdopodobieństwo zajścia transferu wynosi 1/2.

$$\omega^{DA} = \frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA}}{R} \right)^6, \quad (1)$$

gdzie τ_{0D} jest średnim czasem życia donora w nieobecności akceptora. Promień krytyczny R_0^{DA} można obliczyć w oparciu o wydajność kwantową fluorescencji donora w nieobecności

akceptora η , całkę nakładania widm emisji donora i absorpcji akceptora I_{DA} , współczynnika załamania światła rozpuszczalnika, w którym znajdują się molekuly n , liczby molekuł w milimolu N' (liczba Avogadra $\cdot 10^{-3}$) i uśredniony czynnik orientacyjny $\langle \kappa^2 \rangle$.

Całkę nakrywania I_{DA} wyraża się wzorem:

$$I_{DA} = \int_0^\infty f_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu, \quad (2)$$

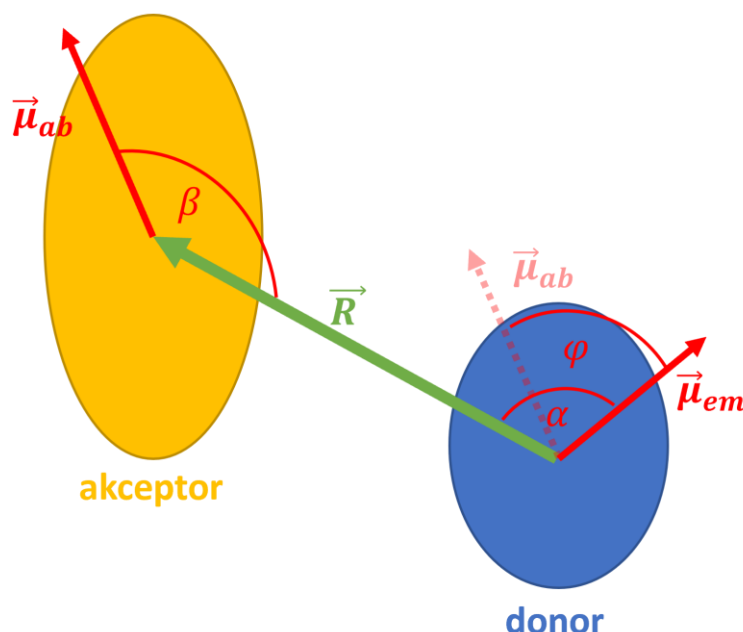
gdzie $f_D(\nu)$ to unormowany rozkład widmowy emisji donora wyrażony w liczbie kwantów, ν to liczba falowa, $\varepsilon_A(\nu)$ to molowy dziesiętny współczynnik ekstynkcji akceptora. Promień krytyczny R_0^{DA} dany jest zależnością:

$$R_0^{DA} = \left(\frac{9(\ln 10) \langle \kappa^2 \rangle \eta I_{DA}}{128\pi^5 n^4 N'} \right)^{\frac{1}{6}}. \quad (3)$$

Prawdopodobieństwo zajścia FRET zależy także od wzajemnego położenia kąowego wektorów momentów przejść molekuł wzbudzonego donora i niewzbudzonego akceptora. Każda z molekuł charakteryzuje się momentem dipolowym przejścia związanym z procesami absorpcji i emisji. Wzajemna orientacja emisyjnego momentu przejścia donora i absorpcyjnego momentu przejścia akceptora wpływa na wydajność transferu energii i opisywana jest przez czynnik orientacyjny κ dla danej pary oddziałujących molekuł. Wartość czynnika kąowego κ^2 należy do przedziału $\langle 0; 4 \rangle$ i jest opisana następującym wyrażeniem:

$$\kappa^2 = (\sin\alpha \sin\beta \cos\varphi - 2\cos\alpha \cos\beta)^2 \quad (4)$$

Kąty α, β oraz φ zostały przedstawione na rysunku 1.1. We wzorze na promień krytyczny transferu uwzględnia się uśrednioną po wszystkich konfiguracjach molekularnych wartość czynnika orientacyjnego $\langle \kappa^2 \rangle$. Dla układów nieuporządkowanych w przypadku, gdy molekuly mogą swobodnie rotować $\langle \kappa^2 \rangle$ wartość ta wynosi $2/3$, natomiast gdy uznaje się, że molekuly są statyczne (tzn. średni czas lokalizacji energii wzbudzenia na drobinie jest dużo mniejszy od czasu rotacji molekuly) $\langle \kappa^2 \rangle$ wartość ta wynosi $0,476$. W układach uporządkowanych natomiast wartość $\langle \kappa^2 \rangle$ zależy od stopnia uporządkowania oraz wzajemnej orientacji momentów przejścia molekuł i powinna być każdorazowo wyznaczana indywidualnie, co zostało pokazane w literaturze¹¹⁻¹³.



Rysunek 1.1. Schemat zależności kątowej występującej pomiędzy molekułami donora i akceptora. Kąt α - oznacza kąt pomiędzy wektorem emisyjnego momentu przejścia donora, a wektorem odległości między molekułami donora i akceptora, β oznacza kąt pomiędzy wektorem odległości molekuł a absorpcyjnym momentem przejścia akceptora natomiast φ jest kątem pomiędzy płaszczyznami, na których leżą dipolowe momenty przejścia emisyjny donora i absorpcyjny akceptora.

Model Förstera zakłada prostą sytuację, gdy energia wzbudzenia jest w jednym kroku przekazywana do akceptora poprzez oddziaływania dipol-dipolowe. Jednak wiele obserwowanych procesów ma bardziej złożony charakter. Najczęściej także w wyniku sprzężenia dipol-dipolowego możliwe są np. wielokrotne przekazy energii pomiędzy molekułami tego samego rodzaju (migracja energii wzbudzenia), które w przypadku układów dwuskładnikowych poprzedzają transfer energii do akceptora. Ogólnie migracja energii może zachodzić w układach o różnej liczbie składników np. w jednoskładnikowych, dwuskładnikowych, czy wieloskładnikowych. Jeśli występuje dodatkowo nakładanie widma emisji akceptora i absorpcji donora, to możliwy jest również transfer powrotny od wzbudzonego akceptora do donora, który może być poprzedzony migracją energii w zbiorze akceptorów. Tak złożone przypadki nie są uwzględnione w modelu Förstera, dlatego powstało wiele innych teorii, które opisują procesy transportu energii, jednak co ważne przy zachowaniu charakteru zależności stałej szybkości od R^{-6} podanego przez Förstera. Pierwszym z fundamentalnych modeli uwzględniającym migrację i transfer energii w układach nieuporządkowanych jak roztwory jest zaproponowany w 1971 roku przez Bojarskiego i Domstę model hoppingowy¹⁴. Model hoppingowy zakłada markowski charakter transportu energii w układzie. W modelu tym dzieli się molekuły na rzędy. Molekuły zerowego rzędu, to takie, które zostały wzbudzone bezpośrednio przez absorpcję promieniowania z zewnątrz

układu, molekuly pierwszego rzędu to takie, które zostały wzbudzone w pierwszym przeskoku energii, molekuly drugiego rzędu zostały wzbudzone po dwóch przeskokach energii itd. Powyższe założenie prowadzi do powstania układu równań, który pokazuje zmianę populacji wzbudzonych drobin w czasie, przy konkretnej konfiguracji molekularnej σ :

$$\frac{dN^{0\sigma}(t)}{dt} = -k^{\sigma}N^{0\sigma}(t) , \quad (5a)$$

$$\frac{dN^{m\sigma}(t)}{dt} = -k^{\sigma}N^{m\sigma}(t) + \left[\sum_{\sigma'} \omega_{DD}^{\sigma'} N^{(m-1)\sigma'}(t) \right] P^{\sigma} , \quad (5b)$$

gdzie $N^{m\sigma}$ liczba molekuł w m -tym rzędzie, P^{σ} prawdopodobieństwo wystąpienia konfiguracji σ , $\omega_{DD}^{\sigma'}$ stała szybkości na migrację energii od wzbudzonego donora do donora w stanie podstawowym w konfiguracji σ' , k^{σ} to całkowita stała szybkości na dezaktywację wzbudzenia molekuly w konfiguracji σ dana przez:

$$k^{\sigma} = k_F + k_q + \omega_{DD}^{\sigma} + \omega_{DA}^{\sigma} . \quad (6)$$

W powyższym wzorze ω_{DA}^{σ} jest stałą szybkości transferu energii, k_F jest stałą szybkości na dezaktywację promienistą, natomiast k_q to stała szybkości na dezaktywację bezpromienistą. Na zmianę liczby molekuł w danym rzędzie w czasie położone są następujące warunki brzegowe:

$$N^{0\sigma}(0) = N^{\sigma}P^{\sigma}, \quad N^{0\sigma}(\infty) = 0, \quad N^{m\sigma}(0) = N^{m\sigma}(\infty) = 0 \quad \text{dla } m = 1, 2, \dots \quad (7)$$

W tej odmianie modelu hoppingowego transport energii uznaje się za proces Markowa, co na ogół spełnione jest w układach ciekłych, w których istotną rolę może odgrywać dyfuzja rotacyjna molekuł uczestniczących w przekazie energii. Jednak jak wykazały dalsze liczne badania doświadczalne i teoretyczne, w wielu układach rzeczywistych, zwłaszcza stałych i lepkich, występują istotne efekty niemarkowskie¹⁵⁻¹⁷. W szczególności obserwuje się istnienie korelacji czasowych (efektów pamięci) w dynamice transportu energii oraz odstępstwa od opisu opartego na procesie bezpamięciowym, które skutkują większym prawdopodobieństwem powrotu energii do pierwotnie wzbudzonej molekuly. Oznacza to, że zastosowanie przybliżenia Markowa szczególnie w układach sztywnych nie jest dość dokładne, co doprowadziło do dalszego rozwoju modeli transportu energii uwzględniających efekty pamięciowe.

Modele bazujące na układach równań typu *Master Equation*, opisują zmianę prawdopodobieństwa znalezienia energii wzbudzenia w czasie t na molekule j , jeśli w chwili początkowej była wzbudzona molekula i . W ogólnym przypadku, gdy jest możliwy także transfer powrotny to układ równań przyjmuje postać¹⁸:

$$\begin{aligned} \frac{dP_{D_i D_j}(t)}{dt} = & -\frac{1}{\tau_{0D}} P_{D_i D_j}(t) + \sum_{i=1, i \neq l}^M \omega^{DD}(r_{D_i} r_{D_l}) P_{D_i D_j}(t) - \sum_{i=1, i \neq l}^M \omega^{DD}(r_{D_k} r_{D_i}) P_{D_i D_j}(t) \\ & - \sum_{k=1}^N \omega^{DA}(r_{D_i A_k}) P_{D_i D_j}(t) + \sum_{k=1}^N \omega^{AD}(r_{A_k D_i}) P_{D_i D_j}(t) \end{aligned} \quad (8)$$

W powyższym równaniu $P_{D_i D_j}(t)$ oznacza prawdopodobieństwo tego, że j – ta molekula donora jest wzbudzona w czasie t , jeśli w czasie $t = 0$ wzbudzona była molekula i – ta. M, N są odpowiednio liczbą molekuł donora i akceptora w układzie, natomiast ω^{AD} oznacza prawdopodobieństwo powrotnego transferu energii od akceptora do donora. Człon $-\frac{1}{\tau_{0D}} P_{D_i D_j}(t)$ odpowiada za dezaktywację wzbudzonego donora w inny sposób niż poprzez transport energii wzbudzenia. W członie tym mieści się dezaktywacja bezpromienista oraz emisja promieniowania elektromagnetycznego. Zauważmy, że równanie to opisujące cały układ jest Markowskie, jednak możliwość transferu powrotnego generuje efekty pamięciowe przy redukcji tego układu równań do równania dla pojedynczej molekuly.

Szczególne przypadki i przykłady rozwiązania tego układu równań lecz dla układów o skończonych geometriach i przy braku powrotnego transferu energii będą przedmiotem analizy w dalszej części tej dysertacji.

Początkowo FRET głównie badany był pomiędzy molekulami rozpuszczonymi w cieczach i polimerach. Z punktu widzenia pojedynczej molekuly układ taki można traktować jako efektywnie nieskończony. Teorie opisujące transport energii zostały wielokrotnie zweryfikowane z doświadczeniem oraz potwierdzone symulacjami Monte Carlo¹⁹. Jednak wraz z rozwojem nanotechnologii opisywane zjawiska zaczęły być badane i stosowane aplikacyjnie również w układach o ograniczonej objętości w nanoskali. Do takich układów zalicza się m.in. materiały porowate^{20,21}, kropki kwantowe^{22,23}, czy nanodruty^{24,25}. W tych przypadkach klasyczna teoria opracowana dla układów ośrodków ciągłych (np. roztworów) przestaje być w pełni adekwatna. Ze względu na większą złożoność rozwój modeli teoretycznych opisujących takie układy jest znacznie wolniejszy niż postęp badań eksperymentalnych, co prowadzi do powstania luki w opisie teoretycznym. Badania przedstawione w niniejszej pracy mają na celu częściowe wypełnienie tej luki.

1.2 Nanomateriały

Termin *nanotechnologia* został wprowadzony do użytku przez japońskiego profesora Norio Taniguchi w 1974 roku. W swojej pracy²⁶ opisał ją jako technologię wytwarzania umożliwiającą osiągnięcie bardzo wysokiej precyzji obróbki materiałów, odpowiadającej skali rzędu 1 nm. Podkreślił również, że podstawowe procesy nanotechnologiczne obejmują rozdzielanie, łączenie oraz odkształcanie materiałów na poziomie pojedynczych atomów i cząsteczek. Definicja ta choć nadal aktualna w sensie koncepcyjnym, została doprecyzowana przez prawo Unii Europejskiej, które definiuje nanomateriały jako "Materiał naturalny, przypadkowy lub wytworzony, zawierający cząstki w stanie swobodnym lub jako agregat bądź aglomerat, przy czym dla 50% lub więcej cząstek w rozkładzie wielkości liczbowej jeden lub więcej wymiarów zewnętrznych mieści się w zakresie wielkości 1 nm – 100 nm".²⁷

W zależności od liczby wymiarów przestrzennych mniejszych od 100 nm nanomateriały możemy podzielić na grupy ze względu na ich wymiarowość:

- Materiały trójwymiarowe 3D²⁸ – są to materiały, których rozmiary przestrzenne wykraczają poza skalę nanometryczną, jednak ich struktura wewnętrzna wykazuje własności nanomateriału, np. są to nanocząstki połączone w struktury objętościowe czy materiały posiadające nanopory.
- Materiały dwuwymiarowe 2D²⁹ – są to warstwy, które rozciągają się w dwóch kierunkach przestrzennych (w których nośniki w układzie mogą się swobodnie poruszać), a trzeci wymiar jest ograniczony do nanometrów (występuje zjawisko uwięzienia kwantowego w tym kierunku). Tego typu materiały warstwowe są wykorzystywane w superkondensatorach, czy bateriach litowo-jonowych.
- Materiały jednowymiarowe 1D³⁰ - są to struktury mające dwa wymiary mniejsze niż 100 nm i jeden większy, mogący wchodzić nawet w skalę mikrometryczną. Ze względu na bardzo dużą powierzchnię (w stosunku do objętości), która może być funkcjonalizowana, materiały jednowymiarowe są szczególnie przydatne do budowy detektorów.^{31,32} Są też stosowane w medycynie czy elektronice. Ich przykładem są nanostruktury cylindryczne, np. nanodrut, nanopalczki, czy nanomonety.
- Materiały zerowymiarowe 0D³³ - są to materiały, których wszystkie trzy wymiary przestrzenne są mniejsze niż 100 nm. Ze względu na ograniczenia rozmiarowe zazwyczaj mają symetrię kulistą lub zbliżoną do kulistej. Zaliczamy do nich, np. kropki kwantowe, czy prezentowane w dalszej części nanomateriały sferyczne typu rdzeń-otoczek. Są na tyle małe, że uwiadamniają się w nich efekty uwięzienia kwantowego^{34–36}. Ich rozmiary

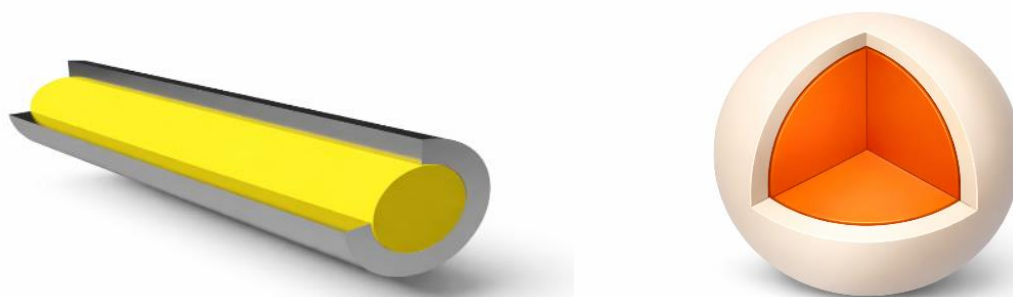
sprawiają, że są szeroko stosowane w naukach i technologiach biologicznych, nanomedycynie, biosensorach, bioczipach lub bioelektronice.^{33,37–40}

Należy przy tym pamiętać, że wprowadzona klasyfikacja ma charakter przybliżony, umowny.

W niniejszej pracy zostaną omówione wyniki dotyczące transportu energii wzbudzenia w układach zerowymiarowych o symetrii kulistej oraz w cylindrycznych układach jednowymiarowych.

Nanomateriały hybrydowe typu rdzeń-otoczka

Szczególną grupę nanomateriałów stanowią materiały hybrydowe typu rdzeń-otoczka. Mogą przyjmować one różnorodne kształty i być zaliczane zarówno do materiałów jedno-, dwu-, trój- lub zerowymiarowych.^{41–45} Struktury tego typu zbudowane są z co najmniej dwóch warstw. Wewnętrzną część stanowi rdzeń (zwany też jądrem), który jest otoczony zewnętrzną otoczką (powłoką). Nanostruktury typu rdzeń-otoczka mogą być zbudowane zarówno z komponentów organicznych jak i nieorganicznych, a także mogą stanowić ich organiczno-nieorganiczne połączenie. Materiały hybrydowe typu rdzeń-otoczka są bardzo interesujące ze względu na ich własności. Odpowiednie zaprojektowanie materiału pozwala na czerpanie korzyści zarówno z cech materiału rdzenia jak i otoczki a także na eliminowanie ich wad. Otoczka może pełnić funkcję ochronną, ograniczając wpływ środowiska zewnętrznego, a także modyfikować właściwości optyczne i elektronowe rdzenia. W literaturze opisywane są również struktury typu *yolk-shell*⁴⁶, w których pomiędzy rdzeniem a otoczką występuje wolna przestrzeń. Dzięki temu znajdują one zastosowanie m.in. w dostarczaniu leków. Możliwe jest także tworzenie struktur wielowarstwowych (multi-shell)^{47,48}. Przykładowe struktury typu rdzeń-otoczka zobrazowano na rysunku 1.2.



Rysunek 1.2. Przykłady struktur typu rdzeń-otoczka: nanodrut (po lewej) i struktura kulista (po prawej).

2. Symulacje Monte Carlo

W badaniach prezentowanych w niniejszej pracy do obliczeń numerycznych była wykorzystywana metoda symulacji Monte Carlo z algorytmem „krok po kroku” bazującym na algorytmie opracowanym pierwotnie przez Metropolisa⁴⁹. Metoda Monte Carlo jest powszechnie stosowaną techniką obliczeniową służącą do symulacji procesów i analizy różnorodnych układów fizycznych. Opiera się ona na losowym próbkowaniu w celu modelowania zachowania układów, co sprawia, że nadaje się do badania zarówno prostych jak i bardzo złożonych systemów. W istocie przypomina ona grę losową, w której bazując na generatorach liczb pseudolosowych ustala się początkowy stan układu, a następnie każda iteracja reprezentuje inny możliwy stan lub konfigurację. Początkowy układ ewoluuje zgodnie z regułami probabilistycznymi, a po wystarczającej liczbie iteracji obliczana jest wartość średnia obserwowanej wielkości w celu oszacowania zachowania układu.

W prezentowanych przypadkach symulowane będą trzy przypadki:

- 1) Försterowski Rezonansowy Transfer Energii
- 2) Migracja energii w jednoskładnikowym zbiorze donorów
- 3) Przypadek łączony, gdy możliwa jest zarówno migracja energii w zbiorze donorów jak i transfer energii do akceptora

W każdym przypadku pierwotnie wzbudzony donor może również zostać dezaktywowany bezpromieniście lub poprzez emisję kwantu światła. Tym przypadkom odpowiada człon $\frac{1}{\tau_{0D}}$, gdzie τ_{0D} to średni czas życia donora w przypadku nieobecności akceptora.

W symulacji w pierwszej kolejności muszą zostać rozlosowane molekuly. W programie zaczynam od losowania położenia donorów (w przypadku pierwszym liczba donorów $M = 1$). W programie każdej molekuule będzie odpowiadać punkt, jednak w rzeczywistości molekuly mają swoje wymiary przestrzenne, które trzeba uwzględnić choćby ze względu na ograniczenia steryczne przy losowaniu ich położenia. W swoich programach robię to poprzez parametr najmniejszego zbliżenia, który został dobrany jako $0,5 \text{ nm}$, co odpowiada liniowemu rozmiarowi typowej cząsteczki barwnika. Oznacza to, że żadna z wylosowanych molekuł nie może znajdować się bliżej od uprzednio wylosowanej molekuly niż $0,5 \text{ nm}$. Gdyby odległość pomiędzy molekułami była mniejsza, to położenie nie zostałoby zapisane. Wtedy nastąpi ponowne wylosowanie położenia molekuly o tym samym numerze. W taki sam sposób rozlosowywane są donory jak i akceptory, jeśli znajdują się one w układzie.

Do realizacji obliczeń numerycznych wykorzystano język Python w dystrybucji Anaconda oraz środowisko programistyczne Spyder. Skorzystano z bibliotek : *NumPY*,

Math, Numba. W programach korzystam z generatora liczb pseudolosowych bazującego na algorytmie *Mersenne Twister*⁵⁰, który losuje liczby z okresem 2^{19937} , co stanowi bardzo dobre przybliżenie liczb losowych. Następnie następuje absorpcja światła, w rezultacie czego jeden z donorów zostaje wzbudzony. Mając rozlosowany układ molekuł należy określić parametry transferu i migracji pomiędzy molekułami. Układ jest skończony, dlatego nie wprowadza się okresowych warunków brzegowych, jak to zazwyczaj ma miejsce w symulacjach transportu energii w układach nieskończonych. Aby określić parametry transportu elektronowej energii wzbudzenia tworzy się macierz odległości, odpowiednio r_{DD} lub r_{DA} w przypadku migracji i transferu, lub obie, gdy rozważany jest przypadek, gdzie oba procesy mogą zachodzić w układzie.

$$r^{DD} = \begin{pmatrix} r_{11}^{DD} & r_{12}^{DD} & r_{13}^{DD} & \dots & r_{1M}^{DD} \\ r_{21}^{DD} & r_{22}^{DD} & r_{23}^{DD} & \dots & r_{2M}^{DD} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ r_{M1}^{DD} & \dots & \dots & \dots & r_{MM}^{DD} \end{pmatrix} \quad r^{DA} = \begin{pmatrix} r_{11}^{DA} & r_{12}^{DA} & r_{13}^{DA} & \dots & r_{1N}^{DA} \\ r_{21}^{DA} & r_{22}^{DA} & r_{23}^{DA} & \dots & r_{2N}^{DA} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ r_{M1}^{DA} & \dots & \dots & \dots & r_{MN}^{DA} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Elementy diagonalne macierzy mają wartość 0. W przypadku FRET, gdy w układzie jest tylko 1 donor, macierz r_{DA} redukuje się do wektora, $r_{DA} = (r_{11}^{DA}, r_{12}^{DA}, r_{13}^{DA}, \dots, r_{1N}^{DA})$.

Znając odległości między molekułami oraz ich momenty dipolowe można obliczyć również stałe szybkości migracji i transferu zgodnie ze wzorem (1) z dodatkowym uwzględnieniem rzeczywistych orientacji kątowych molekuł względem siebie (tj. $\omega^{DA} = \frac{\kappa^2}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA}}{R} \right)^6$) i zapisać je w macierzach ω_{ij}^{DD} i ω_{ij}^{DA} takich, że

$$\omega_{ij}^{DD} = \begin{pmatrix} \omega_{11}^{DD} & \omega_{12}^{DD} & \omega_{13}^{DD} & \dots & \omega_{1M}^{DD} \\ \omega_{21}^{DD} & \omega_{22}^{DD} & \omega_{23}^{DD} & \dots & \omega_{2M}^{DD} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \omega_{M1}^{DD} & \dots & \dots & \dots & \omega_{MM}^{DD} \end{pmatrix} \quad \omega_{ij}^{DA} = \begin{pmatrix} \omega_{11}^{DA} & \omega_{12}^{DA} & \omega_{13}^{DA} & \dots & \omega_{1N}^{DA} \\ \omega_{21}^{DA} & \omega_{22}^{DA} & \omega_{23}^{DA} & \dots & \omega_{2N}^{DA} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \omega_{M1}^{DA} & \dots & \dots & \dots & \omega_{MN}^{DA} \end{pmatrix} \quad (10)$$

gdzie kolejne ω_{ij} wyrażają stałe szybkości od wzbudzonego donora do kolejnych molekuł. Elementy diagonalne powyższych macierzy są równe 0.

W przypadku większej niż 1 liczby molekuł donora w układzie, należy wybrać, która z molekuł została w chwili początkowej $t = 0$ wzbudzona poprzez absorpcję promieniowania elektromagnetycznego. W tym celu każdej molekułce przypisuje się wagę, z jaką może zostać wzbudzona, tzn. zakładając, że kierunek światła jest w kierunku osi z $E = (0,0,1)$, molekuły,

których dipolowy moment przejścia znajduje się w tym samym lub zbliżonym kierunku mają duże szanse na wzbudzenie. Natomiast molekuly mające dipolowy moment przejścia prostopadły do kierunku padającego promieniowania nie zostaną wzbudzone. Ponieważ będziemy rozważać układy tylko o pojedynczych wzbudzeniach do symulacji musimy wylosować kierunek momentu dipolowego pierwotnie wzbudzonej molekuly. Prawdopodobieństwo wzbudzenia molekuly przy zadanym kącie θ momentu dipolowego od osi z jest proporcjonalne do $\cos^2 \theta$. Dla jednorodnie rozlosowanych momentów dipolowych prawdopodobieństwo znalezienia molekuly o danym θ jest proporcjonalne do $\sin \theta$. Zatem prawdopodobieństwo tego, że wzbudzona została molekula charakteryzująca się danym θ jest proporcjonalne do iloczynu tych prawdopodobieństw $\cos^2 \theta \sin \theta$. Po normalizacji rozkładu oraz zastosowaniu metody odwrócenia dystrybucyjności można wylosować θ pierwotnie wzbudzonej molekuly jako:

$$\theta = \arccos\left([1 - 2r]^{\frac{1}{3}}\right) \quad (11)$$

Gdzie r jest jednorodnie rozlosowaną liczbą losową z przedziału $(0,1)$.

Następnie trzeba określić w jaki sposób wzbudzony donor ulegnie dezaktywacji: czy będzie to dezaktywacja bezpromienista niezwiązana z transportem energii wzbudzenia lub emisja kwantu światła (a_1) zwana dalej dezaktywacją spontaniczną, czy będzie to migracja energii wzbudzenia (a_2), czy będzie to transfer energii do akceptora (a_3). Oblicza się całkowite stałe szybkości zajścia poszczególnych procesów jako^{51, 52}:

$$a_1 = \frac{1}{\tau_{0D}}, \quad a_{2j} = \sum_{i=1}^M \omega_{ji}^{DD}, \quad a_{3j} = \sum_{i=1}^N \omega_{ji}^{DA}$$

Przy czym, jeśli w danym przypadku migracja lub transfer nie są możliwe to odpowiednie stałe ω^{DD} lub ω^{DA} są równe 0. M, N oznaczają odpowiednio liczbę donorów i akceptorów w rozpatrywanym przypadku. Prawdopodobieństwa zajścia poszczególnych procesów zależą od tego, która molekula jest aktualnie wzbudzona, dlatego w przypadku migracji energii, po każdym akcie migracji należy obliczyć nowe wartości parametrów a_{2j}, a_{3j}, A .

$$A = a_1 + a_{2j} + a_{3j} \quad (12)$$

Następnie losowana jest liczba losowa r i korzystając z metody odwracania dystrybucyjności, zgodnie ze wzorem dla losowania z rozkładu wykładniczego:

$$t = -\left(\frac{1}{A}\right) * \ln(1 - r) \quad (13)$$

Określany jest czas, w którym wzbudzony donor powraca do stanu podstawowego. Informacja ta jest zbierana do późniejszego wykorzystania.

Kolejną rzeczą jest określenie jaki proces zaszedł: czy była to dezaktywacja spontaniczna, czy migracja energii, czy transfer elektronowej energii wzbudzenia. W tym celu losuje się kolejną liczbę losową r i układa następujący układ nierówności:

$$\begin{aligned} 0 \leq Ar < a_1 & \quad \text{dezaktywacja spontaniczna} \\ a_1 \leq Ar < a_1 + a_2 & \quad \text{migracja energii} \\ a_1 + a_2 \leq Ar < A & \quad \text{transfer energii} \end{aligned} \quad (14)$$

Jeśli nastąpiła dezaktywacja spontaniczna lub transfer energii (w przypadku stosowanego tutaj założenia o braku możliwości transferu powrotnego) uznaje się, że energia wzbudzenia opuściła zbiór donorów, a wyznaczony wcześniej czas t zapisywany jest w macierzy czasów. Dane te posłużą do określenia zaniku natężenia fluorescencji donora w czasie. Jeśli jednak nastąpiła migracja elektronowej energii wzbudzenia to należy ustalić jaka molekula jest obecnie wzbudzona. Robi się to poprzez wylosowanie kolejnej liczby losowej r i ułożenie kolejnego układu nierówności:

$$\begin{aligned} 0 \leq r < \sum_{i=1}^1 \omega_{DD}[1, i] \\ \sum_{i=1}^1 \omega_{DD}[1, i] \leq r < \sum_{i=1}^2 \omega_{DD}[1, i] \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^{M-1} \omega_{DD}[1, i] \leq r < \sum_{i=1}^M \omega_{DD}[1, i]. \end{aligned} \quad (15)$$

Numer nierówności i , która będzie spełniona określa numer kolejnej wzbudzonej molekuly donora. Należy powtórzyć cały proces poczynszty od wyznaczenia nowych wartości a_{2j} , a_{3j} , A .

Trzeba pamiętać, aby uwzględnić, że w przypadku, gdy na początku zaszła migracja, energia wzbudzenia cały czas utrzymywana jest w układzie, dlatego po wylosowaniu nowego czasu dezaktywacji obecnie wzbudzonej molekuly trzeba dodać go do uprzednio uzyskanego czasu t , aby zachować ciągłość opisu procesów w układzie.

Ostateczny czas opuszczenia zbioru donorów przez energię wzbudzenia zapisywany jest do wektora czasu i służy do określenia natężenia fluorescencji donora w czasie.

Korzystając z przedstawionego algorytmu symulacji można otrzymać nie tylko dane o dezaktywacji układu, ale również statystykę porównującą liczbę samoistnych dezaktywacji z liczbą dezaktywacji poprzez transfer i przez migrację energii.

Przedstawiony algorytm został zaadoptowany i dostosowany do potrzeb tej rozprawy z pracy „*Monte-Carlo Simulation of Energy Migration in Uniaxially Oriented Polymer Films*”⁵².

3. Rozkład jednorodny

Przedmiotem przeprowadzonych badań było zjawisko transportu elektronowej energii wzbudzenia w nanoskali w układach, charakteryzujących się jednorodnym rozmieszczeniem molekuł. Jednorodność ta oznacza stałą gęstość molekuł odpowiednio na powierzchni (dla molekuł przyłączonych do powierzchni) lub w objętości (dla molekuł rozmieszczonych w otocze), przy czym nie implikuje ona jednakowych odległości pomiędzy molekułami.

W przypadku molekuł przyłączonych do powierzchni sfery jednorodny rozkład można uzyskać, posługując się układem współrzędnych sferycznych poprzez losowanie współrzędnych kątowych. Promień sfery jest stały i równy R , natomiast kąty wyznacza się zgodnie z zależnościami:

$$\varphi = 2\pi u_1, \quad \theta = \arccos(2u_2 - 1), \quad (16)$$

gdzie u_1, u_2 to liczby losowe $\in (0,1)$. Taki sposób losowania zapewnia jednorodny rozkład punktów na powierzchni sfery.

Analogiczne podejście stosuje się w przypadku geometrii cylindrycznej. Należy ustalić, czy losowana molekula znajduje się na powierzchni bocznej walca, czy na którejś z jego podstaw. Oznaczając powierzchnie dolnej podstawy jako P_D , powierzchnię górnej podstawy jako P_G i powierzchnię boczną jako P_B . Dzielimy całkowitą powierzchnię na trzy przedziały, normujemy i poprzez losowanie liczby losowej z przedziału $(0,1)$ ustalamy, gdzie znajduje się molekula. Dla molekuł rozmieszczonych na powierzchni bocznej walca współrzędne wyznacza się jako:

$$z = Hu_1, \quad \varphi = 2\pi u_2, \quad (17)$$

gdzie H oznacza długość walca, natomiast współrzędna radialna ρ jest stała i równa promieniowi walca $\rho = R$.

W przypadku molekuł zlokalizowanych na podstawach walca ($z = 0$ lub $z = H$) współrzędne wyznacza się jako:

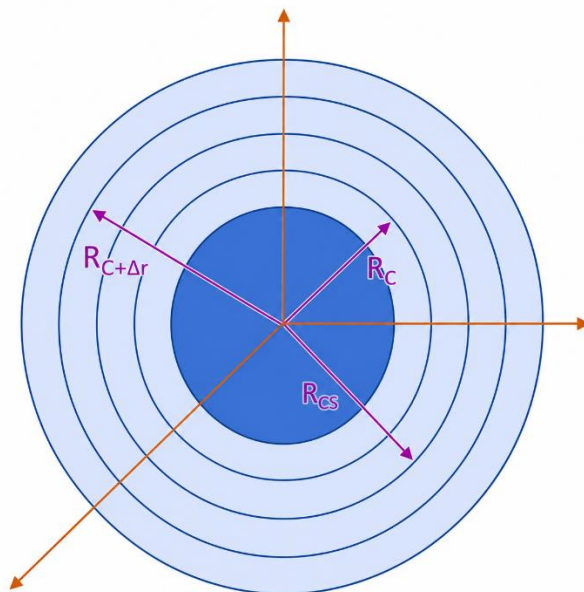
$$\rho = R\sqrt{u_1}, \quad \varphi = 2\pi u_2, \quad (18)$$

co zapewnia jednorodny rozkład na powierzchni koła.

W przypadku rozmieszczenia objętościowego analizowany układ stanowi nanostrukturę typu rdzeń–otoczka, w której molekuly są rozmieszczone w całej objętości otoczki. Proste losowanie położenia molekuł w układzie współrzędnych sferycznych (poprzez losowanie dwóch kątów i promienia z rozkładu jednostajnego) nie prowadzi jednak do jednorodnego rozkładu przestrzennego. Wynika to z faktu, że liczba molekuł przypadających

na warstwy o jednakowej grubości byłyby niezależne od promienia. W konsekwencji warstwy położone bliżej rdzenia charakteryzowałyby się większą gęstością molekuł niż warstwy zewnętrzne.

W celu analizy rozkładu przestrzennego rozważaną otoczkę można podzielić na cienkie warstwy sferyczne o grubości Δr , jak przedstawiono na rysunku 3.1. Warstwy te mają jednakową grubość, natomiast ich objętość rośnie wraz ze wzrostem promienia, co oznacza, że warstwy położone bliżej rdzenia mają mniejszą objętość niż warstwy zewnętrzne.



Rysunek 3.1. Schemat nanostruktury typu rdzeń-otoczek o promieniu R_{CS} ($R_{core-shell}$), gdzie R_C oznacza promień jądra, z otoczką podzielonym na cienkie warstwy.

Chcemy znaleźć taką gęstość prawdopodobieństwa rozkładu molekuł $\rho(r)$, aby stosunek prawdopodobieństwa znalezienia molekuly w poszczególnych warstwach był proporcjonalny do stosunku powierzchni tych warstw. Oznacza to, że dla dwóch warstw o promieniach r_1 oraz r_2 zachodzi zależność:

$$\frac{\rho(r_1)}{\rho(r_2)} = \frac{S_{r_1}}{S_{r_2}}, \quad (19)$$

gdzie r_1, r_2 odpowiadają dwóm różnym warstwom, natomiast $S_{r_1(r_2)}$, oznacza pole powierzchni sfery o promieniu r_1 (r_2). W związku z tym gęstość prawdopodobieństwa znalezienia molekuł w danej warstwie przyjmie postać:

$$\rho(r) = \frac{4\pi r^2}{c}. \quad (20)$$

Funkcja $\rho(r)$, jako gęstość prawdopodobieństwa, musi spełniać warunek normalizacji:

$$\int_{r_{min}}^{r_{max}} \rho(r) dr = \frac{4\pi}{3c} (r_{max}^3 - r_{min}^3) = 1. \quad (21)$$

Wtedy współczynnik c jest tożsamościowy z objętością rozważanej otoczki, natomiast gęstość $\rho(r)$ przyjmuje postać:

$$\rho(r) = \frac{3r^2}{(r_{max}^3 - r_{min}^3)} \quad (22)$$

Aby pokazać, że rozkład $\rho(r)$ jest rozkładem jednorodnym należy sprawdzić, czy jeśli z otoczki wybierze się dwa dowolne infinitezymalnie małe obszary o tej samej objętości to prawdopodobieństwo znalezienia molekuly w obu obszarach będzie takie samo. Niech $f(r, \theta, \varphi)$ oznacza łączną gęstość prawdopodobieństwa zmiennych losowych r, θ i φ . Jednorodność rozkładu oznacza, że prawdopodobieństwo znalezienia molekuly w takich obszarach jest jednakowe.

$$\frac{f(r_1, \theta_1, \varphi_1) dr_1 d\theta_1 d\varphi_1}{f(r_2, \theta_2, \varphi_2) dr_2 d\theta_2 d\varphi_2} \stackrel{?}{=} 1 \quad (23)$$

Zmienne θ, φ są niezależne od r w związku z czym rozkład f faktoryzuje się następująco: $g(\theta, \varphi)\rho(r)$. Prowadzi to do zależności:

$$\frac{f(r_1, \theta_1, \varphi_1) dr_1 d\theta_1 d\varphi_1}{f(r_2, \theta_2, \varphi_2) dr_2 d\theta_2 d\varphi_2} = \frac{g(\theta_1, \varphi_1) d\theta_1 d\varphi_1 \rho(r_1) dr_1}{g(\theta_2, \varphi_2) d\theta_2 d\varphi_2 \rho(r_2) dr_2} \quad (24)$$

Dalej można zauważyć, że $g(\theta_x, \varphi_x) d\theta_x d\varphi_x$ dla $x \in \{1, 2\}$ jest prawdopodobieństwem wylosowania molekuly na pewnym wycinku sfery o dowolnym promieniu określonym przez kąty $d\theta_x, d\varphi_x, \theta_x, \varphi_x$. Oznaczmy przez s'_{r_x} pole tego wycinka dla sfery o promieniu r_x . Ponieważ $g(\theta_x, \varphi_x)$ jest z założenia jednorodnym rozkładem na sferze, to wspomniane prawdopodobieństwo można obliczyć jako stosunek pola wyznaczonego wycinka do pola sfery:

$$g(\theta_x, \varphi_x) d\theta_x d\varphi_x = \frac{s'_{r_x}}{S_{r_x}} \quad (25)$$

Podstawiając powyższą zależność do równania (24), otrzymujemy:

$$\frac{f(r_1, \theta_1, \varphi_1) dr_1 d\theta_1 d\varphi_1}{f(r_2, \theta_2, \varphi_2) dr_2 d\theta_2 d\varphi_2} = \frac{s'_{r_1} dr_1 \rho(r_1) S_{r_2}}{s'_{r_2} dr_2 \rho(r_2) S_{r_1}} \quad (26)$$

Następnie można zauważyć, że $s'_{r_1} dr_1$ oraz $s'_{r_2} dr_2$ odpowiadają objętościom porównywanych obszarów, które z założenia są równe. W związku z tym powyższy iloraz przyjmuje postać:

$$\frac{\rho(r_1) S_{r_2}}{\rho(r_2) S_{r_1}} = 1, \quad (27)$$

co po prostym przekształceniu prowadzi do relacji (19). Zatem wykorzystana relacja zapewnia jednorodność rozkładu w otoczce. Oznacza, że przyjęta postać $\rho(r)$ zapewnia jednorodność rozkładu w objętości rozważanej otoczki.

Pozostaje jeszcze kwestia zastosowania numerycznego takiego rozkładu. Można ją zrealizować metodą odwracania dystrybuanty. W tym celu losuje się liczbę c' z przedziału $(0,1)$ i przyrównuje ją do dystrybuanty zmiennej losowej r :

$$\int_{-\infty}^{r'} \rho(r) dr = c' \quad (28)$$

W rozważanym przypadku dolną granicę całkowania stanowi najmniejszy promień:

$$\int_{r_{min}}^{r'} \rho(r) dr = c' . \quad (29)$$

Stąd:

$$r' = \sqrt[3]{c'(r_{max}^3 - r_{min}^3) + r_{min}^3} \quad (30)$$

jest zmienną losową o rozkładzie charakteryzującym się gęstością prawdopodobieństwa $\rho(r')$.

Można zauważyć, że maksymalna odległość na jakiej może znajdować się akceptor r_{max} odpowiada promieniowi całej struktury R_{CS} , natomiast najmniejsza odległość r_{min} odpowiada promieniowi jądra struktury R_C .

4. Försterowski Rezonansowy Transfer Energii na powierzchni sfery

Pierwszym z rozważonych przypadków jest FRET na sferze⁵³. W układzie znajduje się jeden donor i zmienna liczba N akceptorów. W chwili początkowej $t = 0$ donor zostaje wzbudzony. Może on ulec dezaktywacji na trzy sposoby:

- 1) dezaktywacja bezpromienista niezwiązana z transferem energii wzbudzenia
- 2) emisja kwantu promieniowania
- 3) transfer elektronowej energii wzbudzenia do akceptora.

Pierwsze dwa procesy mają charakter spontaniczny i zachodzą niezależnie od obecności akceptorów. Są one związane ze średnim czasem życia donora w stanie wzbudzonym τ_{0D} i występują również w układzie pozbawionym akceptorów.

Prawdopodobieństwo tego, że donor, który był wzbudzony w czasie $t = 0$ jest nadal wzbudzony w czasie t oznaczane jako $P_D(t)$ spełnia następujące równanie:

$$\frac{dP_D(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{0D}}P_D(t) - \sum_{k=1}^N \omega^{DA}(r_{DA_k})P_D(t) \quad (31)$$

gdzie ω^{DA} jest stałą szybkości transferu, jak to zostało pokazane w równaniu (1). Pierwszy człon prawej strony równania opisuje dezaktywację spontaniczną. Dla wygody obliczeń można wyeliminować zanik wykładniczy poprzez wprowadzenia funkcji $P'(t)$, takiej że

$$P'(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{0D}}\right) P(t). \quad (32)$$

która opisuje prawdopodobieństwo, że donor wzbudzony w chwili $t = 0$ nie przekazał energii wzbudzenia w procesie transferu do chwili t .

Wówczas równanie (31) przyjmuje postać:

$$\frac{dP'(t)}{dt} = - \sum_{k=1}^N \omega^{DA}(r_{DA_k}) P'_D(t). \quad (33)$$

co prowadzi do rozwiązania:

$$P'(t) = P'(t=0) \exp\left(-t \sum_{k=1}^N \omega^{DA}(r_{DA_k})\right). \quad (34)$$

W rzeczywistych przypadkach interesuje nas nie prawdopodobieństwo dla pojedynczego donora, lecz wartość uśredniona po całym zespole $\langle P'(t) \rangle$. Ostatecznie

natężenie fluorescencji donora wyrażone jest poprzez to uśrednione prawdopodobieństwo w postaci:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{0D}}\right) \langle P'(t) \rangle. \quad (35)$$

Wielkość $\langle P'(t) \rangle$ jest zależna od położenia donora i akceptorów i w przypadku braku zależności między położeniami molekuł można ją opisać jako:

$$\langle P'(t) \rangle = \int_S f_D(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 \int_S f_A(\mathbf{r}_1) \exp(-\omega^{DA}(r_{DA})t) d\mathbf{r}_1 \dots \int_S f_A(\mathbf{r}_N) \exp(-\omega^{DA}(r_{DA})t) d\mathbf{r}_N, \quad (36)$$

gdzie S oznacza powierzchnię sfery, na której rozmieszczone są molekuly, $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ oznaczają położenia akceptorów od pierwszego do N – tego, $\mathbf{r}_0$ oznacza położenie donora, natomiast $f_D(\mathbf{r}_0)$ i $f_A(\mathbf{r}_N)$ oznaczają odpowiednio funkcję rozkładu donora i akceptora na powierzchni sfery.

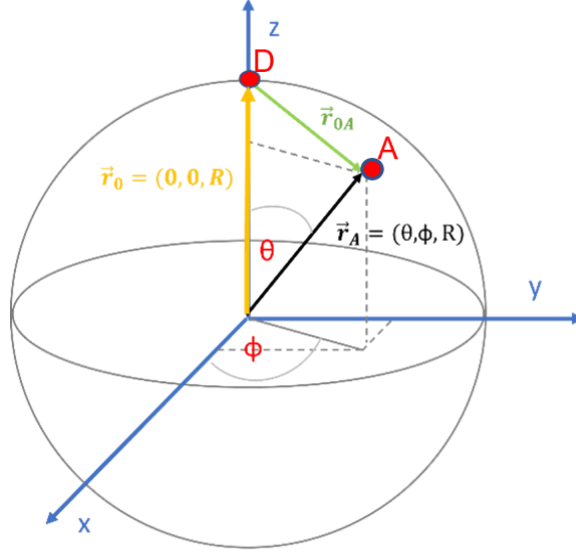
Ponieważ wszystkie akceptory są nierozróżnialne, a stała szybkości transferu zależy tylko od odległości pomiędzy donorem i akceptorem, a nie od położenia innych akceptorów w układzie, to równanie (36) można zapisać jako:

$$\langle P'(t) \rangle = \int_S f_D(\mathbf{r}_D) \left[\int_S f_A(\mathbf{r}_A) \exp(-\omega^{DA}(r_{DA})t) d\mathbf{r}_A \right]^N d\mathbf{r}_D. \quad (37)$$

Dla jednorodnego rozkładu akceptorów na sferze funkcja f_A przyjmuje postać:

$$f_A(r_A) = \frac{1}{4\pi R^2} \quad (38)$$

Zauważmy dalej, że jeśli dobierzemy układ współrzędnych tak, aby środek kuli, na której powierzchni rozłożone są molekuly znajdował się w początku układu współrzędnych, to układ będzie niezmienniczy względem obrotów. W wyniku tego całkowanie po położeniu donora upraszcza się. Innymi słowy, zawsze bez straty ogólności możemy obrócić układ tak, aby donor był w pozycji $(0,0,R)$ jak to zostało przedstawione na rysunku 4.1.



Rysunek 4.1. Schematyczne przedstawienie układu sferycznego o promieniu R , zawierającego 1 donor i N molekuł akceptora rozmieszczonych jednorodnie na powierzchni sfery.

Całka po powierzchni sfery może zostać zapisana przez dwie całki po współrzędnych kątowych przemnożone przez promień sfery. Wówczas otrzymujemy:

$$\langle P'(t) \rangle = \left[\int_0^\pi \frac{\sin\theta}{2} \exp(-\omega^{DA}(r_{DA})t) d\theta \right]^N \quad (39)$$

Korzystając z zależności (31), daje nam to wzór na natężenie fluorescencji donora:

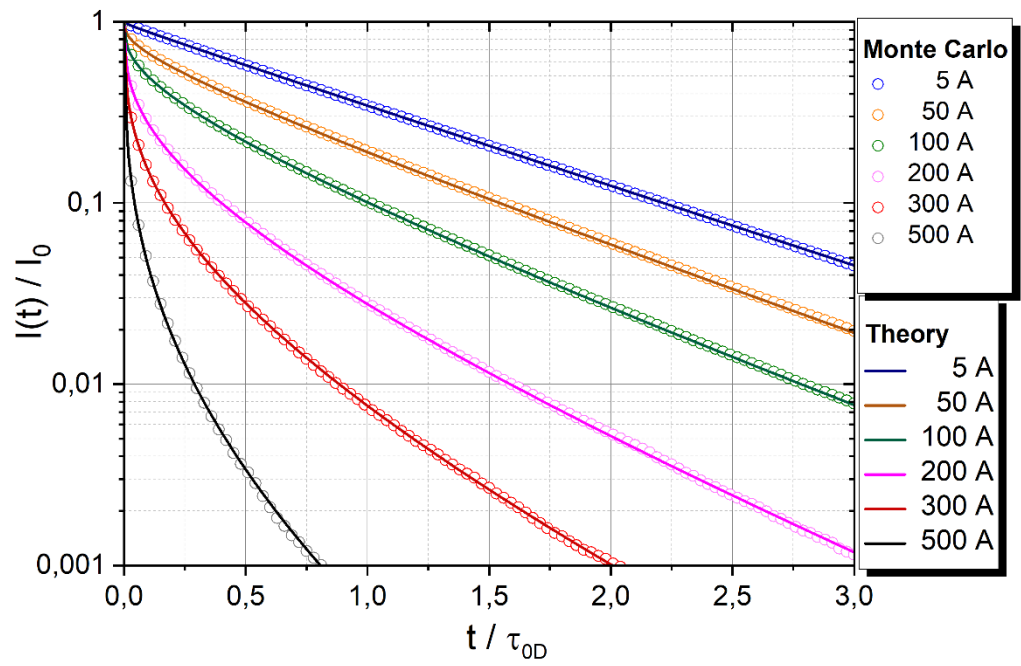
$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{0D}}\right) \left[\int_0^\pi \frac{\sin\theta}{2} \exp(-\omega^{DA}(r_{DA})t) d\theta \right]^N. \quad (40)$$

Opisany powyżej przypadek został przeanalizowany numerycznie przy użyciu symulacji Monte Carlo. Rozważono dwie struktury sferyczne o promieniach $R = 25 \text{ nm}$ oraz $R = 50 \text{ nm}$. Mniejszy z promieni został wybrany, ponieważ jest on przebadany w literaturze ze względu na fakt, że struktury o takich rozmiarach najlepiej wnikają do komórki, co czyni ten rozmiar nanomateriałów interesującym ze względów aplikacyjnych.^{54,55} Z kolei promień równy 50 nm, (średnica 100 nm) stanowi granicę pomiędzy materiałami 0 wymiarowymi, a wyższymi wymiarami, dlatego również wart jest zbadania. Dodatkowo na takich strukturach można się spodziewać wyraźnych efektów związanych z przekazem energii. Wynika to z faktu, że średnica nanostruktury jest około rząd wielkości większa niż promień krytyczny. Przy większych strukturach obsadzenie fluoroforów może być zbyt znikome, żeby zaobserwować

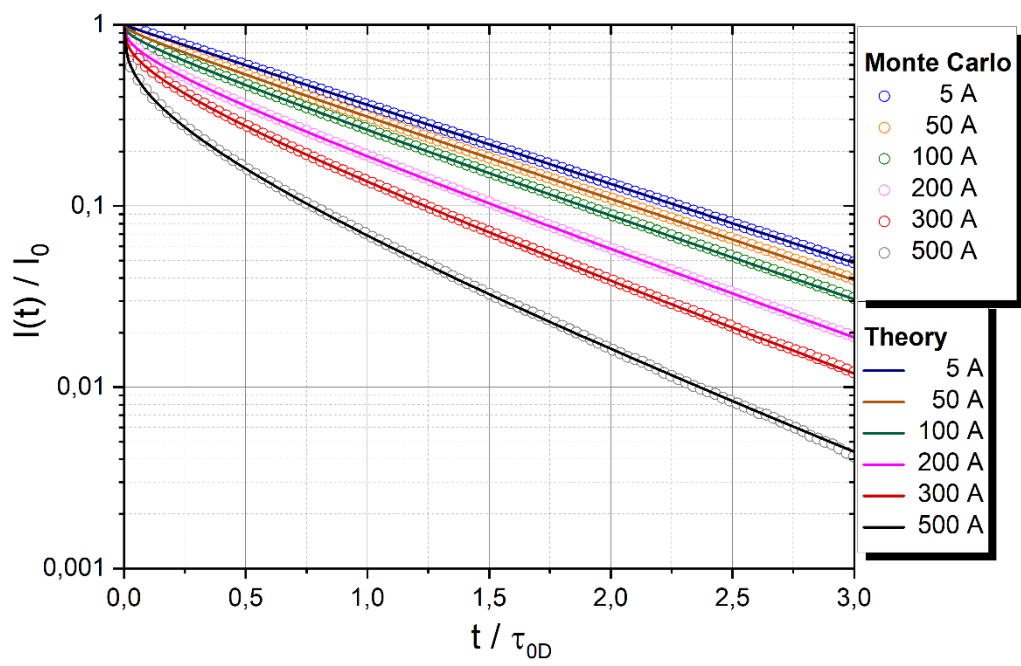
wyraźne efekty. Z kolei dla zbyt małych struktur należałoby uwzględnić, że możliwe są inne mechanizmy przekazu energii niż dipol-dipolowy. Parametry transferu przyjęto dla przykładowej pary molekuł: Rodamina 110 jako donor oraz Rodamina 101 jako akceptor²¹. Bazując na pomiarach wcześniej wykonywanych w naszym zakładzie określono, że promień Förstera dla tej pary wynosi $R_0^{DA} = 5 \text{ nm}$, natomiast parametr najmniejszego zbliżenia przyjęto jako $r_c = 0,5 \text{ nm}$. Pozwala to skupić się na zależności transferu energii od odległości donor–akceptor oraz czynnika orientacyjnego. Średni czas życia donora w nieobecności akceptora wynosi $\tau_{0D} = 3,14 \text{ ns}$. Uśredniony czynnik orientacyjny przyjęto jako $\langle \kappa^2 \rangle = 0,476$, co odpowiada przypadkowi nierotujących dipoli. Wyniki przedstawiono na rysunku 4.2. Podstawową wielkością opisującą efektywność FRET jest względne natężenie fluorescencji donora $\frac{I}{I_0}$, które stanowi miarę wygaszenia sygnału fluorescencyjnego. W przypadku braku transferu energii zanik natężenia fluorescencji ma charakter wykładniczy. W obecności akceptorów, na skutek transferu energii, zanik odbiega od przebiegu wykładniczego.

Analizując krzywe zaniku przedstawione na rysunku 4.2. można zaobserwować, że dla mniejszej struktury o promieniu $R = 25 \text{ nm}$ tempo zaniku natężenia fluorescencji donora jest znacznie większe niż dla struktury o promieniu $R = 50 \text{ nm}$ przy tej samej liczbie molekuł w układzie. Jest to zgodne z oczekiwaniami, ponieważ, przy mniejszym promieniu sfery, średnie odległości między molekułami są mniejsze, co zwiększa prawdopodobieństwo transferu energii. Wraz ze zmniejszaniem się udziału FRET w procesie dezaktywacji donora, zanik natężenia fluorescencji zbliża się do przebiegu wykładniczego, charakterystycznego dla układu bez akceptorów. Zależność zaniku natężenia fluorescencji donora od rozmiaru struktury w określonym czasie $t = \tau_{0D}$ została przedstawiona na rysunku 4.3. Linia przerywana oznacza asymptotę, do której dążą przedstawione krzywe. Jak wynika z analizy, kluczowe znaczenie w dynamice zbiegania krzywych do asymptoty mają dwa parametry: liczba molekuł w układzie N oraz promień sfery R (ściślej — stosunek R/R_{0D}). Oba te czynniki determinują średnią odległość między molekułami, a tym samym efektywność transferu energii.

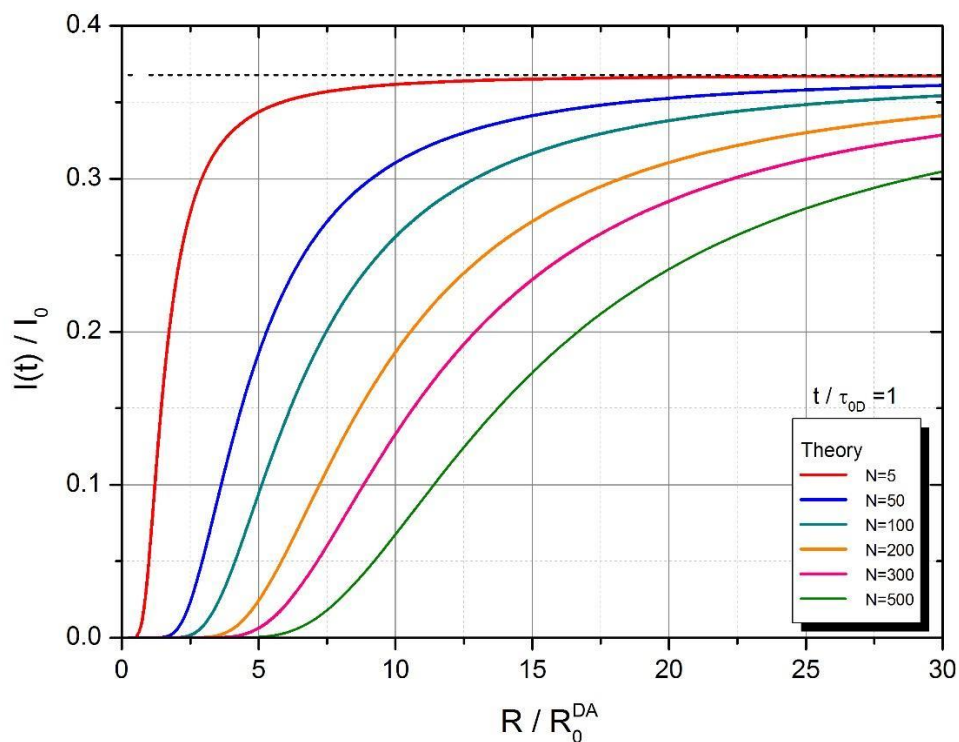
a)



b)



Rysunek 4.2. Zanik natężenia fluorescencji donora w układzie sferycznym o promieniu a) $R = 25 \text{ nm}$ oraz b) $R = 50 \text{ nm}$, obliczony teoretycznie oraz przy pomocy symulacji Monte Carlo.



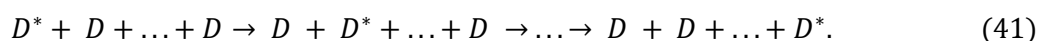
Rysunek 4.3. Zależność zaniku natężenia fluorescencji donora od promienia nanostruktury w czasie $t = \tau_{0D}$.

Podsumowanie

W tym rozdziale został przedstawiony analityczny model na zależność natężenia fluorescencji donora od parametrów rozważanego układu, do których należą rozmiar nanostruktury typu rdzeń-otoczka, liczba fluoroforów znajdujących się w układzie oraz parametry zależne od wybranej pary donor-akceptor, do których należą promień krytyczny na transfer energii oraz średni czas życia donora w nieobecności akceptora. Poprawność modelu została zweryfikowana poprzez symulacje metodą Monte Carlo. Pokazane również zostało, że przy rozpatrywaniu tego zagadnienia warto brać pod uwagę stosunek promienia nanostruktury do promienia krytycznego dla konkretnych molekuł, a nie tyle bezwzględne wymiary obiektu (przy założeniu niezbyt małych struktur) .

5. Migracja elektronowej energii wzbudzenia na powierzchni sfery

W poprzednim rozdziale analizowano układy, w których dominującym mechanizmem dezaktywacji wzbudzonego donora był bezpromienisty transfer energii do akceptorów. W celu pełniejszego opisu procesów zachodzących w badanych nanostrukturach konieczne jest również rozważenie przypadku, w którym w układzie obecne są wyłącznie molekuly donora, a jedynym mechanizmem przekazywania energii jest jej migracja w zbiorze donorów. Dlatego kolejnym rozważanym przypadkiem są nanostruktury typu rdzeń–otoczka, o rdzeniu nieaktywnym optycznie, których powierzchnię obsadzano molekułami jednego rodzaju — donorami^{56,57}. W takim układzie możliwa jest migracja elektronowej energii wzbudzenia od wzbudzonego donora do donora znajdującego się w stanie podstawowym:



Proces migracji energii stanowi mechanizm konkurencyjny wobec spontanicznej dezaktywacji wzbudzonego donora, która może zachodzić zarówno w sposób promienisty, jak i bezpromienisty. Całość procesów zachodzących w układzie można opisać układem równań typu *Master Equation*:

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{0D}}P_i(t) + \sum_{k=1, k \neq i}^M \omega_{ik}^{DD}P_k(t) - \sum_{k=1, k \neq i}^M \omega_{ki}^{DD}P_i(t), \quad (42)$$

gdzie $P_i(t)$ jest prawdopodobieństwem, że i – ta molekula znajduje się w stanie wzbudzonym w chwili czasu t ; τ_{0D} jest średnim czasem życia wzbudzonej molekuly; ω_{xy}^{DD} opisuje prawdopodobieństwa migracji energii z molekuly y do molekuly x .

Rozwiązanie takiego układu równań z uwzględnieniem uśrednienia po konfiguracjach nie jest możliwe wprost, dlatego stosuje się metody przybliżone. W przypadku układów nieskończonych dostępny jest szeroki zakres takich metod^{14,58–61}, natomiast dla układów o ograniczonej objętości i ściśle określonej symetrii konieczne jest zaproponowanie odpowiedniej metodologii obliczeń.

Podobnie jak w przypadku transferu energii pomiędzy molekułami rozmieszczonymi na sferze, z równania (42) eliminuje się człon wykładniczy, stosując zależność (32). Otrzymuje się:

$$\frac{dP'_i}{dt} = \sum_{k \neq i}^M \omega_{ik}^{DD} P'_k(t) - \sum_{k=1, k \neq i}^M \omega_{ki}^{DD} P'_i(t), \quad (43)$$

Rozpatrywany układ równań wygodnie jest zapisać w postaci macierzowej:

$$\frac{d\mathbf{P}(\mathfrak{R}, t)}{dt} = \mathbf{W} \circ \mathbf{P}'(\mathfrak{R}, t) \quad (44)$$

gdzie $\mathbf{P}(\mathfrak{R}, t)$ jest wektorem prawdopodobieństw wzbudzenia poszczególnych molekuł pod warunkiem nie zajścia deekscytacji układu. Prawdopodobieństwa te zależą od rozmieszczenia molekuł $\mathfrak{R}$ oraz od czasu, natomiast $\mathbf{W}$ jest macierzą prawdopodobieństw przejścia pomiędzy molekułami i ma następującą postać:

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} -(\omega_{21}^{DD} + \omega_{31}^{DD} + \dots + \omega_{M1}^{DD}) & \omega_{12}^{DD} & \omega_{13}^{DD} & \dots & \omega_{1M}^{DD} \\ \omega_{21}^{DD} & -(\omega_{12}^{DD} + \omega_{32}^{DD} + \dots + \omega_{M2}^{DD}) & \omega_{23}^{DD} & \dots & \omega_{2M}^{DD} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \omega_{M1}^{DD} & \dots & \dots & \dots & -(\omega_{1M}^{DD} + \omega_{2M}^{DD} + \dots + \omega_{(M-1)M}^{DD}) \end{pmatrix} \quad (45)$$

Wektor prawdopodobieństw wygląda następująco:

$$\mathbf{P}' = \begin{pmatrix} P'_1 \\ P'_2 \\ \vdots \\ P'_M \end{pmatrix} \quad (46)$$

Równanie macierzowe (44) jest układem równań różniczkowych pierwszego rzędu, które ma rozwiązanie w postaci:

$$\mathbf{P}'(\mathfrak{R}, t) = \exp(t\mathbf{W}) \circ \mathbf{P}'(\mathfrak{R}, t = 0) \quad (47)$$

Poszczególne równania można zapisać jako:

$$[\mathbf{P}'(\mathfrak{R}, t)]_j = \sum_k [\exp(t\mathbf{W})]_{jk} [\mathbf{P}'(\mathfrak{R}, t = 0)]_k \quad (48)$$

Współczynnik $[\exp(t\mathbf{W})]_{jk}$ można interpretować jako prawdopodobieństwo przejścia elektronowej energii wzbudzenia z molekuły k do j w czasie t . Dokładne wyznaczenie tych prawdopodobieństw, przy uwzględnieniu losowego rozmieszczenia molekuł, jest bardzo złożone. W celu uzyskania rozwiązania przybliżonego przechodzi się z opisu dyskretnego, określającego, która molekuła jest wzbudzona, do opisu ciągłego, w którym rozpatruje się rozkład wzbudzenia w przestrzeni.

Wprowadza się w tym celu deltę Diraca $\delta(r_i - r)$, która pozwala opisać gęstość prawdopodobieństwa znalezienia wzbudzenia w danym punkcie przestrzeni:

$$\rho(r, t) = \sum_i \delta(r_i - r) P'_i(t) \quad (49)$$

Stosując wzór (48) do równania (49) otrzymuje się:

$$\rho(r, t) = \sum_i \delta(r_i - r) \sum_k \exp(t\mathbf{W})_{ik} \mathbf{P}(0)_k \quad (50)$$

Jeśli pierwotne wzbudzenie znajdowało się na molekuale o położeniu r' wówczas:

$$\mathbf{P}'_k(0) = \delta(r_k - r') \quad (51)$$

co prowadzi do zależności:

$$\rho(r, r', t) = \sum_i \delta(r_i - r) \sum_k \exp(t\mathbf{W})_{ik} \delta(r_k - r') \quad (52)$$

Uśredniając tę gęstość prawdopodobieństwa po rozkładzie molekuł, otrzymuje się funkcję zależną od położenia początkowego i końcowego wzbudzenia:

$$\rho(r, r', t) = \frac{N}{S} \sum_k \sum_i \langle \delta(r_i - r) (\exp(t\mathbf{W}))_{ik} \delta(r_k - r') \rangle \quad (53)$$

Czynnik N/S pojawia się jako efekt przejścia od opisu dyskretnego (sumy po molekułach) do ciągłej gęstości na powierzchni. Otrzymane wyrażenie można interpretować jako funkcję Greena. Można je rozdzielić na dwie części: elementy diagonalne ($k = j$), oznaczane jako G^{SD} odpowiadające tzw. pętlom migracji, czyli procesom, w których wzbudzenie powraca do molekuły początkowej, np. $k \rightarrow i \rightarrow m \rightarrow \dots \rightarrow k$, oraz elementy niediagonalne ($k \neq j$) oznaczane jako G^{DD} , opisujące transport energii do innych molekuł.

Równanie (53) można rozwiązać poprzez rozwinięcie w szereg względem koncentracji molekuł. W tym celu stosuje się najpierw transformatę Laplace'a⁶², a następnie transformatę Fouriera⁶³.

$$\hat{G}^{SD}(\epsilon) = \langle [(\epsilon I - \mathbf{W})^{-1}]_{jj} \rangle_R \quad (54)$$

$$\hat{G}^{DD}(k, \epsilon) = (N - 1) \langle \exp(ikr_{jk}) [(\epsilon I - \mathbf{W})^{-1}]_{jk} \rangle_R \quad (55)$$

gdzie ϵ jest zmienną transformaty Laplace'a zastępującą czas, natomiast k jest zmienną transformaty Fouriera zastępującą położenie, a I jest macierzą identycznościową. W pierwszym z powyższych równań nie występuje zmienna przestrzenna, ponieważ $\hat{G}^{SD}(\epsilon)$ opisuje tzw. pętle migracji. W takim przypadku, zgodnie z równaniem (53) warunek $r_k = r'$ powoduje zanik zależności od położenia.

Funkcje Greena $\hat{G}^{SD}(\epsilon)$ oraz $\hat{G}^{DD}(k, \epsilon)$ są zależne. Muszą spełniać samouzgodnione równanie postaci¹⁶:

$$\epsilon [\hat{G}^{SD}(\epsilon) + \hat{G}^{DD}(k = 0, \epsilon)] = 1 \quad (56)$$

Funkcja $\hat{G}^{SD}(\epsilon)$ po odwrotnej transformacji Laplace'a przechodzi w $G^{SD}(t)$, która opisuje prawdopodobieństwo pozostania wzbudzenia na molekuale pierwotnie wzbudzonej. W takim przypadku kierunek emisji promieniowania jest zbliżony do kierunku promieniowania zaabsorbowanego, co odpowiada wysokiej anizotropii emisji. Wraz z migracją energii do innych molekuł wartość $G^{SD}(t)$ maleje, co w eksperymencie objawia się spadkiem anizotropii emisji. W związku z tym analiza funkcji $G^{SD}(t)$ pozwala na opis oraz wyznaczenie tej obserwowalnej wielkości eksperymentalnej.

Ponieważ składowe prostopadła i równoległa natężenia światła wyemitowanego przez układ po jego wzbudzeniu zależą od funkcji $G^{SD}(t)$, to po wyznaczeniu $\hat{G}^{SD}(\epsilon)$ dla rozważanego jednorodnego rozkładu momentów dipolowych można wykonać odwrotną transformatę Laplace'a i otrzymać zależności:

$$I_{\parallel}(t) = e^{-\frac{t}{\tau_{0D}}} \left(1 + \frac{4}{5} G^{SD}(t) \right) \quad (57)$$

$$I_{\perp}(t) = e^{-\frac{t}{\tau_{0D}}} \left(1 - \frac{2}{5} G^{SD}(t) \right) \quad (58)$$

Prowadzi to bezpośrednio do wyrażenia na anizotropię emisji:

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (59)$$

5.1 Przybliżenie dwu- i trójciałowe

Do wyznaczenia jawnej postaci rozważanych funkcji Greena można zastosować różne metody. Jedną z nich jest rozwinięcie funkcji $\hat{G}^{SD}(\epsilon)$ w szereg względem procesów n -ciałowych, które można traktować jako rozwinięcie względem koncentracji molekuł na powierzchni sfery. Rozwinięcie to, zależne od liczby molekuł N , ma postać:

$$\hat{G}^{SD}(\epsilon, N) = \frac{1}{\epsilon} + \frac{N-1}{S} B_2^{SD}(\epsilon) + \frac{(N-1)(N-2)}{S^2} B_3^{SD}(\epsilon) + \frac{(N-1)(N-2)(N-3)}{S^3} B_4^{SD}(\epsilon) + \dots \quad (60)$$

gdzie $B_n^{SD}(\epsilon)$ są całkami konfiguracyjnymi zawierającymi informację o dynamice migracji energii w izolowanych grupach n -cząstek. Współczynniki $N-1, (N-1)(N-2), \dots$ określają liczbę możliwych wyborów molekuł oddziałujących z molekułą pierwotnie wzbudzoną, z uwzględnieniem kolejności. Współczynnik $1/S^{n-1}$ uwzględnia gęstość występowania danej konfiguracji cząstek jednorodnie rozmieszczonych na powierzchni sfery. W praktyce możliwe jest obliczenie jedynie początkowych wyrazów szeregu. Jako przykład rozważmy przypadek $N=2$. Rozpisując równanie typu Master Equation, otrzymuje się:

$$\frac{dP_1(t)}{dt} = -\omega_{21}P_1(t) + \omega_{12}P_2(t) \quad (61a)$$

$$\frac{dP_2(t)}{dt} = \omega_{21}P_1(t) - \omega_{12}P_2(t) \quad (61b)$$

Przyjmując warunki początkowe $P_1(0) = 1$ i $P_2(0) = 0$ oraz wykonując transformację Laplace'a $L\left\{\frac{dP}{dt}\right\} = \epsilon\hat{P}(\epsilon) - P(0)$, a także uwzględniając, że w rozważanym przypadku $\omega_{12} = \omega_{21} = \omega$ równania (61) przyjmuje postać:

$$\epsilon\hat{P}_1(\epsilon) - 1 = -\omega\hat{P}_1(\epsilon) + \omega\hat{P}_2(\epsilon) \quad (62a)$$

$$\epsilon\hat{P}_2(\epsilon) - 0 = \omega\hat{P}_1(\epsilon) - \omega\hat{P}_2(\epsilon) \quad (62b)$$

Z równania (62b) otrzymuje się:

$$\hat{P}_2(\epsilon) = \frac{\omega}{\epsilon + \omega}\hat{P}_1(\epsilon) \quad (63)$$

Podstawiając powyższe równanie do (62a) otrzymuje się:

$$\epsilon\hat{P}_1(\epsilon) - 1 = -\omega\hat{P}_1(\epsilon) + \omega\frac{\omega}{\epsilon + \omega}\hat{P}_1(\epsilon) \quad (64)$$

co prowadzi do:

$$\hat{P}_1(\epsilon) \left[\frac{\epsilon(\epsilon + 2\omega)}{\epsilon + \omega} \right] = 1 \quad \rightarrow \quad \hat{P}_1(\epsilon) = \frac{\epsilon + \omega}{\epsilon(\epsilon + 2\omega)} \quad (65)$$

Z przedstawionych wcześniej równań wynika, że otrzymane $\hat{P}_1(\epsilon)$ odpowiada diagonalnemu wkładowi do funkcji Greena $\hat{G}^{SD}(\epsilon)$.

Uśredniając otrzymany wynik po wszystkich możliwych konfiguracjach oraz porównując go z pierwszymi dwoma członami równania (60), które odpowiadają rozwiązaniu w przypadku uwzględnienia tylko dwóch molekuł w układzie, otrzymuje się:

$$\hat{G}^{SD}(\epsilon, 2) = \frac{1}{\epsilon} + \frac{N-1}{S} B_2^{SD}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon} + \frac{B_2^{SD}(\epsilon)}{S} = \left\langle \frac{1}{\epsilon} \left(1 - \frac{\omega}{\epsilon + 2\omega} \right) \right\rangle \quad (66)$$

Zatem całka konfiguracyjna $B_2^{SD}(\epsilon)$ przyjmuje postać:

$$B_2^{SD}(\epsilon) = -\frac{S}{\epsilon} \left\langle \frac{\omega}{\epsilon + 2\omega} \right\rangle = -\frac{1}{\epsilon} \int_S \frac{\omega(r_{12})}{\epsilon + 2\omega(r_{12})} dS \quad (67)$$

Warto zauważyć, że w pracy⁵⁶ zamiast całki konfiguracyjnej $B_2^{SD}(\epsilon)$ wprowadzono funkcję g_2 , powiązaną z nią zależnością:

$$B_2^{SD}(\epsilon) = -\frac{S}{\epsilon} g_2(\xi, \epsilon) \quad (68)$$

Funkcja g_2 ma charakter niemianowany w przeciwieństwie do B_2^{SD} . Zawiera ona zależność od parametru ξ , będącego stosunkiem promienia nanostruktury do promienia krytycznego Förstera.

Natura przybliżenia dwuciałowego sprawia, że jest ono zasadne jedynie przy niskiej gęstości molekuł. Gdy w układzie znajduje się większa ich liczba, co jest sytuacją częstą w eksperymentach, należy zastosować bardziej dokładne metody obliczeniowe poprzez uwzględnienie w modelu oddziaływań trójciałowych. Znając $B_2^{SD}(\epsilon)$ i wiedząc, że jest ono niezależne od liczby rozważanych molekuł, możemy wykorzystać je do obliczenia w analogiczny sposób (przez wzięcie $N = 3$) całki konfiguracyjnej $B_3^{SD}(\epsilon)$.

$$B_3^{SD}(\epsilon) = \frac{S^2}{2} \left\{ \hat{G}^{SD}(\epsilon, N = 3) - \frac{1}{\epsilon} \right\} - SB_2^{SD}(\epsilon)$$

$$= \frac{1}{\epsilon} \int dr_{12} \int dr_{13} (A(r_{12}, r_{13}, \epsilon) - \frac{\omega_{21}}{\epsilon + 2\omega_{21}}) \quad (69)$$

gdzie A ma postać:

$$A(r_{12}, r_{13}, \epsilon) = \frac{1}{2} \epsilon (\omega_{21} + \omega_{31}) + \omega_{21}\omega_{31} + \omega_{21}\omega_{32} + \omega_{31}\omega_{32} + \epsilon^2 + 2\epsilon(\omega_{21} + \omega_{31} + \omega_{32})$$

$$+ 3(\omega_{21}\omega_{31} + \omega_{21}\omega_{32} + \omega_{31}\omega_{32}) \quad (70)$$

Otrzymane wyrażenia pozwalają na wyznaczenie wartości funkcji $\hat{G}^{SD}(\epsilon)$ utożsamianej z anizotropią emisji. Dodatkowo dla funkcji $\hat{G}^{SD}(\epsilon)$ zastosowane zostało przybliżenie Padé⁶⁵.

Rozwinięcie w szereg jednak nie jest w stanie dać uniwersalnie poprawnych wyników ze względu na fakt, że funkcje po transformacji Laplace'a są osobiliwe (patrz na przykład (65)) i w dodatku to te osobiliwości zawierają w sobie informacje o pierwotnej funkcji. Jest to problemem, ponieważ szereg Taylora ze względu na swoją potęgową formę jest kłopotliwy przy rozwijaniu funkcji zawierających osobiliwości. Istnieje jednak przybliżenie lepiej oddające taki typ funkcji i poszerzające dla niego promień zbieżności, a przybliżeniem tym jest aproksymacja Padé⁶⁵. Dotychczasowe rozwinięcie w szereg jest jednak istotne ze względu na fakt, że aproksymacja ta bazuje na współczynnikach rozwinięcia w szereg Taylora. Przybliżenie Padé rzędu $[m/n]$ to przybliżanie za pomocą funkcji wymiernej

$$F_{mn}(x) = \frac{a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_mx^m}{1 + b_1x + b_2x^2 + \dots + b_nx^n}, \quad (71)$$

współczynniki a_i, b_j są dobierane w taki sposób, aby pierwsze $n + m + 1$ współczynników rozwinięcia $F_{mn}(x)$ w szereg Taylora było zgodne z odpowiednimi współczynnikami rozwinięcia funkcji pierwotnej. W rozważanym przypadku możliwe jest wyznaczenie trzech pierwszych współczynników rozwinięcia Taylora funkcji pierwotnej, co ogranicza

zastosowanie aproksymacji Padé do rzędów [1/1] oraz [0/2]. Ponieważ położenie osobiowości jest kluczową informacją zawartą w transformacie Laplace'a (odpowiadającą wykładnikom zaniku składającym się na całkowity przebieg zaniku), istotne jest możliwie dokładne odwzorowanie mianownika. Z tego względu zastosowano aproksymację rzędu [0/2]. W tym przypadku rozwinięcie $F_{mn}(x)$ w szereg Taylora ma postać:

$$F_{mn}(x)/a_0 \approx 1 - b_1x + (b_1^2 - b_2)x^2 + \dots \quad (72)$$

Zauważmy, że aby obliczyć przybliżenie Padé dla $\hat{G}^{SD}(\epsilon, N)$ możemy pierwsze trzy człony, które potrzebujemy, zapisać jako początek szeregu potęgowego względem gęstości $\frac{(N-1)}{S}$:

$$\hat{G}^{SD}(\epsilon, N) \approx \frac{1}{\epsilon} \left[1 + \frac{(N-1)}{S} \epsilon B_2^{SD} + \frac{(N-1)^2}{S^2} \left[\frac{(N-2)\epsilon}{N-1} B_3^{SD}(\epsilon) \right] \right]. \quad (73)$$

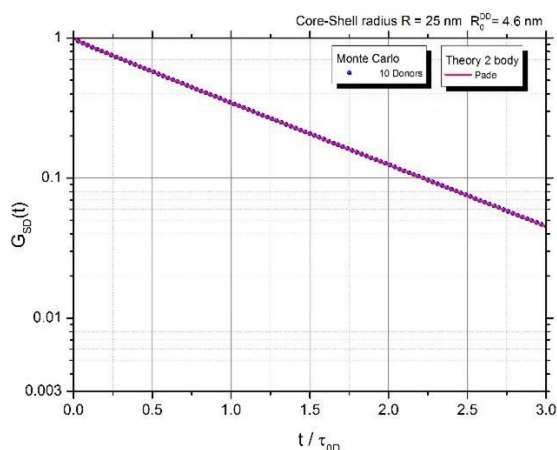
Na podstawie powyższego rozwinięcia można bezpośrednio zidentyfikować współczynniki a_1, b_1 oraz b_2 , co prowadzi do aproksymanty Padé w przybliżeniu trójciałowym:

$$\hat{G}^{SD}(\epsilon, N) \approx \frac{\frac{1}{\epsilon}}{1 - \frac{(N-1)\epsilon}{S} B_2^{SD} + \left[\frac{(N-1)\epsilon B_2^{SD}}{S} \right]^2 - \frac{(N-1)(N-2)\epsilon}{S^2} B_3^{SD}(\epsilon)}. \quad (74)$$

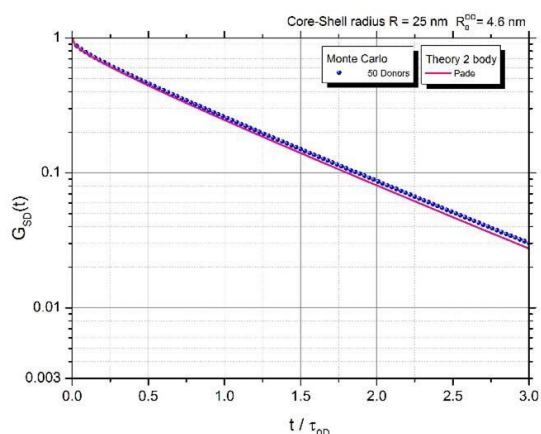
W celu zobrazowania wpływu migracji energii w układach trójciałowych na anizotropię rozważono również przybliżenie dwuciałowe, wynikające z pominięcia wyższych członów rozwinięcia. W praktyce sprowadza się to do przyjęcia $B_3^{SD}(\epsilon) = 0$. Z natury rozwinięcia wynika, że przybliżenie dwuciałowe powinno dobrze opisywać układy o małej gęstości molekuł. Jest to również zgodne z faktem, że dla $N=2$ rozwinięcie w szereg prowadzi do dokładnego rozwiązania problemu.

Na rysunkach 5.1.a-d pokazane zostało porównanie wyników obliczonych za pomocą przybliżenia dwuciałowego z wykorzystaniem aproksymacji Padé z wynikami uzyskanymi przy pomocy symulacji Monte Carlo dla różnej liczby molekuł przyłączonych do powierzchni. Jako przykładowy układ została wybrana nanocząstka typu rdzeń-otoczka o rozmiarach $R = 25 \text{ nm}$ z molekułami Rodaminy 101 przyłączonej do powierzchni sfery, dla których promień krytyczny Förstera na migrację wynosi $R_0^{DD} = 4,6 \text{ nm}$. Jak można zauważyć na rysunku 5.1.a, dla małej liczby molekuł w układzie zgodność pomiędzy przybliżeniem dwuciałowym a wynikiem symulacji jest bardzo duża, ale maleje wraz ze wzrostem liczby molekuł donora M , co można zaobserwować na kolejnych wykresach. Na wykresie 5.1.b dla $M = 50$ zauważalna jest różnica pomiędzy wynikami analitycznymi i numerycznymi, która uwidacznia się jeszcze bardziej dla $M = 200$ i $M = 500$ co można zaobserwować na wykresach 5.1.c i 5.1.d.

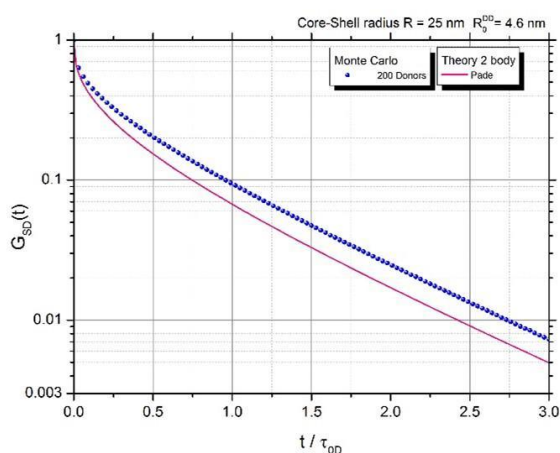
a)



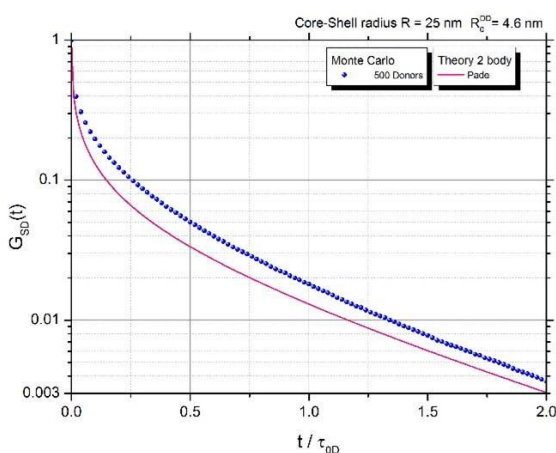
b)



c)



d)

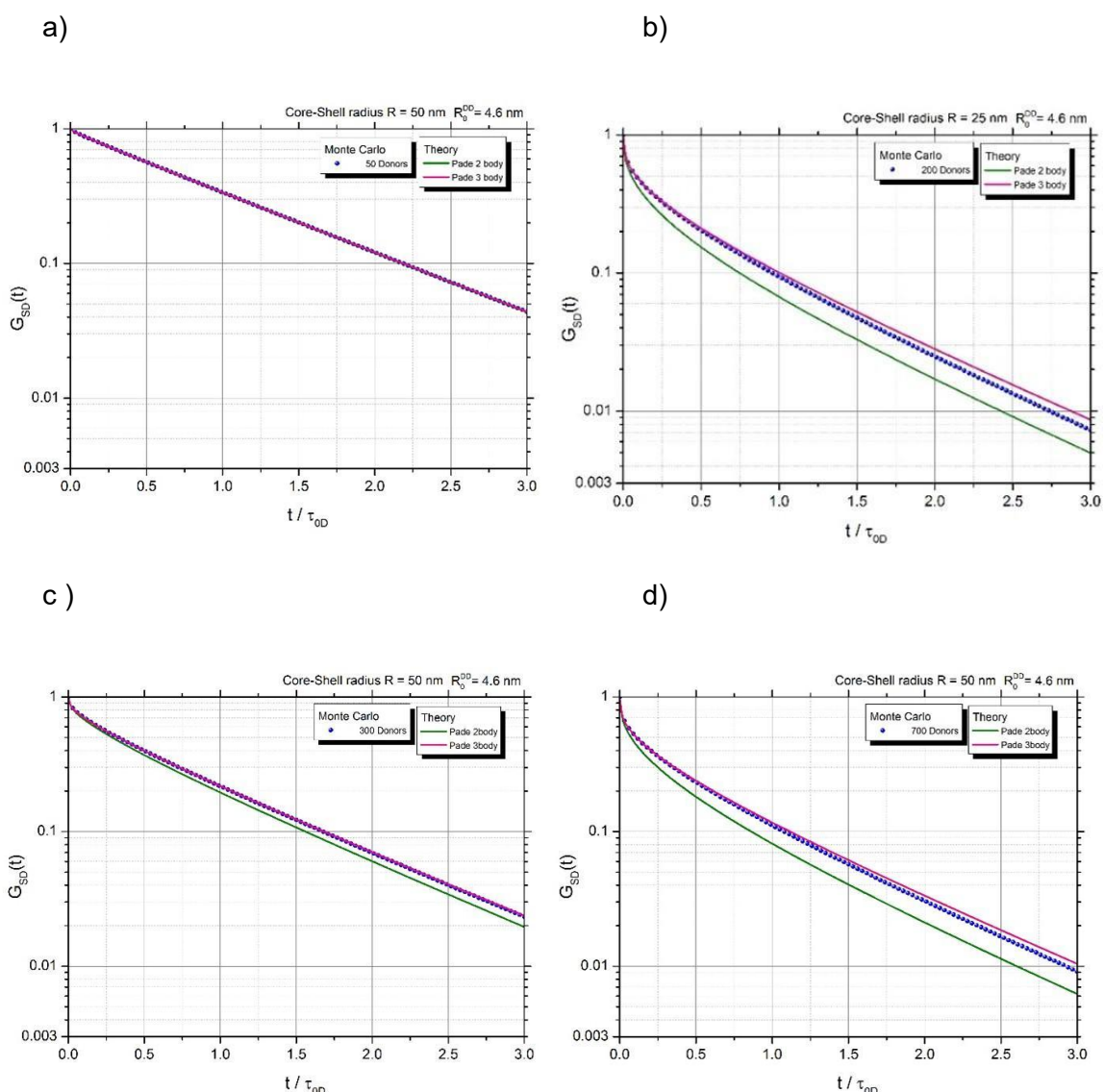


Rysunek 5.1.a-d. Zmiana członu diagonalnego funkcji Greena w czasie (czerwona linia), utożsamianego z anizotropią emisji w porównaniu z wynikami numerycznymi uzyskanymi przy pomocy symulacji Monte Carlo dla anizotropii emisji (niebieskie kropki) dla układu nanocząstki typu rdzeń-otoczka o promieniu $R = 25 \text{ nm}$ i a) $M = 10$ molekułach w układzie, b) $M = 50$ molekułach w układzie, c) $M = 200$ molekułach w układzie, d) $M = 500$ molekułach w układzie.

Wyniki porównujące przybliżenia dwu- i trójciałowe z wynikami symulacji Monte Carlo przedstawiono na rysunkach 5.2.a–d. Jak wynika z rysunku 5.2.a, dla małej liczby molekuł oba przybliżenia zapewniają bardzo dobrą zgodność z wynikami numerycznymi. Warto też zestawzić ten wynik z rysunkiem 5.1.a. W obu przypadkach, mimo różnic w liczbie molekuł ($M = 10$ dla $R = 25 \text{ nm}$ oraz $M = 50$ dla $R = 50 \text{ nm}$), średnie odległości między molekułami pozostają porównywalne, co prowadzi do podobnego przebiegu zaniku anizotropii emisji.

Dla mniejszej nanostruktury już przy $M = 200$ obserwuje się wyraźną jakościową różnicę pomiędzy przybliżeniem dwu- i trójciałowym (rys. 5.2.b). W przypadku większej struktury różnice te pojawiają się przy większych wartościach M (rys. 5.2.c), jednak ich skala pozostaje mniejsza. Dopiero dla $M = 700$ (rys. 5.2.d) różnice pomiędzy modelami są porównywalne z tymi obserwowanymi dla mniejszej nanostruktury przy $M = 200$.

Należy podkreślić, że dla dużych gęstości molekuł na powierzchni (rys. 5.2.b i 5.2.d) nawet przybliżenie trójciałowe nie zapewnia bardzo dobrej zgodności z wynikami symulacji Monte Carlo. Stanowi to punkt wyjścia do dalszych rozważań.



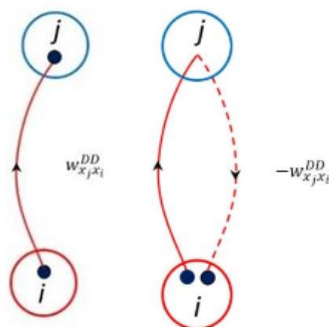
Rysunek 5.2.a-d. Zmiana wartości członu diagonalnego funkcji Greena w czasie uzyskana analitycznie z przybliżenia dwuciałowego (czerwona linia) oraz z przybliżenia trójciałowego (zielona linia) porównywane z wynikami numerycznymi uzyskanymi przy pomocy symulacji Monte Carlo dla anizotropii emisji (niebieskie kropki) dla układu nanocząstki typu rdzeń-otoczek o parametrach: a) $R = 50\text{ nm}$, $M = 50$ molekułach w układzie, b) $R = 25\text{ nm}$, $M = 200$ molekułach w układzie, c) $R = 50\text{ nm}$, $M = 300$ molekułach w układzie, d) $R = 50\text{ nm}$, $M = 700$ molekułach w układzie.

5.2 Przybliżenie diagramatyczne

Jak wspomniano powyżej, przybliżenie trójciałowe dla dużej liczby fluoroforów nie zapewnia wystarczającej zgodności z wynikami numerycznymi. W związku z tym poszukiwane były inne metody opisu analitycznego transportu elektronowej energii wzbudzenia w jednorodnym zbiorze donorów rozmieszczonych na powierzchni sfery. Opis taki, w granicy termodynamicznej (np. dla roztworów), został zaproponowany przez Gochanoura, Andersena i Fayera¹⁶ i znany jest jako teoria GAF. W przypadku układów o nieskończonej liczbie cząstek i nieskończonej objętości uśrednione wartości funkcji Greena nie zależą od początkowego miejsca wzbudzenia, co umożliwia zastosowanie metod nieperturbacyjnych. W przypadku opisu w nanoskali, uwzględniającego ograniczoną, ściśle określoną geometrię i skończoną liczbę fluoroforów opis bardzo mocno się komplikuje i wymaga wprowadzenia specjalnego aparatu matematycznego. W kolejnej części dysertacji pokażę dostosowanie teorii GAF do układów w nanoskali o określonej symetrii sferycznej.

Opisujemy dokładnie to samo zagadnienie, co w pierwszej części rozdziału 5, dlatego równanie opisujące prawdopodobieństwo znalezienia w czasie t wzbudzenia na $i - tej$ molekule, pozostaje takie samo (43). Również funkcje $\hat{G}^{SD}$ i $\hat{G}^{DD}$ zachowują postać (54) i (55), oraz spełniają równanie samouzgodnione (56).

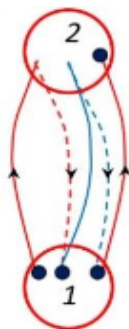
Metoda diagramatyczna polega na śledzeniu wszystkich możliwych ścieżek migracji wzbudzenia molekuł w układzie. Ze względu na dużą liczbę możliwych przejść, szczególnie w przypadku silnej migracji, bezpośrednia analiza tych procesów jest bardzo złożona. Dynamikę układu można jednak uporządkować przy użyciu grafów (diagramów), w których wierzchołki odpowiadają molekułom, a krawędzie - możliwym przejściom pomiędzy nimi, opisanym przez prawdopodobieństwa ω_{ij}^{DD} . W wierzchołkach mogą znajdować się czarne kropki, które mówią o rzeczywistym przebywaniu energii wzbudzenia na danej molekule¹⁶. Na rysunku 5.3. przedstawiono przykładowe diagramy odpowiadające różnym trajektoriom migracji energii. W przypadku przedstawionym po lewej stronie początkowo energia wzbudzenia znajduje się na $i - tej$ molekule i z prawdopodobieństwem ω_{ji} przeskakuje do $j - tej$ molekuly. Diagram po prawej stronie odpowiada sytuacji, w której wzbudzenie pozostaje na molekule początkowej. Jednak sama możliwość przejścia do sąsiedniej molekuly powoduje zmniejszenie prawdopodobieństwa pozostania wzbudzenia na molekule początkowej, co zgodnie z równaniem (43) skutkuje ujemną stałą szybkości $-\omega_{ij}$.



Rysunek 5.3. Przykład grafu pokazujący migrację energii od i –tej molekuly do j –tej molekuly ze stałą szybkości ω_{ij} (po lewej stronie) oraz graf pokazujący brak migracji energii (po prawej).¹⁶

Aby ułatwić interpretację grafów, stanowiących graficzną reprezentację równania (43) opisującego całkowite zachowanie układu przeanalizujemy krok po kroku jeszcze jeden graf, przedstawiony na rysunku 5.4. Graf składa się z dwóch okręgów symbolizujących molekuly oraz czterech czarnych kropek odpowiadających kolejnym chwilom czasu. W chwili początkowej ($t = 0$) wzbudzony jest donor oznaczony numerem 1. W kolejnym kroku czasowym ($t = 1$) elektronowa energia wzbudzenia dalej pozostaje na pierwszym donorze, prawdopodobieństwo pozostania wzbudzenia na tej molekuie jest jednak mniejsze niż w przypadku molekuly izolowanej, ponieważ w jej sąsiedztwie znajduje się drugi donor, do którego możliwa jest migracja energii. Możliwość takiego przejścia, które w tym kroku nie zachodzi, symbolizują dwie strzałki po lewej stronie - ciągła i przerywana - którym nie odpowiada czarna kropka na drugim donorze. W trzeciej chwili czasu sytuacja jest analogiczna: energia wzbudzenia pozostaje zlokalizowana na pierwszym donorze, jednak prawdopodobieństwo jej pozostania jest ponownie mniejsze niż w przypadku molekuly izolowanej. Odpowiadają temu dwie niebieskie strzałki: ciągła i przerywana.

W czwartej chwili czasu, na skutek migracji, energia wzbudzenia przechodzi do drugiego donora. Proces ten opisuje czerwona strzałka po prawej stronie grafu, natomiast obecność czarnej kropki na drugim donorze wskazuje miejsce lokalizacji wzbudzenia.



Rysunek 5.4. Graf opisujący zachowanie układu zawierającego dwie molekuly.¹⁶

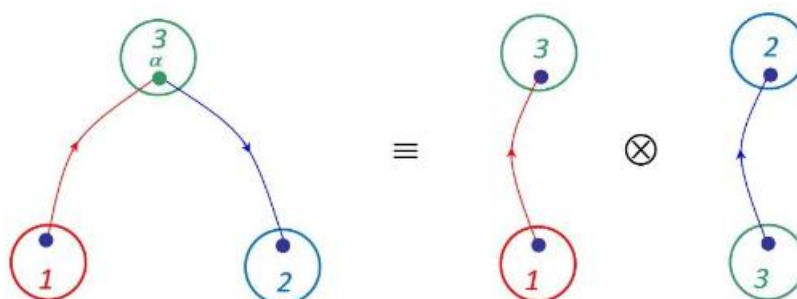
Opisywane powyżej przypadki uwzględniają jedynie oddziaływanie dwóch molekuł, co stanowi uproszczenie służące zilustrowaniu koncepcji grafów oraz ich związku z dynamiką układu opisaną równaniem (39). W rzeczywistych układach diagramy mogą obejmować wszystkie molekuły obecne w systemie, co prowadzi do znacznego wzrostu złożoności ich analizy. W związku z tym konieczne jest wprowadzenie technik upraszczających opis.

Wprowadza się pojęcie pętli jako takiej ścieżki migracji elektronowej energii wzbudzenia, która rozpoczyna się i kończy na tej samej molekule. Pętle mogą mieć prostą postać dwukrokową lub bardziej złożoną:

$$1 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \quad (75a)$$

$$1 \rightarrow 2 \rightarrow k \rightarrow \dots \rightarrow 1 \quad (75b)$$

Wprowadza się również pojęcie węzła, rozumianego jako punkt na osi czasu danej molekuły, w którym diagram można podzielić na dwa niezależne grafy, tak że graf pierwotny jest ich sumą topologiczną. Przykład takiego grafu przedstawiono na rysunku 5.5. Węzły oznacza się małymi literami alfabetu greckiego.



Rysunek 5.5. Graf zawierający węzeł (po lewej) oraz jego rozkład na dwa niezależne grafy (po prawej), których suma topologiczna odpowiada grafowi pierwotnemu.¹⁶

Jeżeli pomiędzy węzłami występuje zamknięta pętla, obejmująca tylko molekuły nieoddziałujące z pozostałą częścią diagramu, możliwa jest jej redukcja topologiczna. Polega ona na zastąpieniu takiej pętli odpowiednią funkcją $\hat{G}^{SD}$.

Wszystkie grafy opisujące układ można podzielić na dwie grupy, diagramów redukowalnych, zwanych też niewłaściwymi, oraz diagramów nieredukowalnych, zwanych właściwymi. Diagramy nieredukowalne to takie, które nie posiadają w sobie węzłów, podczas gdy diagramy redukowalne zawierają co najmniej jeden węzeł.

Oznaczmy jako $\hat{\Sigma}^{DD}$ sumę wszystkich diagramów właściwych.

W opisie statystycznym nie jesteśmy w stanie śledzić każdego skoku energii z osobna (liczba możliwych ścieżek jest nieskończona). Dlatego stosujemy podejście zapożyczone

z fizyki kwantowej - równanie Dysona^{16,66}. W rozważanym opisie energia przemieszcza się wzdłuż tzw. „ścieżki głównej”, której wkład opisuje $\hat{\Sigma}^{DD}$. Następnie może dojść do powstania pętli opisanej funkcją $\hat{G}^{SD}$, co odpowiada sytuacji, w której energia chwilowo porusza się po „ścieżce bocznej”, po czym powraca do punktu wyjścia i kontynuuje propagację wzdłuż ścieżki głównej. Kolejne etapy propagacji ponownie opisuje $\hat{\Sigma}^{DD}$. Proces ten może powtarzać się wielokrotnie.

Zamiast analizować każdą pętlę oddzielnie, można zsumować wszystkie możliwe wkłady pętli do jednego parametru, interpretowanego jako energia własna układu. W takim ujęciu propagacja energii opisana jest zależnością:

$$\hat{G}^{DD}(k, \epsilon) = \frac{\hat{\Sigma}^{DD}(k, \epsilon)}{1 - \hat{\Sigma}^{DD}(k, \epsilon)/\hat{G}^{SD}(\epsilon)} \quad (76)$$

$$\hat{G}^{SD}(\epsilon) = 1 + \text{suma wszystkich multigrafów złożonych z pętli zaczynających się w wierzchołku 1} \quad (77)$$

Zastosowane podejście pozwala zastąpić sumowanie nieskończenie wielu trajektorii obliczeniem sumy diagramów właściwych $\hat{\Sigma}^{DD}$. Podstawiając równanie (76) do równania (56) po odpowiednich przekształceniach otrzymuje się zależność:

$$\hat{G}^{SD}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon + \hat{\Sigma}^{DD}(k=0, \epsilon)/\hat{G}^{SD}(\epsilon)^2} \quad (78)$$

Jest to sens metody samouzgodnionej, szukana wartość $\hat{G}^{SD}(\epsilon)$ zależy od $\hat{\Sigma}^{DD}(k, \epsilon)$, które zależy od $\hat{G}^{SD}(\epsilon)$. Odzwierciedla to sprzężenie pomiędzy transportem energii a środowiskiem układu: propagacja wzbudzenia wpływa na otoczenie, które z kolei modyfikuje sposób jego dalszego transportu. W tym ujęciu nanostruktura traktowana jest jako ośrodek ciągły, a nie zbiór niezależnych par molekuł.

Dokładne wyznaczenie $\hat{\Sigma}^{DD}(k, \epsilon)$ dla wszystkich cząstek znajdujących się w układzie nie jest możliwe w praktyce, szczególnie dla układów zawierających dużą liczbę cząstek. Dlatego stosuje się przybliżenia polegające na uwzględnieniu tylko wybranych klas diagramów, takich jak przybliżenie dwuciałowe oraz trójciałowe.

W przybliżeniu dwuciałowym uwzględnia się jedynie diagramy opisujące oddziaływanie pomiędzy parami cząstek. Wówczas $\hat{\Sigma}^{DD}(k, \epsilon)$ opisująca układ przyjmuje następującą formę:⁵⁷

$$\hat{\Sigma}_2^{DD}(k, \epsilon) \sim \int \frac{(\hat{G}^{SD}(\epsilon))^2 \omega_{12}}{1 + 2\hat{G}^{SD}(\epsilon)\omega_{12}} dr_{12} \quad (79)$$

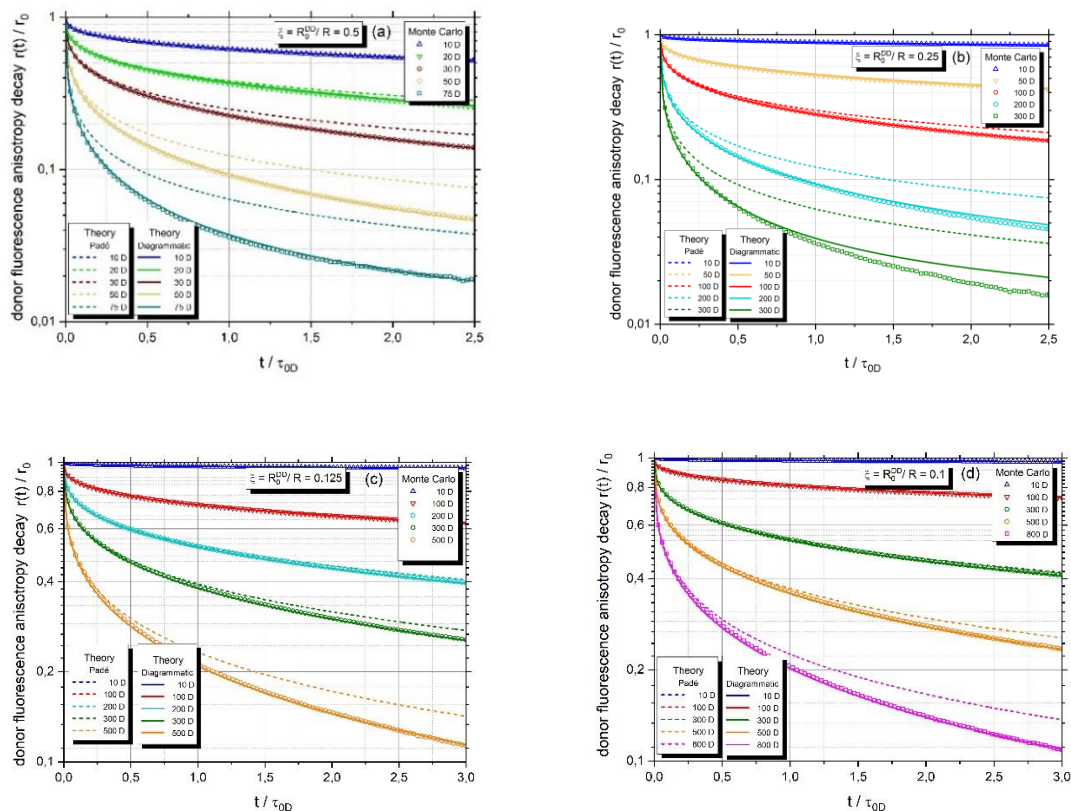
Natomiast w przybliżeniu trójciałowym $\hat{\Sigma}^{DD}(k, \epsilon)$ jest opisana poniższym wzorem:

$$\begin{aligned}
& \hat{\Sigma}_3^{DD}(k, \epsilon) \\
&= \frac{(N-1)(N-2)}{S^2} \int dr_{12} \exp(ikr_{12}) \int dr_{13} \left\{ A(r_{12}, r_{13}, \epsilon) - \frac{(\hat{G}^{SD})^2 \omega_{21}}{1 + 2\hat{G}^{SD} \omega_{21}} \right\} \\
&- 2 \frac{(N-1)(N-2)}{S^2} \left(- \int dr_{12} \frac{(\hat{G}^{SD})^2 \omega_{21}}{1 + 2\hat{G}^{SD} \omega_{21}} \right) \int dr_{12} \exp(ikr_{12}) \frac{\hat{G}^{SD} \omega_{21} (1 + \hat{G}^{SD} \omega_{21})}{1 + 2\hat{G}^{SD} \omega_{21}} \\
&- \frac{(N-1)^2}{S^2} (\hat{G}^{SD})^3 \int dr_{12} \int dr_{13} \exp(ikr_{12}) \left\{ \frac{\omega_{21}}{1 + 2\hat{G}^{SD} \omega_{21}} \frac{\omega_{32}}{1 + 2\hat{G}^{SD} \omega_{32}} \right\} \tag{80}
\end{aligned}$$

gdzie $A(r_{12}, r_{13}, \epsilon)$ jest tym samym co w (70)

Korzystając z przedstawionego modelu, obliczono zaniki anizotropii emisji dla różnych rozmiarów nanostruktur sferycznych typu rdzeń–otoczka. Parametry układów dobrano w taki sposób, aby wartości $\xi = \frac{R_0^{DD}}{R}$ wynosiły odpowiednio $\xi = \{0,5; 0,25; 0,125; 0,1\}$. Na rysunku 5.6.a-d przedstawiono przebiegi zaniku anizotropii emisji donora dla tych konfiguracji oraz dla różnej liczby molekuł w układzie. Na wykresach porównano wyniki uzyskane metodą diagramatyczną, przybliżeniem trójciałowym z zastosowaniem aproksymacji Padé oraz symulacjami Monte Carlo. Jak wynika z przedstawionych wyników, metoda diagramatyczna zapewnia znacznie lepszą zgodność z symulacjami numerycznymi niż przybliżenie trójciałowe. W większości analizowanych przypadków krzywe uzyskane metodą diagramatyczną (linie ciągłe) niemal pokrywają się z wynikami symulacji (punkty). Zauważalne odchylenia występują dla 300 donorów na nanostrukturze o $\xi = 0,25$, co odpowiada przypadkowi o bardzo silnej migracji. Wskazuje to na ograniczenia stosowanego przybliżenia w warunkach intensywnej migracji. Jednocześnie bardzo dobra zgodność w pozostałych przypadkach wskazuje, że metoda diagramatyczna charakteryzuje się szerokim zakresem stosowalności. Może być ona wykorzystywana do analizy anizotropii emisji w układach o różnych rozmiarach nanostruktur oraz różnej liczbie molekuł, szczególnie w zakresie słabej i umiarkowanej migracji energii.

Co więcej teoria diagramatyczna stosuje się w każdym układzie, w którym transfer energii nie zależy od położenia pierwotnie wzbudzonego donora. Mogą to być roztwory, układy 1, 2 i 3 wymiarowe, takie jak: kryształy domieszkowane, molekuły na powierzchni kuli itp.



Rysunek 5.6.. Krzywe zaniku anizotropii emisji uzyskane za pomocą metody diagramatycznej, porównane z wynikami otrzymanymi metodą rozwinięcia w szereg w przybliżeniu trójciałowym z wykorzystaniem aproksymaty Padé oraz z wynikami otrzymanymi za pomocą symulacji Monte Carlo dla nanostruktur typu rdzeń-otoczka, dla których stosunek $\xi = \frac{R_0^{DD}}{R}$ wynosi odpowiednio: a) $\xi = 0,5$; b) $\xi = 0,25$; c) $\xi = 0,125$; d) $\xi = 0,1$.

Podsumowanie

Przedstawione w tym rozdziale metody opisu transportu elektronowej energii wzbudzenia w jednorodnym zbiorze fluoroforów rozmieszczonych jednorodnie na powierzchni sfery można sformułować następujące wnioski:

- W metodzie aproksymacji Padé funkcji Greena w przybliżeniu dwu- i trójciałowym cząstka „nie widzi” otoczenia, dlatego metoda ta może mieć zastosowanie jedynie do przypadków z małą migracją elektronowej energii wzbudzenia, przy czym przybliżenie trójciałowe jest znacznie dokładniejsze i może być szerzej stosowane od przybliżenia dwuciałowego.
- Metoda diagramatyczna, kosztem większej złożoności formalnej, znacznie lepiej opisuje układy o silnej migracji energii. Wynika to z jej samouzgodnionego charakteru, w którym transport energii zależy od efektywnego środowiska cząstki i od niej samej. Ten samouzgodniony

mechanizm oznacza, że każda modyfikacja prawdopodobieństwa natychmiast wpływa na oszacowania kolejnych skoków energii. Podejście to prowadzi do istotnie dokładniejszego opisu dynamiki układu i eliminuje konieczność stosowania dodatkowych zabiegów stabilizujących.

6. Transport elektronowej energii wzbudzenia w otoczce

Kolejnym zagadnieniem podjętym w ramach prowadzonych badań był transport elektronowej energii wzbudzenia w sferycznych strukturach typu rdzeń–otoczka, składających się z nieaktywnego jądra, otoczonego warstwą, w której rozmieszczone są fluorofory. Otoczka ta ma ściśle określoną geometrię, w której zachodzić będzie transport elektronowej energii wzbudzenia⁶⁷. Rozszerzenie modelu o przypadek molekuł zaincorporowanych w otoczce wynika z trudności eksperymentalnych związanych z realizacją układów zawierających fluorofory przyłączone wyłącznie do powierzchni nanostruktury. Choć takie układy były przedmiotem wcześniejszych badań⁶⁸⁻⁷⁰ i były również realizowane w naszym zespole, doświadczenia wskazują, że uzyskiwany sygnał emisyjny tradycyjnymi metodami fluorescencyjnymi jest dość słaby, nawet przy zastosowaniu fluoroforów o wysokiej wydajności kwantowej. Aby zwiększyć natężenie sygnału emisyjnego, najprostszym rozwiązaniem jest zwiększenie liczby fluoroforów w układzie. Choć liczby molekuł rozważane w poprzednich rozdziałach pracy pozostają znacznie poniżej teoretycznego maksymalnego obsadzenia powierzchni, w praktyce ograniczenia metod syntezy chemicznej, możliwość agregowania cząsteczek położonych blisko siebie, a także przeszkody steryczne nie pozwalają na uzyskanie znacząco większych obsadzeń.

W związku z powyższym, dostosowując analizę do perspektywicznych potrzeb doświadczalnych, zaproponowano model, w którym molekuły znajdują się w całej objętości otoczki.

Przeprowadzone rozważania podzielono na dwa przypadki:

- przypadek transferu Förstera, zakładający obecność jednego donora przyłączonego do powierzchni nanocząstki oraz N akceptorów rozłożonych jednorodnie w otoczce,
- przypadek wielodonorowy, w którym uwzględnia się zarówno migrację, jak i transfer energii.

W każdym z tych dwóch przypadków ogólne założenia modelu pozostają niezmienione względem wcześniejszych rozważań. Zakłada się możliwość spontanicznej dezaktywacji wzbudzonej molekuły donora, migracji elektronowej energii wzbudzenia w zbiorze donorów oraz bezpromienistego transferu elektronowej energii wzbudzenia od donora do akceptora.

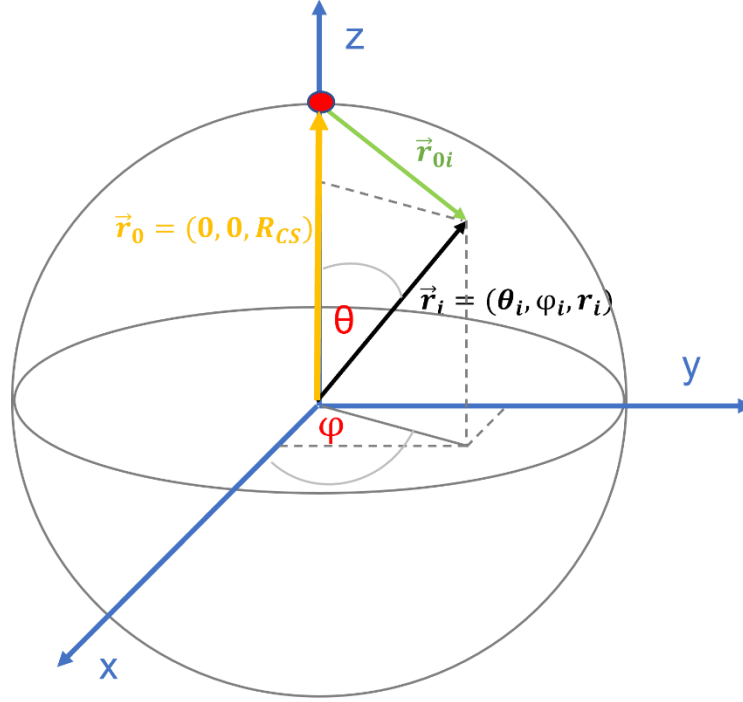
Transfer ten nie musi zachodzić bezpośrednio od pierwotnie wzbudzonej molekuly i może być poprzedzony migracją energii w zbiorze donorów.

Spontaniczna dezaktywacja wzbudzonego donora powiązana jest ze średnim czasem życia emisji molekuly w nieobecności innych cząsteczek, oznaczonym jako τ_{0D} natomiast prawdopodobieństwa przejść pomiędzy molekulami opisane są wzorem (1). Do obliczeń wykorzystano podobnie jak wcześniej przykładowy układ: Rodamina 101 jako akceptor oraz Rodamina 110 jako donor. Promień krytyczny na bezpromienisty transfer energii dla pary donor–akceptor wynosi $R_0^{DA} = 5 \text{ nm}$, natomiast promień krytyczny na migrację w zbiorze donorów dla par donor–donor wynosi $R_0^{DD} = 4,6 \text{ nm}$.²¹

6.1. Przypadek transferu Förstera

Schemat układu został przedstawiony na rysunku 6.1. Jest on bardzo zbliżony do rysunku 4.1., z tą różnicą, że współrzędna r dla akceptorów, nie jest tutaj równa promieniowi struktury R_{CS} , lecz przyjmuje wartość z przedziału $(R_C; R_{CS})$ odpowiadającego grubości otoczki R_S ($R_{CS} - R_C = R_S$), gdzie R_C to promień jądra. Aby uniknąć powielania schematów w każdym omawianym przypadku, ze względu na ich duże podobieństwo, w dalszej części skupiono się na opisie kolejnych konfiguracji układu.

Zgodnie z przyjętym modelem akceptory zawsze są rozmieszczone w całej objętości otoczki i opisywane współrzędnymi sferycznymi $(\varphi_{Ai}, \theta_{Ai}, r_{Ai})$. W przypadku jednego donora zapis ten można uprościć do $(\varphi_i, \theta_i, r_i)$, przy czym ze względu na symetrię układ zawsze można obrócić tak, aby donor znajdował się w pozycji $(0,0, R_{CS})$. W przypadku gdy w układzie znajduje się M donorów, mogą one być zlokalizowane na powierzchni sfery, i wówczas ich położenia są opisane współrzędnymi $(\varphi_{Di}, \theta_{Di}, R_{CS})$. Z kolei, gdy molekuly donora podobnie jak akceptory są rozłożone w otoczce to położenia donorów są opisane współrzędnymi $(\varphi_{Di}, \theta_{Di}, r_{Di})$.



Rysunek 6.1. Schemat układu sferycznego typu rdzeń-otoczek z molekułami zanurzonymi w otocze.

W rozważanym przypadku Förstera, równanie *Master Equation* opisujące układ ma postać taką jak w równaniu (31). Dalsze kroki wyprowadzenia są analogiczne do tych przedstawionych w opisie transferu Förstera pomiędzy molekułami znajdującymi się na powierzchni sfery, aż do równania (35), w którym pojawia $\langle P'(t) \rangle$ - gęstość prawdopodobieństwa pozostania w stanie wzbudzonym donora uśredniona po całym zespole. W omawianym przypadku wielkość ta przyjmuje następującą postać:

$$\langle P'(t) \rangle = \int_S f_D(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 \int_V f_A(\mathbf{r}_1) \exp(-\omega^{DA}(r_{DA_1})t) d\mathbf{r}_1 \dots \int_V f_A(\mathbf{r}_N) \exp(-\omega^{DA}(r_{DA_N})t) d\mathbf{r}_N, \quad (81)$$

gdzie f_D, f_A są funkcjami jednorodnego rozkładu donora i akceptora, natomiast $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ są wektorami opisującymi położenia akceptorów. S – powierzchnia sfery, V – objętość nanostruktury. Aby obliczyć prawdopodobieństwo transferu, konieczna jest znajomość odległości pomiędzy donorem a akceptorem. W tym celu korzysta się ze wzoru:

$$r_{0i}^2 = R_{CS}^2 + r_i^2 - 2R_{CS}r_i \cos\theta_i \quad (82)$$

gdzie θ_i jest kątem pomiędzy wektorami położenia donora i akceptora.

Zauważmy, że całka z funkcji rozkładu donora jest całką powierzchniową, podczas gdy całki z rozkładu akceptorów są całkami objętościowymi. Uwzględniając, że akceptory są nierozróżnialne można zapisać:

$$\langle P'(t) \rangle = \int_S f_D(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 \left[\int_V f_A(\mathbf{r}_i) \exp[-w^{DA}(r_{0i})t] d\mathbf{r}_i \right]^N \quad (83)$$

Podobnie jak wcześniej możemy zauważyć, że wybierając układ współrzędnych tak, aby środek sfery znajdował się w początku układu, otrzymujemy niezmienniczość względem obrotów. W konsekwencji symetria obrotowa układu pozwala zredukować całkowanie względem położenia donora do reprezentatywnej konfiguracji, w której donor umieszczony jest w punkcie $(0,0,R_{CS})$. Funkcja rozkładu akceptorów jest powiązana z objętością otoczki i przyjmuje następującą postać:

$$f_A(r_i) = \frac{3}{4\pi(R_{CS}^3 - R_C^3)}, \quad R_C \leq r_i \leq R_{CS} \quad (84)$$

Wstawiając jawnie $f_A(r_i)$ do uśrednionej gęstości prawdopodobieństwa otrzymuje się:

$$\langle P'(t) \rangle = \left[\int_V \frac{3}{4\pi(R_{CS}^3 - R_C^3)} \exp[-w^{DA}(r_{0i})t] d\mathbf{r}_i \right]^N \quad (85)$$

Całkę po objętości można zapisać we współrzędnych sferycznych korzystając z zależności $d\mathbf{r}_i = (r_i^2 \sin\theta_i dr_i d\varphi_i d\theta_i)$. Wtedy wyrażenie na $\langle P(t) \rangle$ przyjmuje postać:

$$\langle P'(t) \rangle = \left[\frac{3}{4\pi(R_{CS}^3 - R_C^3)} \int_{R_C}^{R_{CS}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp[-w^{DA}(r_{0i})t] r_i^2 \sin\theta_i dr_i d\varphi_i d\theta_i \right]^N. \quad (86)$$

Całka po φ wynosi 2π . Ostatecznie otrzymuje się wyrażenie na zanik natężenia fluorescencji donora:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{0D}}\right) \langle P'(t) \rangle = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{0D}}\right) \left[\frac{3}{2(R_{CS}^3 - R_C^3)} \int_{R_C}^{R_{CS}} \int_0^\pi \exp\left(-\frac{t}{\tau_{0D}} \frac{(R_0^{DA})^6}{[R_{CS}^2 + r_i^2 - 2R_{CS}r_i \cos\theta_i]^3}\right) r_i^2 \sin\theta_i dr_i d\theta_i \right]^N \quad (87)$$

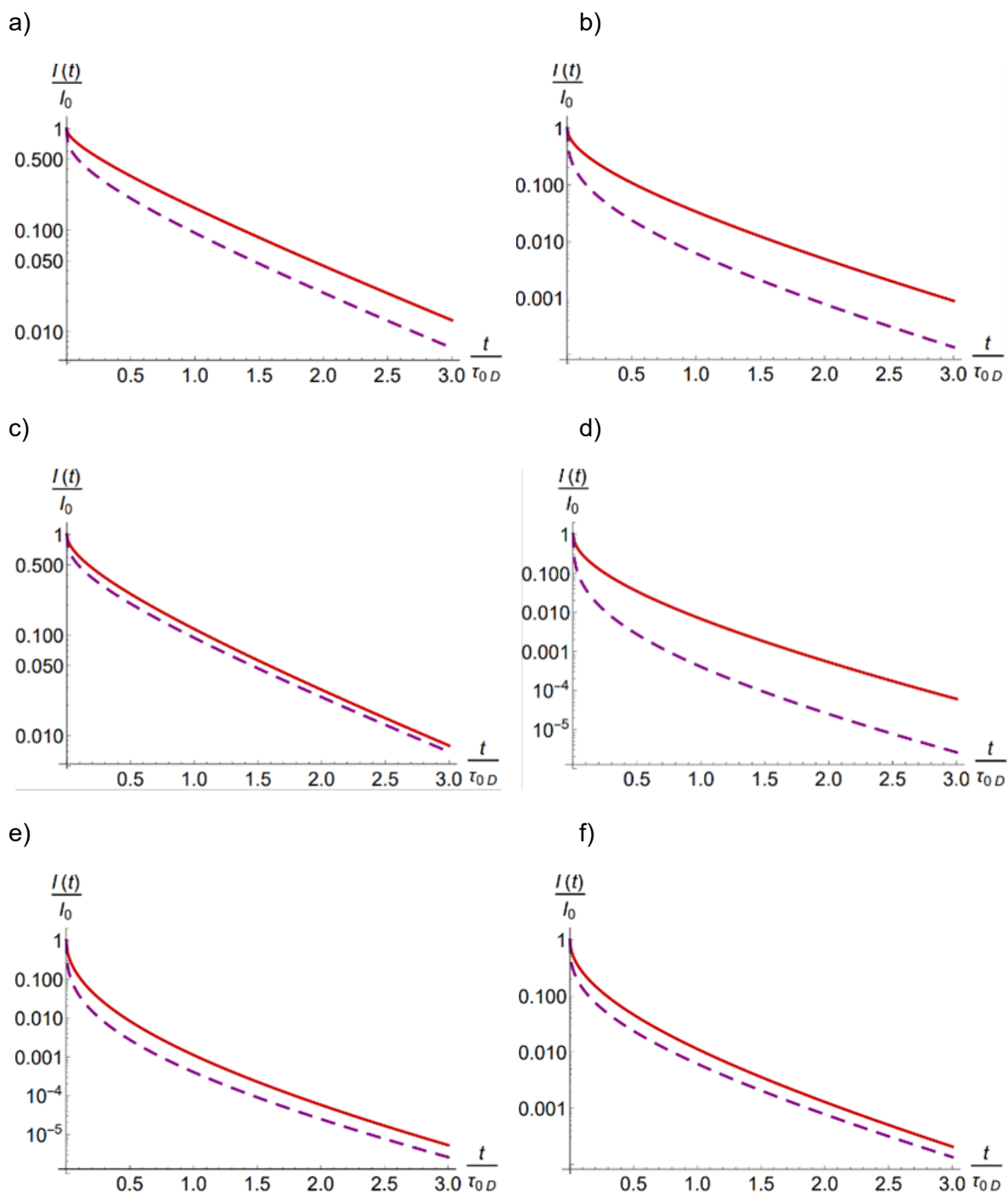
Całki występujące we wzorze na zanik natężenia fluorescencji donora można obliczyć numerycznie. Jako przykładowe molekuly, analogicznie jak wcześniej, przyjęto Rodamina 110 jako donora oraz Rodamina 101 jako akceptor; ich parametry zostały opisane wcześniej. Do obliczenia wartości całek wykorzystano program Mathematica. Obliczenia przeprowadzono dla dwóch rozmiarów nanostruktur, o promieniach $R_{CS} = 25 \text{ nm}$ i $R_{CS} = 50 \text{ nm}$. Dla każdego przypadku rozważono dwie grubości otoczki: odpowiednio 5 nm i 10 nm dla struktury

o promieniu $R = 25\text{ nm}$ oraz 10 nm i 20 nm dla struktury o promieniu $R = 50\text{ nm}$. Dla każdego z przypadków przeanalizowane zostały trzy różne liczby molekuł $N = 100$, $N = 300$ i $N = 500$. Dodatkowo otrzymane wyniki porównałam z przypadkiem, w którym molekuly akceptora są rozmieszczone na powierzchni nanostruktury typu rdzeń-otoczka. Wyniki dla mniejszej struktury zostały przedstawione na rysunku 6.2, natomiast wyniki dla większej z nanostruktur zostały przedstawione na rysunku 6.3.

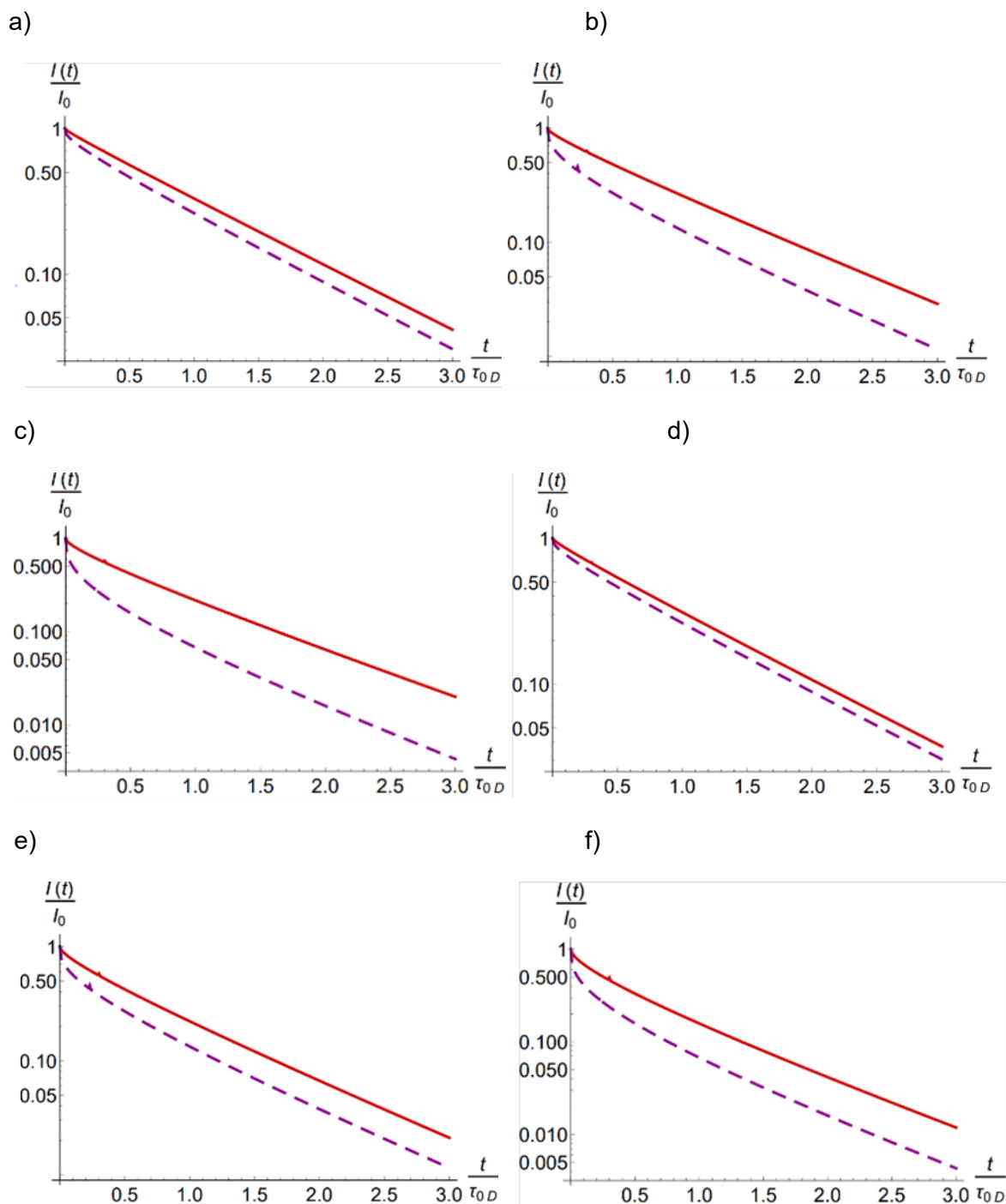
Z przedstawionych wykresów 6.2. i 6.3. można wysnuć następujące wnioski:

- 1) W przypadku akceptorów rozmieszczonych w otoczce transfer energii jest słabszy niż w przypadku takiej samej liczby molekuł rozmieszczonych na powierzchni sfery o takim samym promieniu jak promień struktury typu rdzeń-otoczka, o czym wnioskuje się z wolniejszych przebiegów zaników natężenia fluorescencji donora;
- 2) Im cieńsza jest warstwa otoczki, w której znajdują się molekuly, tym większy jest udział transferu energii w utracie energii przez wzbudzony donor, co przekłada się na szybszy zanik natężenia fluorescencji;
- 3) Dla mniejszych nanostruktur obserwuje się wyraźniejsze odchylenia od ekponencjalnego charakteru zaniku fluorescencji donora w porównaniu do odpowiednich zaników dla większych nanostruktur, przy stałej liczbie fluoroforów.

Należy zwrócić uwagę na istotny aspekt interpretacyjny. Jak wspomniano na początku rozdziału, rozważanie molekuł znajdujących się w objętości otoczki ma na celu zwiększenie ich liczby w układzie. W takim przypadku należałoby oczekiwać silniejszego transferu energii, a tym samym szybszego zaniku natężenia fluorescencji donora w porównaniu z przypadkiem powierzchniowym. Jednak przedstawione wyniki wskazują na sytuację odwrotną. Wynika to z faktu, że aby móc przeprowadzić bezpośrednie porównanie przypadków powierzchniowego i objętościowego, tutaj nie uwzględniono zwiększenia liczby molekuł w układzie, co zostanie przeanalizowane w następnym kroku.



Rysunek 6.2. Wyniki numerycznego obliczenia zaniku natężenia fluorescencji donora, bazujące na wyprowadzonym wzorze (87) w obecności przekazu energii do molekuł akceptora rozmieszczonych w otoczcze (czerwona linia) i ich porównanie do przypadku molekuł umieszczonych na powierzchni nanostruktury (fioletowa przerywana linia) dla nanostruktury o promieniu $R_{CS} = 25 \text{ nm}$ i odpowiednio : a) $R_C = 15 \text{ nm}, R_S = 10 \text{ nm}, N = 100$; b) $R_C = 15 \text{ nm}, R_S = 10 \text{ nm}, N = 300$; c) $R_C = 15 \text{ nm}, R_S = 10 \text{ nm}, N = 500$; d) $R_C = 20 \text{ nm}, R_S = 5 \text{ nm}, N = 100$; e) $R_C = 20 \text{ nm}, R_S = 5 \text{ nm}, N = 300$; f) $R_C = 20 \text{ nm}, R_S = 5 \text{ nm}, N = 500$,



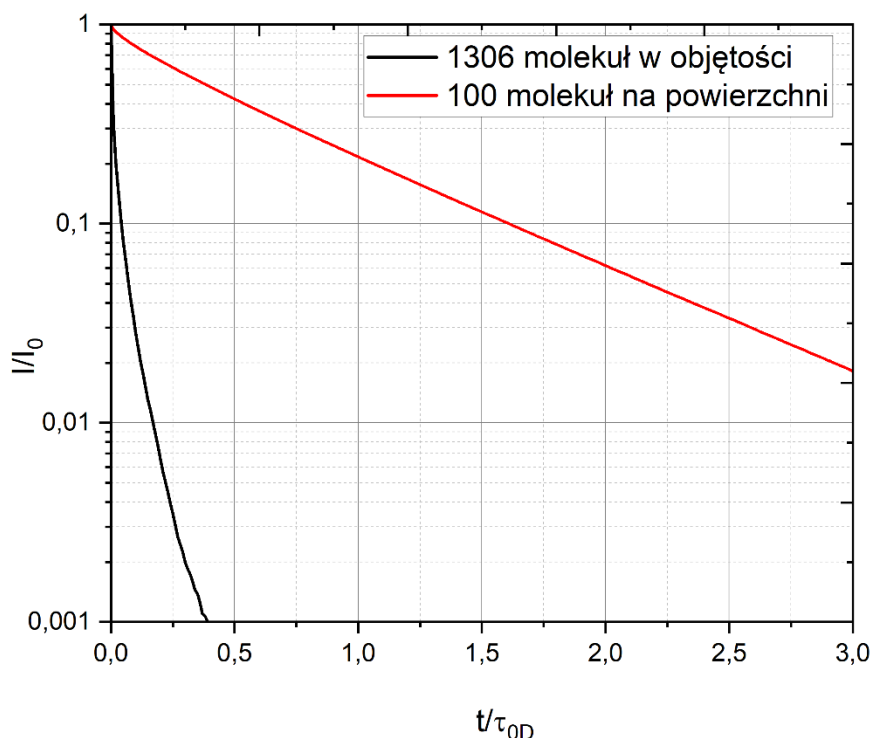
Rysunek 6.3. Wyniki numerycznego obliczenia zaniku natężenia fluorescencji donora, bazujące na analitycznym wyprowadzonym równaniu (87) w przypadku FRET do molekuł akceptora rozmieszczonych w otoczcze (czerwona linia) i ich porównanie do przypadku molekuł umieszczonych na powierzchni nanostruktury (fioletowa przerywana linia) dla nanostruktury o promieniu $R_{CS} = 50 \text{ nm}$ i odpowiednio : a) $R_C = 30 \text{ nm}$, $R_S = 20 \text{ nm}$, $N = 100$; b) $R_C = 30 \text{ nm}$, $R_S = 20 \text{ nm}$, $N = 300$; c) $R_C = 30 \text{ nm}$, $R_S = 20 \text{ nm}$, $N = 500$; d) $R_C = 40 \text{ nm}$, $R_S = 10 \text{ nm}$, $N = 100$; e) $R_C = 40 \text{ nm}$, $R_S = 10 \text{ nm}$, $N = 300$; f) $R_C = 40 \text{ nm}$, $R_S = 10 \text{ nm}$, $N = 500$,

Aby zobrazować różnicę w liczbie molekuł pomiędzy przypadkiem powierzchniowym i objętościowym, na rysunku 6.4. przedstawiono zanik natężenia fluorescencji donora przy założeniu stałej gęstości molekuł dla struktury o promieniu rozmiarze $R_{CS} = 25 \text{ nm}$, promień jądra $R_C = 15 \text{ nm}$, grubość otoczki $R_S = 10 \text{ nm}$. Ponieważ bezpośrednio porównanie gęstości powierzchniowej i objętościowej nie jest formalnie poprawne, powierzchnię sfery przybliżono jako cienki pierścień o grubości odpowiadającej rozmiarom przestrzennym molekuly, którego środek pokrywa się z powierzchnią sfery. W tym przypadku wewnętrzny promień pierścienia wynosi $r_{wew} = 24,75 \text{ nm}$, a zewnętrzny promień pierścienia $r_{zew} = 25,25 \text{ nm}$. Na tak zdefiniowanej powierzchni rozważono 100 molekuł, zgodnie z wcześniejszymi założeniami. Ponieważ objętość kuli dana jest wzorem: $V_{kuli} = \frac{4}{3}\pi R^3$, podczas gdy objętość pierścienia jest dana jako: $V_{pierścienia} = \frac{4}{3}\pi(R_{zew}^3 - R_{wew}^3)$ to przy założeniu stałej gęstości molekuł otrzymuje się zależność:

$$\frac{100V_{molekuły}}{\frac{4}{3}\pi(25,25^3 - 24,75^3)} = \frac{N V_{molekuły}}{\frac{4}{3}\pi(25^3 - 15^3)} \quad (88)$$

Z powyższego wynika, że dla zachowania stałej gęstości należy przyjąć $N = 1306$ molekuł akceptora w otoczce o grubości 10 nm dla nanostruktury typu rdzeń - otoczka o promieniu $R_{CS} = 25 \text{ nm}$.

Na rysunku 6.4. przedstawiono zanik natężenia fluorescencji donora dla 100 molekuł akceptora rozmieszczonych na powierzchni oraz 1306 molekuł rozmieszczonych w całej objętości otoczki. Przy zachowaniu stałej gęstości uwidacznia się przewaga podejścia, gdzie fluorofory są zanurzone w całej objętości otoczki. Ponad 13 razy więcej molekuł może być umieszczonych w całej otoczce w porównaniu do przypadku powierzchniowego. Tak duża liczba molekuł powoduje znaczne przyspieszenie oddziaływania pomiędzy molekułami, transfer energii zachodzi z większym prawdopodobieństwem, co skutkuje znacznym skróceniem czasu życia donora w stanie wzbudzonym. To z kolei przekłada się na zdecydowanie szybszy zanik natężenia fluorescencji donora, tak jak to zostało przedstawione na rysunku 6.4. W przypadku objętościowym sygnał emisyjny uzyskiwany z pomiarów jest znacznie silniejszy. Zwiększenie liczby molekuł w układzie przekłada się też na migrację energii. W przedstawionych badaniach nie były rozważane charakterystyki spektroskopowe akceptorów, jednak konsekwencją wydajnego przekazania energii do akceptorów będzie wzrost natężenia ich emisji i możliwość prowadzenia efektywnych obserwacji w przesuniętym długofalowo zakresie spektralnym.

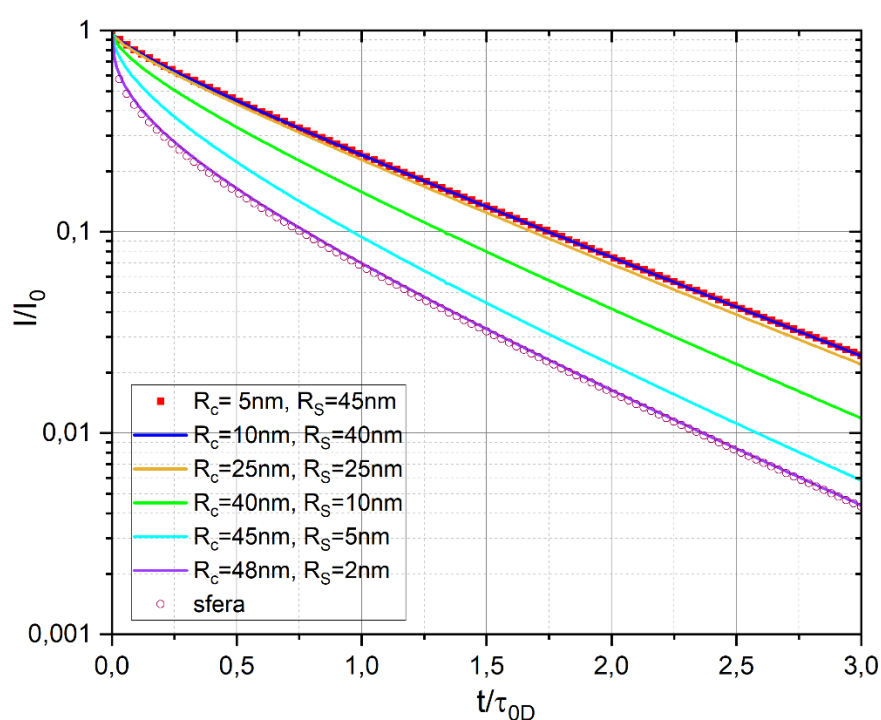


Rysunek 6.4. Zanik natężenia fluorescencji donora w układzie z jednym donorem zlokalizowanym na powierzchni nanostruktury typu rdzeń-otoczka oraz przy stałej gęstości akceptorów: przyłączonych do powierzchni nanostruktury (czerwona linia) i rozmieszczonych w całej objętości otoczki (czarna linia) dla struktury o promieniu $R_{CS} = 25 \text{ nm}$, (promień rdzenia $R_C = 15 \text{ nm}$ i grubość otoczki $R_S = 10 \text{ nm}$).

Jednym z elementów weryfikujących poprawność zaproponowanego modelu jest sprawdzenie, czy w przypadku, gdy grubość otoczki będzie zbiegać do 0, wyniki modelu będą odpowiadać wynikom uzyskanym dla molekuł przyłączonych do powierzchni sfery. Na podstawie rysunków 6.2. i 6.3. można zaobserwować, że wraz ze zmniejszaniem grubości otoczki krzywe zaniku natężenia fluorescencji donora zbliżają się do krzywych zaniku natężenia fluorescencji donora odpowiadającego molekułom rozmieszczonym na powierzchni sfery, co wskazuje na możliwość występowania tego efektu, jednak wymaga on dokładniejszego zbadania, co zostanie pokazane poniżej.

W związku z tym kolejnym etapem badań było przeanalizowanie zachowania zaniku natężenia fluorescencji donora przy stałym promieniu nanostruktury oraz stałej liczbie akceptorów rozmieszczonych w otoczce, przy zmiennym stosunku grubości otoczki do promienia rdzenia. Jako układ modelowy wybrano nanostrukturę o promieniu $R_{CS} = 50 \text{ nm}$ i $N = 500$ molekuł akceptora rozmieszczonych w otoczce. Wyniki przedstawiono na rysunku 6.5. Wraz ze zmniejszaniem grubości otoczki zanik natężenia fluorescencji donora

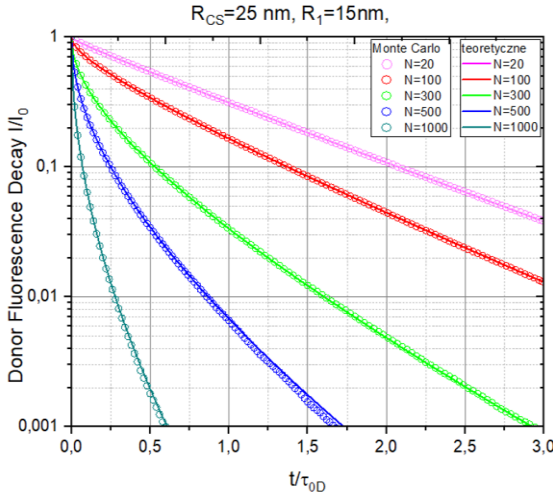
jest coraz szybszy. Wyniki zbiegają do przypadku sfery i już dla grubości otoczki $R_S = 2 \text{ nm}$ uzyskuje się dobrą zgodność z przypadkiem molekuł rozmieszczonych na powierzchni sfery. Z drugiej strony, wraz ze zwiększaniem grubości otoczki zanik natężenia fluorescencji donora jest wolniejszy, jednak tylko w ograniczonym zakresie. Dla grubości otoczki większej niż 25 nm krzywe praktycznie się pokrywają, co wskazuje, że dalsze zwiększanie grubości nie wpływa istotnie na zachowanie układu. Zjawisko to wynika z zaniku wpływu efektów brzegowych na bezpromienisty transfer energii typu Förstera w analizowanym układzie.



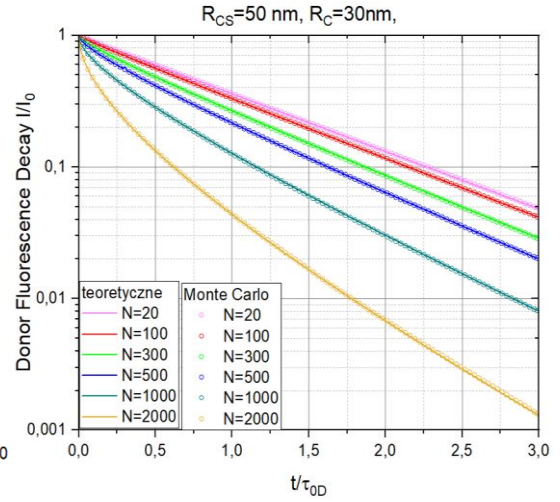
Rysunek 6.5. Zanik natężenia fluorescencji donora w układzie nanostruktury typu rdzeń-otoczka o promieniu $R_{CS} = 50 \text{ nm}$ o zmiennym stosunku grubości rdzenia i otoczki dla 500 akceptorów w układzie.

Jak to zostało wspomniane wcześniej, do badania zagadnienia transportu elektronowej energii wzbudzenia wykorzystuje się symulacje Monte Carlo. Mogą one m.in. posłużyć do zweryfikowania, czy analitycznie uzyskane wyrażenia w zaproponowanym modelu są poprawne. Na rysunku 6.6. przedstawione są wykresy porównujące krzywe zaniku natężenia fluorescencji donora uzyskane z zaproponowanego modelu i przy pomocy symulacji Monte Carlo. Jak można zaobserwować zgodność obu podejść jest doskonała w każdym badanym przypadku, co świadczy o poprawności modelu.

a)



b)



Rysunek 6.6. Zanik natężenia fluorescencji donora obliczony z zaproponowanego modelu (linie ciągłe) w porównaniu do otrzymanego przy pomocy symulacji Monte-Carlo (punkty). a) dla nanostruktury typu rdzeń-otoczka o promieniu $R_{CS}=25$ nm (promień rdzenia $R_C = 15$ nm, grubość otoczki $R_S = 10$ nm); b) dla nanostruktury typu rdzeń-otoczka o promieniu $R_{CS}=50$ nm (promień rdzenia $R_C = 30$ nm, grubość otoczki $R_S = 20$ nm).

6.2 Przypadek z M molekułami donora

Układ równań typu *Master Equation* opisujących ten scenariusz musi zawierać w sobie zarówno człony związane z FRET jak i człony związane z migracją elektronowej energii wzbudzenia w zbiorze donorów. Odpowiednie równanie ma postać:

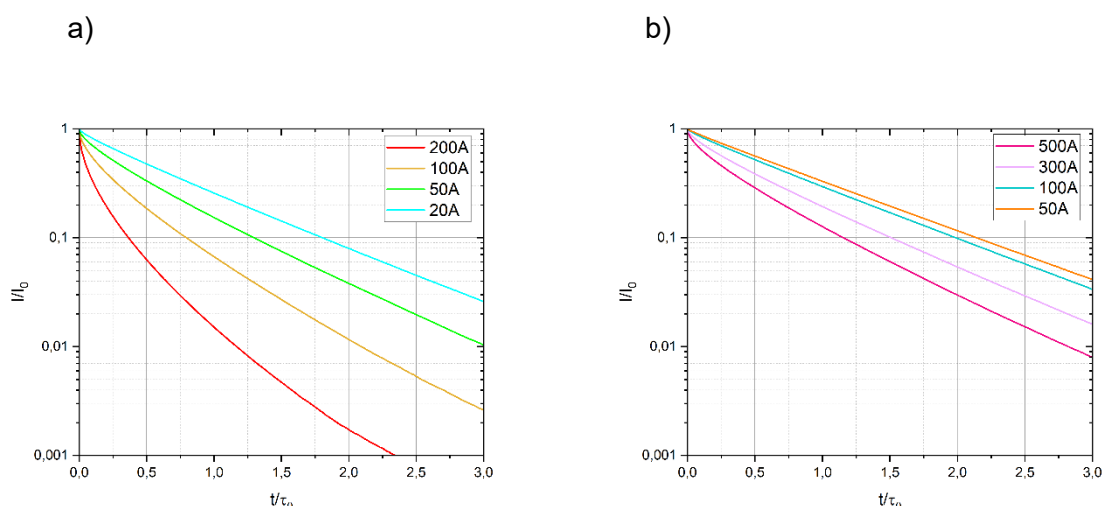
$$\frac{dP_i(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{0D}} P_i(t) + \sum_{k=1, k \neq i}^{NM} \omega_{ik}^{DD} P_k(t) - \sum_{k=1, k \neq i}^M \omega_{ki}^{DD} P_i(t) - \sum_{k=1}^N \omega_{ik}^{DA}(r_{D_i A_k}) P_i(t), \quad (89)$$

gdzie $P_i(t)$ to prawdopodobieństwo, że w chwili czasu t wzbudzony jest i – ty donor. $\omega_{ik}^{DA}, \omega_{ik}^{DD}$ są prawdopodobieństwami przejść na jednostkę czasu, odpowiednio dla przypadku migracji i transferu elektronowej energii wzbudzenia. Pierwszy człon po prawej stronie opisuje zanik samoistny, drugi człon opisuje migrację elektronowej energii wzbudzenia od k – tej do i – tej molekuly, trzeci człon związany jest z migracją elektronowej energii wzbudzenia od i – tego do k – tego donora, natomiast czwarty opisuje transfer elektronowej energii wzbudzenia od i – tego donora do k – tego akceptora.

Ze względu na złożoność obliczeniową tego problemu, zagadnienie zostało rozpatrzone jedynie przy pomocy symulacji Monte Carlo. Rozważania podzielono na sytuację,

gdy molekuly donora są przyłączone do powierzchni sfery, lub znajdują się wewnątrz otoczki. W obu przypadkach akceptory są rozmieszczone w całej objętości otoczki.

Rozpoczynając od przypadku z donorami przyłączonymi do powierzchni, na rysunku 6.7. przedstawiono wyniki symulacji przebiegów zaników natężenia fluorescencji donora w układzie o promieniu $R_{CS} = 25 \text{ nm}$, $R_C = 15 \text{ nm}$, $R_S = 10 \text{ nm}$ i $M = 200$ donorów oraz zmiennej liczbie akceptorów $N = \{20; 50; 100; 200\}$ oraz w układzie o promieniu $R_{CS} = 50 \text{ nm}$, $R_C = 30 \text{ nm}$, $R_S = 20 \text{ nm}$ i $M = 500$ donorów oraz zmiennej liczbie akceptorów $N = \{50; 100; 300; 500\}$.



Rysunek 6.7. Zanik natężenia fluorescencji donora w układzie z donorami przyłączonymi do powierzchni nanostruktury typu rdzeń-otoczka i akceptorami zanurzonymi w całej objętości otoczki, dla struktur: a) o promieniu $R_{CS} = 25 \text{ nm}$ (promień rdzenia $R_C = 15 \text{ nm}$, grubość otoczki $R_S = 10 \text{ nm}$) i b) struktury o promieniu $R_{CS} = 50 \text{ nm}$ (promień rdzenia $R_C = 30 \text{ nm}$, grubość otoczki $R_S = 20 \text{ nm}$). Krzywe o różnych kolorach odpowiadają różnym liczbom akceptorów A.

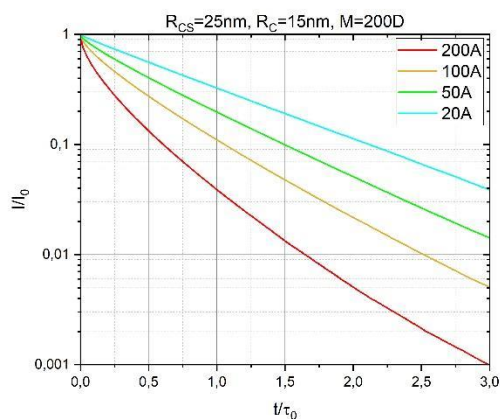
Porównując wyniki przedstawione na rysunku 6.6 wynikami przedstawionymi na rysunku 6.7. można zaobserwować interesującą własność. W przypadku, gdy w układzie występują zarówno migracja elektronowej energii wzbudzenia jak i jej transfer, zanik natężenia fluorescencji donora w układzie jest szybszy, przy tej samej liczbie akceptorów, niż w przypadku gdy migracja nie zachodzi. Przykładowo, dla nanostruktury o promieniu $R_{SC} = 25 \text{ nm}$, w przypadku $N = 100$ akceptorów, co przedstawia czerwona linia na rysunku 6.6 po lewej w chwili czasu $t = 3\tau_{0D}$ wartość stosunku I/I_0 wynosi 0,01315 a przy takich samych rozmiarach i tej samej liczbie akceptorów, ale z uwzględnieniem migracji energii wartość ta dla tego samego czasu wynosi 0,00233, czyli jest ponad pięciokrotnie mniejsza, co przedstawia żółta linia na rysunku 6.7.

Może wydawać się to nieintuicyjne, ponieważ migracja elektronowej energii wzbudzenia w układach jednoskładnikowych nie wpływa na zanik natężenia fluorescencji donora, a jedynie na skrócenie średniego czasu lokalizacji energii, który jest rozumiany jako wartość oczekiwana czasu, jaki energia wzbudzenia przebywa na danej molekuale. Obserwowane przyspieszenie zaniku natężenia fluorescencji można jednak wyjaśnić następująco. W analizowanych układach, przy stosunkowo małej gęstości molekuł w otoczkce, odległości pomiędzy cząsteczkami są duże, co sprawia, że jedynie niewielka liczba akceptorów, położonych najbliżej wzbudzonego donora, może efektywnie uczestniczyć w procesie transferu energii. W przypadku, gdy energia migruje wieloetapowo, to wraz ze wzrostem gęstości molekuł donora zwiększa się średnie przesunięcie kwadratowe energii wzbudzenia, przez co zwiększa się liczba akceptorów znajdujących się w odległościach, w których efektywnie może zachodzić transfer energii. W rezultacie migracja energii wpływa na zwiększenie liczby efektywnych transferów elektronowej energii wzbudzenia, co prowadzi do przyspieszenia zaniku natężenia fluorescencji donora.

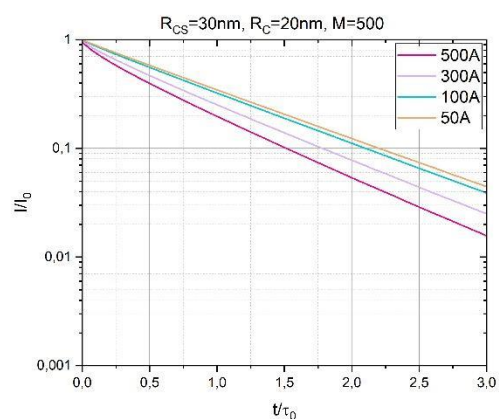
Innym, również wartym rozważenia przypadkiem jest sytuacja, gdzie molekuly donora, podobnie jak molekuly akceptora, rozmieszczone są w całej objętości otoczki. W takim przypadku migracja energii jeszcze bardziej wpływa na zwiększenie dostępności liczby akceptorów mogących efektywnie uczestniczyć w procesie transferu elektronowej energii wzbudzenia. Prowadzi to do szybszych zaników natężenia fluorescencji donora. Sytuację tę przedstawia rysunek 6.8.

Przytoczony przypadek odnosi się do sytuacji, gdy pierwotnie wzbudzony donor znajduje przy powierzchni nanostruktury. Sytuacja taka ma miejsce, np. gdy stężenie donorów w otoczkce jest na tyle duże, że donory zlokalizowane przy powierzchni ekranują promieniowanie wzbudzające. W przeciwnym przypadku możliwe jest, aby pierwotnie wzbudzony donor znajdował się w dowolnym miejscu wewnątrz otoczki. Zaniki natężenia fluorescencji donora dla takiej sytuacji przedstawiono na rysunku 6.9. oraz porównano z przypadkiem, w którym donor znajduje się przy powierzchni struktury. Jak można zaobserwować na rysunku 6.9., różnice w przebiegu zaniku natężenia fluorescencji donora w zależności od położenia początkowo wzbudzonego donora są istotne. W przypadku, gdy donor znajduje się przy powierzchni, zanik natężenia fluorescencji jest wolniejszy.

a)

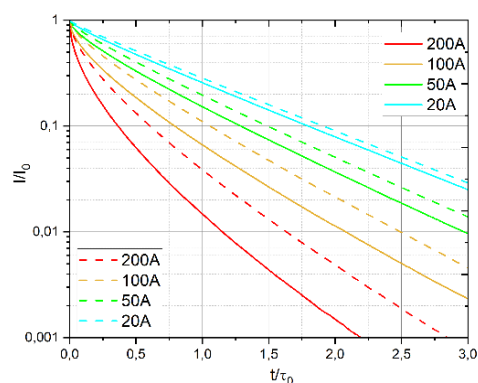


b)

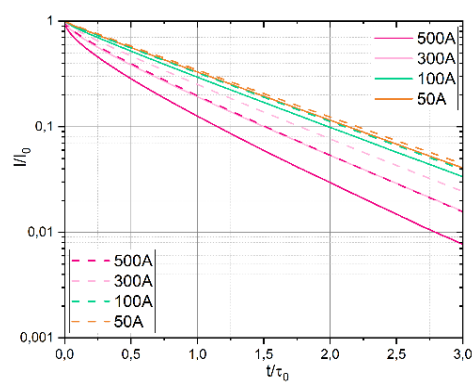


Rysunek 6.8. Zanik natężenia fluorescencji donora w przypadku gdy zarówno molekuly donora jak i akceptora zajmują całą objętość otoczki (zgodnie z rozkładem jednorodnym) a pierwotnie wzbudzony donor znajduje się przy powierzchni nanostruktury typu rdzeń-otoczka. Rozmiary rozważanych struktur to: a) promień $R_{CS} = 25 \text{ nm}$ (promień rdzenia $R_C = 15 \text{ nm}$, grubość otoczki $R_S = 10 \text{ nm}$) i b) promień $R_{CS} = 50 \text{ nm}$ (promień rdzenia $R_C = 30 \text{ nm}$, grubość otoczki $R_S = 20 \text{ nm}$)

a)



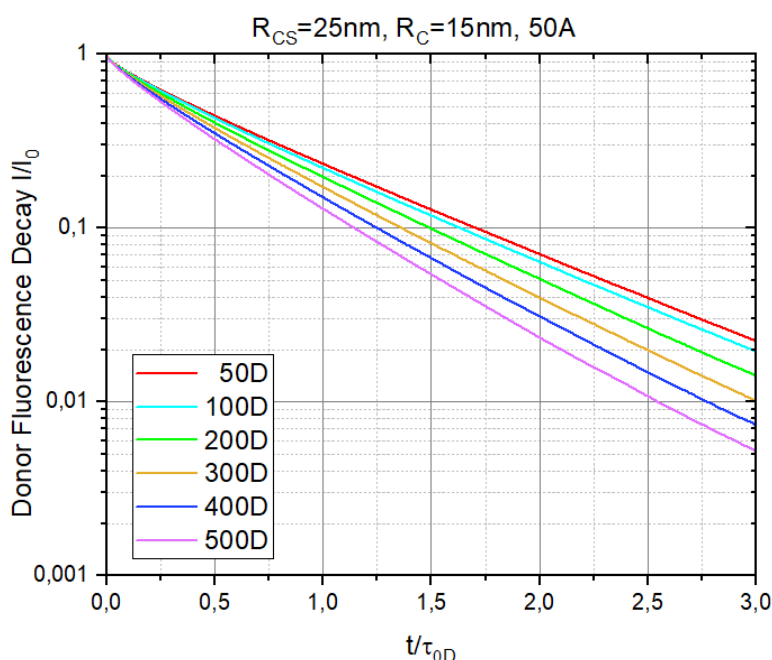
b)



Rysunek 6.9. Porównanie zaników natężenia fluorescencji donora w przypadku gdy zarówno molekuly donora jak i akceptora są rozmieszczone w całej objętości otoczki a pierwotnie wzbudzony donor znajduje się przy powierzchni nanostruktury typu rdzeń-otoczka (linia przerywana) i gdy pierwotnie wzbudzony donor znajduje się w dowolnym miejscu w otoczce (linia ciągła). Rozmiary rozważanych struktur to: a) promień $R_{CS} = 25 \text{ nm}$ (promień rdzenia $R_C = 15 \text{ nm}$, grubość otoczki $R_S = 10 \text{ nm}$) i b) promień $R_{CS} = 50 \text{ nm}$ (promień rdzenia $R_C = 30 \text{ nm}$, grubość otoczki $R_S = 20 \text{ nm}$).

Do tej pory rozważano przypadki, w których liczba donorów w układzie była stała, natomiast zmieniała się liczba akceptorów. Sytuację tę można odwrócić.

Rozważono nanostrukturę typu rdzeń–otoczka o promieniu $R_{CS} = 25 \text{ nm}$ (promień rdzenia $R_C = 15 \text{ nm}$, grubość otoczki $R_S = 10 \text{ nm}$), w której liczba akceptorów jest stała i wynosi $N = 50$, natomiast liczba donorów zmienia się w zakresie $M = \{50; 100; 200; 300; 400; 500\}$. Dobór takiej ilości akceptorów uwzględnia przypadki od słabej ($M = 50$) do silnej migracji ($M = 500$). Zarówno molekuly donora, jak i akceptora rozmieszczone są w całej objętości otoczki, a pierwotnie wzbudzony donor znajduje się przy powierzchni nanostruktury. Przebieg zaniku natężenia fluorescencji donora w tej sytuacji przedstawiono na rysunku 6.10. Wraz ze zwiększaniem liczby donorów obserwuje się szybszy zanik natężenia fluorescencji donora. Efekt ten wynika z migracji energii w objętości otoczki, która prowadzi do zmniejszenia efektywnej odległości pomiędzy aktualnie wzbudzonym donorem a akceptorami. W rezultacie większa liczba molekuł znajduje się w zasięgu transferu energii, co skutkuje przyspieszeniem zaniku natężenia fluorescencji donora.



Rysunek 6.10. Zanik natężenia fluorescencji donora w przypadku gdzie zarówno molekuly donora jak i akceptora są wmieszane w otoczkę a pierwotnie wzbudzony donor znajduje się przy powierzchni nanostruktury typu rdzeń-otoczka dla stałej liczby akceptorów w układzie i zmiennej liczby donorów. Rozmiar rozważanej struktur to: promień $R_{CS} = 25 \text{ nm}$ (promień rdzenia $R_C = 15 \text{ nm}$, grubość otoczki $R_S = 10 \text{ nm}$).

Podsumowanie

W tym rozdziale przedstawiony został model matematyczny opisujący transport elektronowej energii wzbudzenia (migrację i FRET) w układach typu rdzeń-otoczka, gdzie

molekuły akceptorów są rozmieszczone w całej objętości otoczki. Wyniki te zostały zweryfikowane za pomocą symulacji Monte Carlo, a następnie rozważania rozszerzono o przypadki z większą liczbą molekuł donora w układzie, a więc rozpatrywane były dwa konkurencyjne procesy: migracji elektronowej energii wzbudzenia w zbiorze donorów oraz FRET. Analizie podlegały widma zaników natężenia fluorescencji donora. Najważniejsze wnioski z badań zaprezentowanych w tym rozdziale można sformułować następująco:

- 1) Udział migracji energii w obecności transferu energii wpływa na przyspieszenie zaników natężenia fluorescencji donora, poprzez zwiększenie liczby dostępnych akceptorów w procesie wędrówki (migracji) energii po nanocząstce.
- 2) Przy zachowaniu stałej gęstości fluoroforów w przypadku objętościowym liczba molekuł w układzie jest znacznie większa, co przekłada się na dynamikę obserwowanych procesów;
- 3) Lokalizacja pierwotnie wzbudzonego donora czy to na powierzchni czy to w dowolnym miejscu otoczki jest istotna i w znaczący sposób wpływa na przebieg zaników natężenia fluorescencji donora.

7. Transport elektronowej energii wzbudzenia w układach o symetrii cylindrycznej

Badania zaprezentowane do tej pory opisują różne aspekty transportu elektronowej energii wzbudzenia w układach o ograniczonej objętości o symetrii kulistej. Jednak szeroko prowadzone badania w nanoskali nie ograniczają się tylko do struktur kulistych. Inną grupą nanomateriałów o określonej geometrii są materiały cylindryczne. Jak zostało to opisane we wstępie należą do nich (w przybliżeniu) nieskończone nanodruły, a także skończone nanopalczki, nanomonety, czy struktury typu *plate-like*. Dlatego zostały podjęte dalsze badania w celu opisu transportu elektronowej energii wzbudzenia w strukturach o symetriach cylindrycznych. Ze względu na rozległość problemu i ograniczenia czasowe związane z realizacją projektu doktorskiego badania te ciągle trwają, a uzyskane przeze mnie dotychczas wyniki nie są tak kompleksowe jak dla nanostruktur o symetrii sferycznej. Pozostawia to otwartą drogę do kontynuowania pracy badawczej także i w tym zakresie.

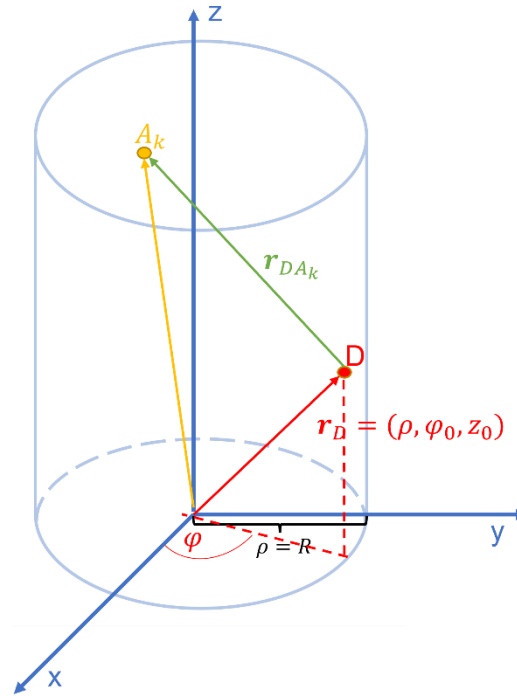
7.1. Försterowski Rezonansowy Transfer Energii w układach cylindrycznych

Podobnie jak wcześniej, pierwszym krokiem badań jest rozważenie transferu energii za pomocą mechanizmu opisanego przez Förstera. Należy tutaj podkreślić, że pomimo iż badany będzie ten sam proces i punktem wyjścia będzie takie samo równanie typu *Master Equation*, to przypadek ten nie jest prostą modyfikacją przypadku symetrii kulistej. Występowanie innej geometrii zmienia całkowicie całki opisujące układ. W przypadku geometrii cylindrycznej nie ma też pełnej symetrii ze względu na obroty, co powoduje, że układ taki, choć pozornie bardzo podobny, cechuje się o wiele bardziej złożonym opisem.

Rozważmy przypadek jednego donora i N akceptorów przyłączonych do powierzchni nanowalca o długości H i promieniu R . Rozkład molekuł jest jednorodny. Układ taki został przedstawiony na rysunku 7.1. W ogólnym przypadku zakładamy, że molekuły mogą być przyłączone do każdej z trzech płaszczyzn nanowalca (powierzchni bocznej, dolnej i górnej podstawy). Walec jest nieaktywny optycznie. Energia wzbudzenia może bez uwzględniania dodatkowych czynników przenikać przez nanowalec, a więc prawdopodobieństwo wzbudzenia w czasie jest opisane wzorem (1) i zależy jedynie od odległości pomiędzy donorem i akceptorem r_{DA} oraz od wyboru konkretnej pary donor-akceptor (poprzez czas życia donora w nieobecności akceptora oraz promień krytyczny na transfer). Taki układ

najwygodniej jest rozpatrywać w układzie współrzędnych cylindrycznych. Położenie molekuł jest wyznaczone poprzez zmienne (ρ, φ, z) przy czym w przypadku molekuł znajdujących się na podstawach walca z jest stałe i na dolnej podstawie $z = 0$, podczas gdy na górnej podstawie walca $z = H$. Natomiast w przypadku molekuł znajdujących się na powierzchni bocznej walca zmienna ρ jest stała i równa się promieniowi walca R . Odległość pomiędzy dwoma molekułami w układzie cylindrycznym jest dana jako:

$$r_{DA_k}^2 = \rho_D^2 + \rho_{A_k}^2 - 2\rho_D\rho_{A_k}\cos(\varphi_D - \varphi_{A_k}) + (z_D - z_{A_k})^2 \quad (90)$$



Rysunek 7.1. Schemat nanoukładu o symetrii cylindrycznej.

Zaczynając od równania *Master Equation* (31) stosujemy podstawienie (32) aby wyeliminować zanik wykładniczy i uśredniając prawdopodobieństwo po wszystkich możliwych konfiguracjach $\langle P'(t) \rangle$, otrzymujemy, znane już wyrażenie na natężenie fluorescencji donora:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{0D}}\right) \langle P'(t) \rangle \quad (91)$$

$\langle P'(t) \rangle$ jest zależne od początkowego położenia donora oraz od położenia akceptorów, ale ponieważ wszystkie molekuły akceptora są nierozróżnialne to można zapisać:

$$\langle P'(t) \rangle = \int_S f_D(r_D) \left[\int_S f_A(r_A) \exp[-\omega^{DA}(r_{DA})t] dr_A \right]^N dr_D. \quad (92)$$

$f_D(r_D)$ - to funkcja rozkładu donora, natomiast $f_A(r_A)$ - to funkcja rozkładu akceptorów na powierzchni nanowalca. Ponieważ oba rozkłady są jednorodne, to możemy obie te funkcje zapisać w sposób jawny:

$$f_A(r_A) = \frac{1}{2\pi R(R+H)}, \quad f_D(r_D) = \frac{1}{2\pi R(R+H)}$$

I wstawić do (93) otrzymując:

$$\langle P'(t) \rangle = \int_S \frac{1}{2\pi R(R+H)} \left[\int_S \frac{1}{2\pi R(R+H)} \exp[-\omega^{DA}(r_{DA})t] dr_A \right]^N dr_D \quad (93)$$

Całki po powierzchni można podzielić na 3 osobne całki: po podstawie dolnej, po podstawie górnej oraz po powierzchni bocznej. Warto zauważyć, że w przypadku całek po podstawach efektywnie będziemy mieć przejście do biegunowego układu współrzędnych, co będzie się wiązać z pojawieniem się ρ w funkcji rozkładu na powierzchniach podstaw. Na powierzchni bocznej natomiast pojawi się R . Wielkości te pochodzą z Jacobianu przejścia pomiędzy układami. Rozbijmy wyrażenie (93) na trzy człony w zależności od tego, w jakim miejscu będzie się znajdował donor. Gdy jest on na dolnej podstawie walca (I_1), gdy jest na górnej podstawie (I_2) i gdy jest na powierzchni bocznej (I_3). Dla każdego przypadku położenia donora, akceptory mogą znajdować się w dowolnym miejscu na powierzchni nanowalca, dlatego z każdą całką opisującą rozkład donora na danej powierzchni powiązane są trzy całki opisujące rozkład akceptorów.

$$\langle P'(t) \rangle = P_1 + P_2 + P_3 \quad (94)$$

$P_1(t)$

$$\begin{aligned} &= \int_0^{2\pi} \int_0^R d\rho_D d\varphi_D \frac{\rho_D}{2\pi R(R+H)} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho_A}{2\pi R(R+H)} \exp \left[-\frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA6}}{(\rho_D^2 + \rho_{A_k}^2 - 2\rho_D \rho_{A_k} \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k}))^3} \right) t \right] d\rho_A d\varphi_A \right. \\ &+ \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho}{2\pi R(R+H)} \exp \left[-\frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA6}}{(\rho_D^2 + \rho_{A_k}^2 - 2\rho_D \rho_{A_k} \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k}) + (0-H)^2)^3} \right) t \right] d\rho_A d\varphi_A \\ &+ \left. \int_0^{2\pi} \int_0^H \frac{1}{2\pi R(R+H)} \exp \left[-\frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA6}}{(\rho_D^2 + R^2 - 2\rho_D R \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k}) + (0-z_{A_k})^2)^3} \right) t \right] dz_A d\varphi_A \right]^N \quad (95) \end{aligned}$$

$P_2(t)$

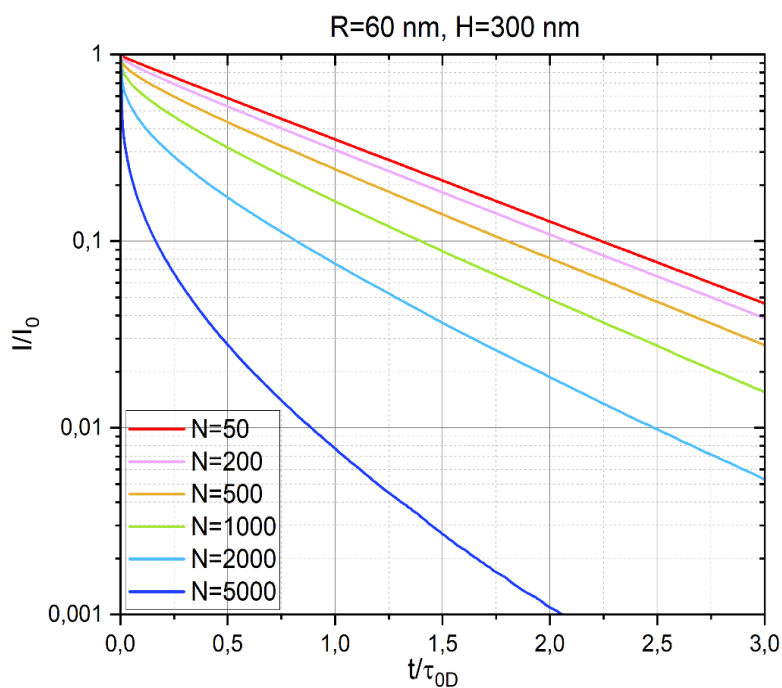
$$\begin{aligned} &= \int_0^{2\pi} \int_0^R d\rho_D d\varphi_D \frac{\rho_D}{2\pi R(R+H)} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho_A}{2\pi R(R+H)} \exp \left[-\frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA6}}{(\rho_D^2 + \rho_{A_k}^2 - 2\rho_D \rho_{A_k} \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k}) + (H-0)^2)^3} \right) t \right] d\rho_A d\varphi_A \right. \\ &+ \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho}{2\pi R(R+H)} \exp \left[-\frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA6}}{(\rho_D^2 + \rho_{A_k}^2 - 2\rho_D \rho_{A_k} \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k}))^3} \right) t \right] d\rho_A d\varphi_A \\ &+ \left. \int_0^{2\pi} \int_0^H \frac{R}{2\pi R(R+H)} \exp \left[-\frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA6}}{(\rho_D^2 + R^2 - 2\rho_D R \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k}) + (H-z_{A_k})^2)^3} \right) t \right] dz_A d\varphi_A \right]^N \quad (96) \end{aligned}$$

$$P_3(t)$$

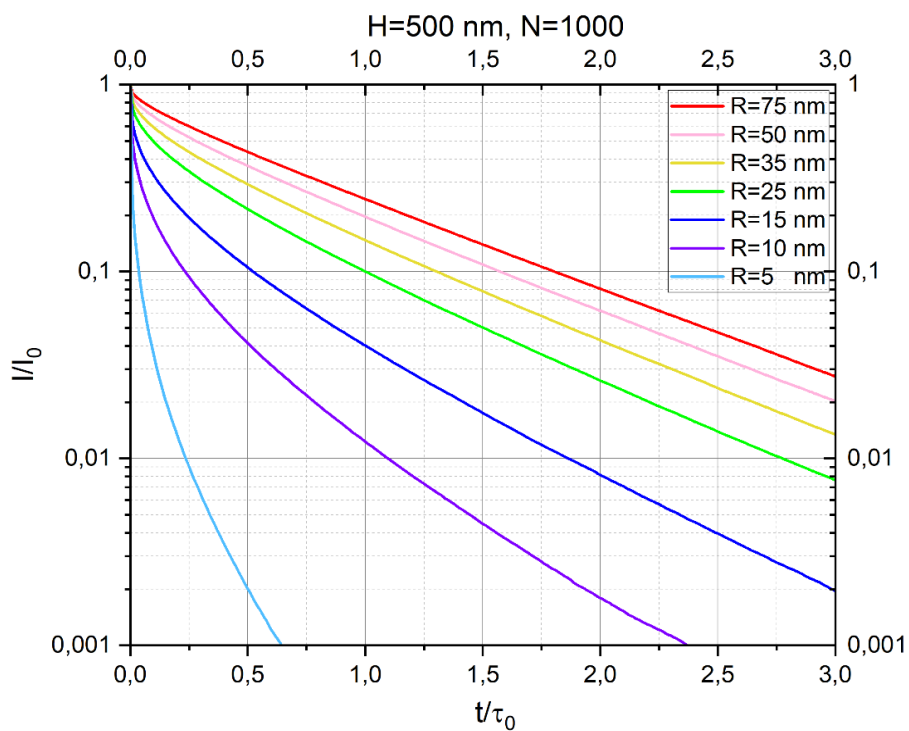
$$\begin{aligned}
&= \int_0^{2\pi} \int_0^H dz_D d\varphi_D \frac{1}{2\pi R(R+H)} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho_A}{2\pi R(R+H)} \exp \left[- \left(\frac{R_0^{DA6}}{(R^2 + \rho_{A_k}^2 - 2R\rho_{A_k} \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k}) + (z_D - 0)^2)^3} \right) t \right] d\rho_A d\varphi_A \right. \\
&+ \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho_A}{2\pi R(R+H)} \exp \left[- \frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA6}}{(R^2 + \rho_{A_k}^2 - 2R\rho_{A_k} \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k}) + (z_D - H)^2)^3} \right) t \right] d\rho_A d\varphi_A \\
&+ \left. \int_0^{2\pi} \int_0^H \frac{R}{2\pi R(R+H)} \exp \left[- \left(\frac{R_0^{DA6}}{(R^2 + R^2 - 2R^2 \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k}) + (z_D - z_{A_k})^2)^3} \right) t \right] dz_A d\varphi_A \right] \quad (97)
\end{aligned}$$

Łącząc powyższe równania i wstawiając je do zależności (94) otrzymujemy bezpośredni wzór na natężenie fluorescencji donora w układzie o symetrii cylindrycznej, w którym możliwy jest FRET. Natężenie to jest zależne od liczby akceptorów w układzie, rozmiarów nanostruktury i charakterystyk spektralnych wybranych molekuł.

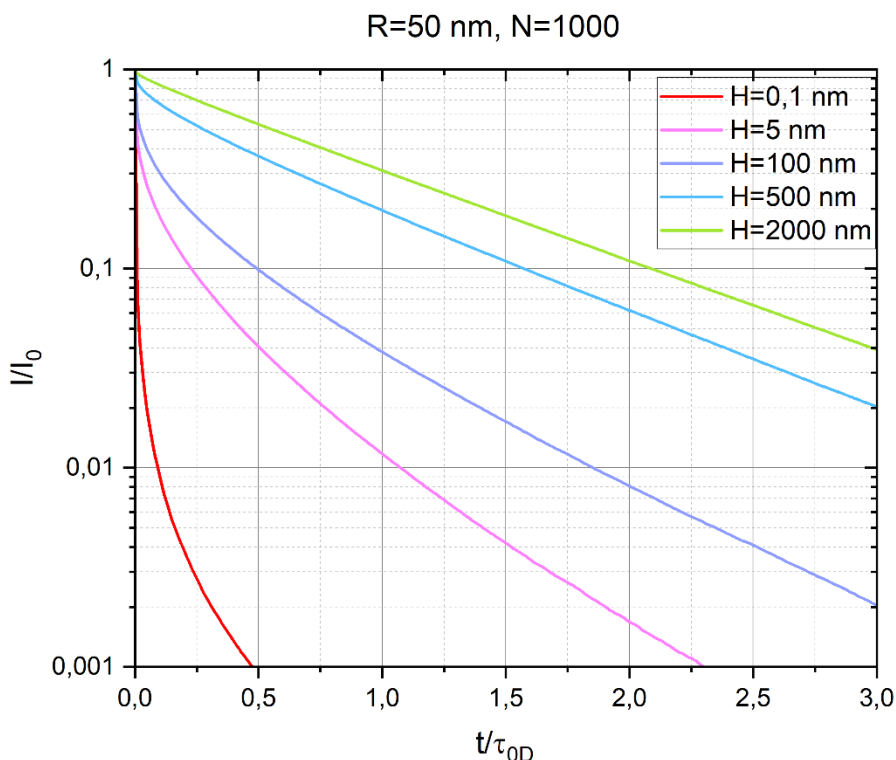
Dla omawianej w tej pracy pary molekuł Rodaminy 110 jako donora i Rodaminy 101 jako akceptor, obliczone zostały wartości natężenia fluorescencji donora i na ich podstawie powstały przedstawione na rysunkach 7.2.-7.4. krzywe zaniku natężenia fluorescencji donora, w układzie o stałych wymiarach nanowalca i zmiennej liczbie akceptorów (rysunek 7.2.), o stałej liczbie akceptorów i stałej długości, ale zmiennym promieniu nanostruktury (rysunek 7.3.) oraz o stałej liczbie akceptorów i stałym promieniu, ale zmiennej długości nanowalca (rysunek 7.4.). Jak można zaobserwować na rysunkach 7.2.-7.4 przy ustalonych rozmiarach nanostruktury wraz ze wzrostem liczby molekuł akceptora zanik natężenia fluorescencji donora jest szybszy. Przy stałej liczbie molekuł i zmniejszających się rozmiarach przestrzennych, również zanik natężenia fluorescencji donora jest coraz szybszy. Jest to związane ze średnimi odległościami pomiędzy molekułami. Im więcej molekuł znajduje się na danej przestrzeni, tym mniejsze są średnie odległości od donora do akceptorów, a więc prawdopodobieństwo FRET wzrasta, w wyniku czego następuje szybsza utrata elektronowej energii wzbudzenia przez wzbudzony donor.



Rysunek 7.2. Zanik natężenia fluorescencji donora w układzie o symetrii cylindrycznej dla nanowalca o wymiarach $R = 60 \text{ nm}$, $H = 300 \text{ nm}$ i zmiennej liczbie molekuł akceptora.



Rysunek 7.3. Zanik natężenia fluorescencji donora w układzie o symetrii cylindrycznej dla nanowalca o zmiennym promieniu, stałej długości $H = 300 \text{ nm}$ i stałej liczbie molekuł akceptora $N = 1000$.



Rysunek 7.4. Zanik natężenia fluorescencji donora w układzie o symetrii cylindrycznej dla nanowalca o stałym promieniu $R = 5 \text{ nm}$, zmiennej długości i stałej liczbie molekuł akceptora $N = 1000$.

Rozważane przypadki odnoszą się do sytuacji, gdy nanostruktury mają skończone przestrzenne rozmiary i transfer energii możliwy jest pomiędzy molekułami przyłączonymi do dowolnej powierzchni nanowalca. Nazwijmy tę sytuację (GS – general case). Istnieje jednak kilka szczególnych sytuacji, które warto rozważyć.

Jeśli przyjmiemy założenie, że akceptory w układzie są ustawione w określony sposób, a ich położenie jest ściśle określone poprzez wiązania chemiczne, które łączą molekuły do nanowalca, to momenty przejść absorpcyjnych i emisyjnych molekuł znajdujących się na różnych powierzchniach są do siebie prostopadłe. Wtedy transfer jest możliwy jedynie w ramach powierzchni, na której znajduje się wzbudzony donor (SC – special case). Jeśli jest on na dolnej podstawie walca to energia może zostać w sposób bezpromienisty przekazana do molekuł znajdujących się na dolnej powierzchni walca. Analogicznie sytuacja wygląda dla górnej podstawy i dla powierzchni bocznych.

Rozpatrując transfer tylko w obrębie jednej płaszczyzny, dla każdej pary donor-akceptor znajdującej się na różnych płaszczyznach nanowalca prawdopodobieństwo zajścia transferu $\omega^{DA} = 0$, więc wyrażenie eksponencjalne we wzorach (95-97) wynosi 1. Wtedy wzory te upraszczają się do przypadków:

1) Gdy donor znajduje się na dolnej podstawie:

$$P_1(t) = \int_0^{2\pi} \int_0^R d\rho_D d\varphi_D \frac{\rho_D}{2\pi R(R+H)} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho_A}{2\pi R(R+H)} \exp \left[-\frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA}}{\sqrt{\rho_D^2 + \rho_{A_k}^2 - 2\rho_D \rho_{A_k} \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k})}} \right)^6 t \right] d\rho_A d\varphi_A \right. \\ \left. + \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho}{2\pi R(R+H)} d\rho_A d\varphi_A + \int_0^{2\pi} \int_0^H \frac{1}{2\pi R(R+H)} dz_A d\varphi_A \right]^N \quad (98)$$

2) Gdy donor znajduje się na górnej podstawie:

$$P_2(t) = \int_0^{2\pi} \int_0^R d\rho_D d\varphi_D \frac{\rho_D}{2\pi R(R+H)} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho_A}{2\pi R(R+H)} d\rho_A d\varphi_A \right. \\ \left. + \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho}{2\pi R(R+H)} \exp \left[-\frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA}}{\sqrt{\rho_D^2 + \rho_{A_k}^2 - 2\rho_D \rho_{A_k} \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k})}} \right)^6 t \right] d\rho_A d\varphi_A \right. \\ \left. + \int_0^{2\pi} \int_0^H \frac{R}{2\pi R(R+H)} dz_A d\varphi_A \right]^N \quad (99)$$

3) Gdy donor znajduje się na powierzchni bocznej

$$P_3(t) = \int_0^{2\pi} \int_0^H dz_D d\varphi_D \frac{1}{2\pi R(R+H)} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho_A}{2\pi R(R+H)} d\rho_A d\varphi_A + \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho_A}{2\pi R(R+H)} d\rho_A d\varphi_A \right. \\ \left. + \int_0^{2\pi} \int_0^H \frac{R}{2\pi R(R+H)} \exp \left[-\left(\frac{R_0^{DA}}{\sqrt{R^2 + R^2 - 2R^2 \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k}) + (z_D - z_{A_k})^2}} \right)^6 t \right] dz_A d\varphi_A \right]^N \quad (100)$$

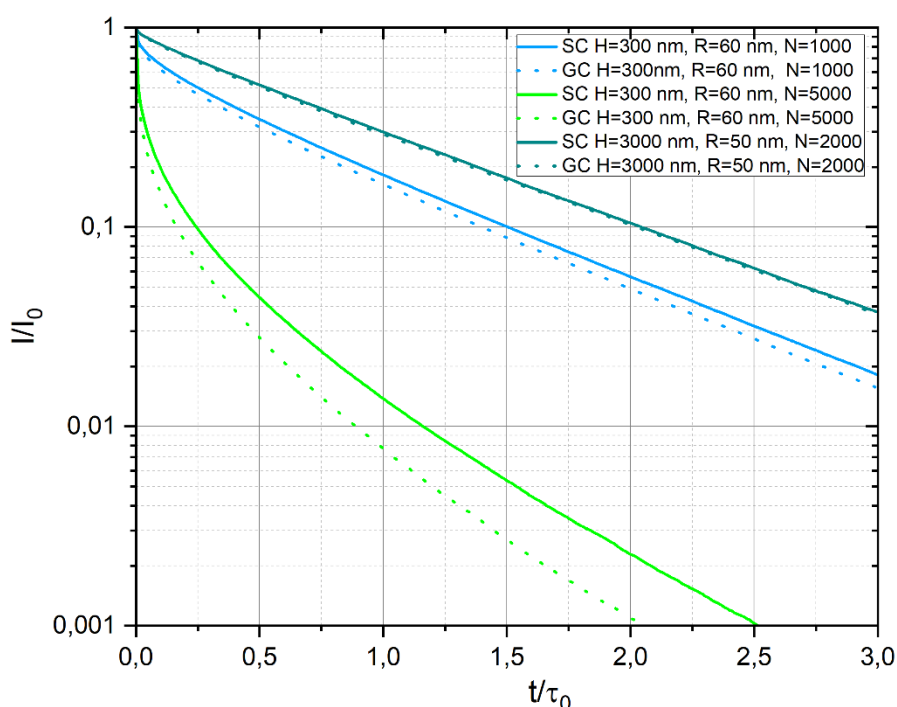
Jak można zauważyć, ze względu na symetrię układu całki odpowiadające przypadkom molekuł znajdujących się na górnej i dolnej podstawie są sobie równe, więc ostatecznie uśrednione po konfiguracjach prawdopodobieństwo $\langle P'(t) \rangle$ możemy zapisać jako:

$$\begin{aligned}
\langle P(t) \rangle &= 2 \int_0^{2\pi} \int_0^R d\rho_D d\varphi_D \frac{\rho_D}{2\pi R(R+H)} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho_A}{2\pi R(R+H)} \exp \left[-\frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA}}{\sqrt{\rho_D^2 + \rho_A^2 - 2\rho_D\rho_A \cos(\varphi_D - \varphi_A)}} \right)^6 t \right] d\rho_A d\varphi_A \right. \\
&+ \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho_A}{2\pi R(R+H)} d\rho_A d\varphi_A + \int_0^{2\pi} \int_0^H \frac{1}{2\pi R(R+H)} dz_A d\varphi_A \left. \right]^N \\
&+ \int_0^{2\pi} \int_0^H dz_D d\varphi_D \frac{1}{2\pi R(R+H)} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{2\rho_A}{2\pi R(R+H)} d\rho_A d\varphi_A \right. \\
&+ \int_0^{2\pi} \int_0^H \frac{R}{2\pi R(R+H)} \exp \left[-\frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA6}}{(2R^2 - 2R^2 \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k}) + (z_D - z_{A_k})^2)^3} \right) t \right] dz_A d\varphi_A \left. \right]^N \quad (101)
\end{aligned}$$

Na rysunku 7.5. przedstawione zostało porównanie przypadku ogólnego (GC) z przypadkiem szczególnym (SC), dla trzech wybranych długości nanowalców o wymiarach: 1) $R = 60 \text{ nm}$, $H = 300 \text{ nm}$ i $N = 1000$ molekuł 2) $R = 60 \text{ nm}$, $H = 300 \text{ nm}$ i $N = 5000$ molekuł oraz 3) $R = 50 \text{ nm}$, $H = 3000 \text{ nm}$ i $N = 2000$ molekuł. Jak można zaobserwować, pomiędzy przypadkami szczególnym, gdzie transfer elektronowej energii wzbudzenia jest możliwy pomiędzy molekułami przyłączonymi do całej struktury i przypadkiem szczególnym, gdzie ten transfer energii jest możliwy jedynie wśród molekuł znajdujących się na jednej płaszczyźnie, występują różnice w tempie zaniku natężenia fluorescencji donora. W przypadku ogólnym zanik natężenia emisji donora jest szybszy. Jednak wraz z wydłużaniem się nanowalców różnice zanikają. Dzieje się tak, ponieważ gdy molekuły donora znajdują się blisko krawędzi, odległości pomiędzy nimi a molekułami akceptora na krawędzi sąsiedniej płaszczyzny są niewielkie. Z tego względu, jeśli transfer energii do takich akceptorów jest możliwy, wpływa on w zauważalny sposób na czas przebywania energii wzbudzenia na donorze. Jeżeli natomiast ze względu na specyficzne ułożenie momentów dipolowych molekuł transfer energii między fluoroforami zlokalizowanymi na różnych płaszczyznach jest niemożliwy, nie obserwuje się przyspieszenia zaniku fluorescencji donora. Wraz z wydłużaniem rozpatrywanych nanowalców rośnie całkowita powierzchnia nanostruktury, co skutkuje mniejszym udziałem molekuł donora zlokalizowanych w pobliżu krawędzi. Jest to kluczowe, ponieważ tylko te donory mają realny wpływ na efekt przedstawiony na rysunku 7.5.

Dodatkowo, układy porównane na rysunku 7.5. zostały dobrane tak, aby przy identycznych wymiarach przestrzennych różniły się liczbą molekuł przyłączonych do powierzchni. Pozwala to zaobserwować, że różnice w natężeniu fluorescencji donora między

przypadkiem szczególnym a ogólnym zależą nie tylko od stosunku powierzchni bocznej do powierzchni podstaw, ale również od gęstości powierzchniowej molekuł. Przy niskiej gęstości zanik natężenia fluorescencji donora przyjmuje w przybliżeniu przebieg wykładniczy. W takiej sytuacji transfer elektronowej energii wzbudzenia nie wpływa na obserwowane natężenie, ponieważ donor zachowuje się niemal jak wyizolowana cząstka. Z kolei wraz ze wzrostem liczby molekuł w układzie, transfer energii wzbudzenia zaczyna wywierać wyraźny wpływ na kinetykę zaniku fluorescencji, co przekłada się na pogłębienie różnic pomiędzy omawianym przypadkiem szczególnym i ogólnym.



Rysunek 7.5. Porównanie krzywych zaniku natężenia fluorescencji donora dla przypadku szczególnego i ogólnego dla nanostruktur walcowatych o różnych rozmiarach i liczby molekuł przyłączonych do powierzchni:

- 1) $R = 60 \text{ nm}$, $H = 300 \text{ nm}$ i $N = 1000$ molekuł 2) $R = 60 \text{ nm}$, $H = 300 \text{ nm}$ i $N = 5000$ molekuł oraz 3) $R = 50 \text{ nm}$, $H = 3000 \text{ nm}$ i $N = 2000$ molekuł.

Kolejnym przypadkiem, który trzeba rozważyć są przypadki, gdy długość nanowalca dąży do skrajnych wielkości ∞ lub 0 . Dla $H \rightarrow \infty$ rozważane struktury to nanodruty, natomiast dla $H \rightarrow 0$ przechodzimy do nanomonet, albo struktur typu *plate-like*. Zanim zostanie pokazane jak takie przypadki opisać matematycznie, warto zwrócić uwagę na nieścisłości związane z kwalifikacją tych struktur. Zgodnie z terminologią opisaną we wstępie niniejszej dysertacji nanocylindry zalicza się do grupy materiałów jednowymiarowych (1D), ponieważ ich

długość na ogół przekracza 100 nm, podczas, gdy średnica jest mniejsza niż ta wartość. Redukując długość nanowalca, dochodzimy do obiektów, których przekrój jest kołem przypominającym talerz, stąd angielska nazwa, która nie ma odpowiednika w języku polskim – *plate-like*. Takie struktury często są zaliczane jednak do struktur płaskich^{71,72}, czyli struktur dwuwymiarowych. Pojawia się więc pewien paradoks, redukcja wymiaru prowadzi do struktury o większym wymiarze. Jest to jednak kwestia czysto semantyczna. Bowiem jeśli rozpatrujemy nanowalce o średnicach mniejszych niż 100 nm, to po redukcji ich wysokości otrzymamy strukturę zerowymiarową. Nadal będzie ona miała kształt, który możemy nazywać *plate-like*, natomiast będzie to inny rodzaj struktury niż to co standardowo zalicza się do tej kategorii. Dlatego należy podkreślić, że tutaj mówiąc o strukturach typu *plate-like* będziemy rozważać bardzo cienkie, bezwymiarowe walce, a nie całe płaszczyzny.

Gdy chcemy rozpatrzyć przypadek $H \rightarrow 0$ to całki P_1, P_2, P_3 opisane wzorami (96-98) zredukują się i wzór na uśrednione prawdopodobieństwo tego, że donor pozostaje wzbudzony w czasie t przyjmuje następującą formę:

$$\langle P(t) \rangle = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^R d\rho_D d\varphi_D \frac{2\rho_D}{2\pi R^2} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\rho_A}{2\pi R^2} \exp \left[-\frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_0^{DA}}{\sqrt{\rho_D^2 + \rho_{A_k}^2 - 2\rho_D \rho_{A_k} \cos(\varphi_D - \varphi_{A_k})}} \right)^6 t \right] d\rho_A d\varphi_A \right]^N \quad (102)$$

Efektywnie rozpatrujemy tu tylko obecność podstaw górnej i dolnej nanowalca, zaś powierzchnia boczna jest zanedbywalnie mała.

Dużo trudniejszy do rozważań matematycznych jest przypadek nanodrutów, gdy $H \rightarrow \infty$. Rozpatrujemy tylko powierzchnię boczną, a zanedbujemy wkład od podstaw, który wraz ze wzrostem długości walca staje się marginalny. W takim przypadku w całce P_3 mianownik staje się nieskończenie duży, a więc całość dąży do 0. Wynika to z faktu, że jeśli rozpatrujemy skończoną liczbę molekuł to prawdopodobieństwo znalezienia molekuł na nieskończonej strukturze dąży do 0. Dlatego należy rozważyć granicę termodynamiczną, gdzie zarówno długość walca jak i liczba molekuł w układzie dążą do nieskończoności, ale jednocześnie gęstość, czyli ich stosunek pozostaje stały:

$$\rho = \lim_{H \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty} \frac{N}{H} (\text{constant}). \quad (103)$$

Rozważając przypadek $H \rightarrow \infty$, położenie donora wykazuje niezmienniczość ze względu na przesunięcia wzdłuż osi z , co sprawia, że wynik jest niezależny od położenia donora.

Dla wygody wprowadźmy współrzędne względne: $\theta = \phi_D - \phi_A$, $z = z_D - z_A$. Z równania $P'(t) = P'(t=0) \exp(-t \sum_{i=1}^N w^{DA}(r_{DA_k}))$ wiemy, że prawdopodobieństwo, że akceptor w danym położeniu do czasu t nie pochłoniął energii jest dane wzorem:

$$A(\theta, z) = \exp\left(-\frac{1}{\tau_0} \frac{(R_0^{DA})^6}{(2R^2 - 2R^2 \cos \theta + z^2)^3} t\right). \quad (104)$$

Zauważmy, że w takim przypadku transfer energii nie jest jedynym procesem losowym. Również rozlosowanie akceptorów, których liczba na każdej skończonej części nanodrutu jest skończona, należy traktować jako proces losowy. Ta sytuacja odpowiada procesom punktowym Poissona. Jedną z najważniejszych struktur w takich procesach jest funkcjonal generujący prawdopodobieństwo. Dla procesów stacjonarnych dla funkcji $0 \leq f(r) \leq 1$ takich, że $1 - f(r)$ jest całkowalne, czyli $(\int (1 - f(r))dr < \infty)$ funkcjonal ten można zdefiniować jako⁷³:

$$G[f] = \langle \prod_i f(r_i) \rangle, \quad (105)$$

gdzie średnia jest brana po możliwych realizacjach. Indeks i numeruje położenia punktów (akceptorów) w danej realizacji procesu. Zatem znajdując postać $G[f]$ dla procesów punktowych dostajemy uśrednione po konfiguracjach prawdopodobieństwo na $\langle P'(t) \rangle$. Zauważmy, że $A(\theta, z)$ jest całkowalne, zatem można zauważyć, że obliczenie tego funkcjonału na $A(\theta, z)$ daje w naszym przypadku dokładnie $\langle P'(t) \rangle$. Dla stacjonarnego procesu Poissona przyjmuje to bardziej wyraźną postać:

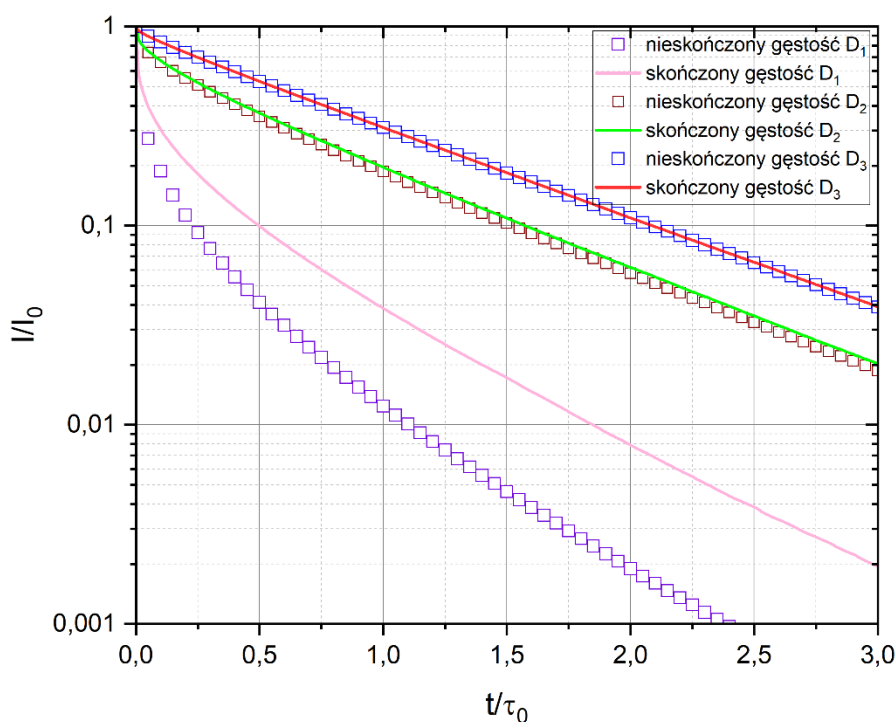
$$G[f] = \exp\left(-\lambda \int (1 - f(\mathbf{r}))d\mathbf{r}\right), \quad (106)$$

gdzie λ to intensywność procesu, która efektywnie opisuje stałą gęstość punktów. W opisywanym przypadku λ jest właśnie gęstością akceptorów na powierzchni, którą można wyliczyć dla dowolnej skończonej części nanodrutu: $\lambda = \frac{N}{S} = \frac{N}{2\pi RH}$. W cylindrycznym układzie współrzędnych prowadzi to do wyrażenia:

$$\begin{aligned} \langle \prod^N A(\theta, z) \rangle &= \exp\left(-\int (1 - A(\theta, z)) \lambda R d\theta dz\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\varrho}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\exp\left(-\frac{1}{\tau_0} \frac{(R_0^{DA})^6}{(2R^2 - 2R^2 \cos \theta + z^2)^3} t\right)\right) dz d\theta\right), \end{aligned} \quad (107)$$

gdzie ϱ jest liniową gęstością akceptorów ($\varrho = \frac{N}{H}$). To daje końcowe wyrażenie na $\langle P'(t) \rangle$ dla rozważanego przypadku nanodrutu.

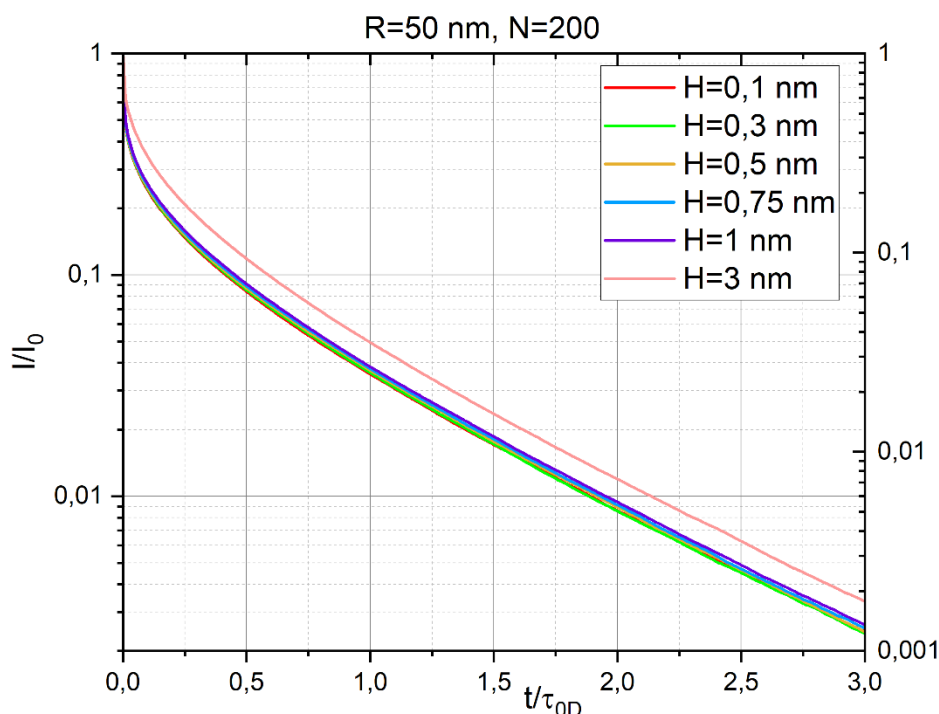
Nanodruty są chętnie wybierane jako obiekt badań, zarówno podstawowych^{74–76} jak i aplikacyjnych^{31,77}. Są one traktowane jako struktury o nieskończonej długości, co jest tylko wygodnym obliczeniowo przybliżeniem. Mając wyrażenie (107) możemy porównać wyniki dla przypadku nieskończonego nanodrutu z przypadkiem skończonego długiego nanowalca. Porównanie takie, efektywnie sprowadzające się do odpowiedzi na pytanie, czy zaniedbywanie udziału podstaw walca w procesie transferu elektronowej energii wzbudzenia prowadzi do znaczących błędów. Żeby porównać strukturę skończoną i nieskończoną, trzeba rozważyć taką samą stałą gęstość molekuł dla każdej z nich. Na rysunku 7.6. porównano trzy nanowalce o skończonych wymiarach: 1) $H = 100\text{ nm}$, $R = 50\text{ nm}$ i $N = 1000$, 2) $H = 500\text{ nm}$, $R = 50\text{ nm}$ i $N = 1000$, 3) $H = 2000\text{ nm}$, $R = 50\text{ nm}$ i $N = 1000$ z nanodrutami o takiej samej gęstości molekuł na powierzchni. Odpowiada to trzem różnym gęstościom. Wykres pokazuje, że w przypadku porównania z krótkim nanowalcem ($H = 100\text{ nm}$) różnice w wyni-



Rysunek 7.6. Porównanie zaniku natężenia fluorescencji donora w przypadku skończonego nanowalca i nieskończonego nanodrutu przy równych gęstościach powierzchniowych dla trzech różnych gęstości: pierwsza gęstość (D_1) odpowiada $0,021221\text{ molekuł/nm}^2$ i jest porównywana z skończonym nanowalcem o długości $H = 100\text{ nm}$, promieniu $R = 50\text{ nm}$, $N = 1000$ przyłączonych akceptorach. Druga gęstość (D_2) odpowiada $0,005787\text{ molekuł/nm}^2$ i jest porównywana z skończonym nanowalcem o długości $H = 500\text{ nm}$, promieniu $R = 50\text{ nm}$ i $N = 1000$ przyłączonych akceptorach. Trzecia gęstość (D_3) odpowiada $0,001553\text{ molekuł/nm}^2$ i jest porównywana z nanowalcem o długości $H = 2000\text{ nm}$, promieniu $R = 50\text{ nm}$ i $N = 1000$ przyłączonych akceptorach.

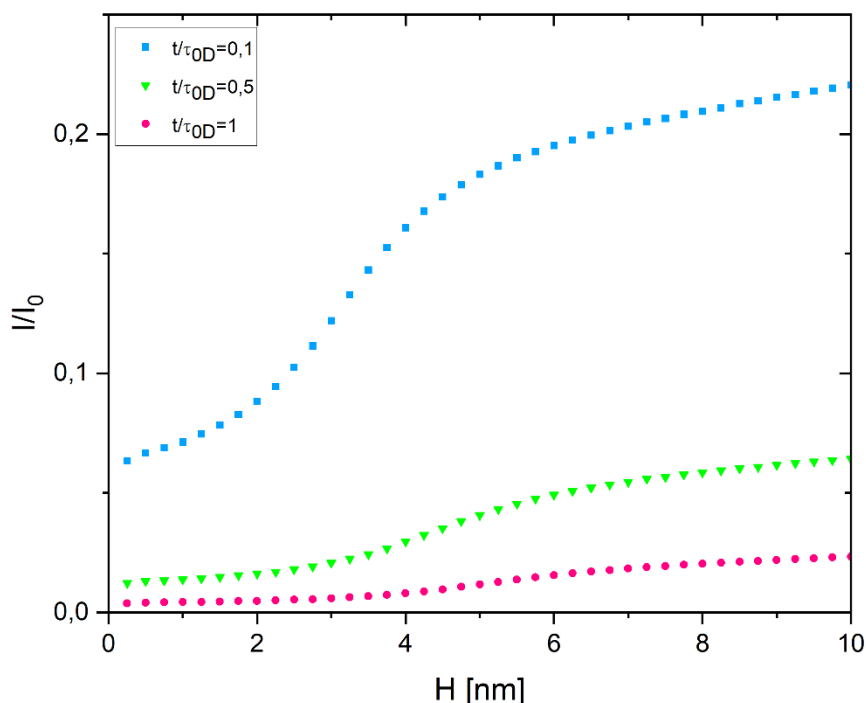
kach są bardzo duże. Jest to wynik jakiego można się spodziewać, ponieważ długość $H = 100 \text{ nm}$ jest stosunkowo krótka i przybliżanie jej jako nieskończonej jest pozbawione uzasadnienia. W takim przypadku procentowy udział podstaw w powierzchni całej nanostruktury jest duży i nie można go zaniedbywać. Zwiększając długość skończonego nanowalca do $H = 500 \text{ nm}$, można zauważyć wyraźną poprawę w zgodności krzywych zaniku natężenia fluorescencji donora dla przypadku skończonej i nieskończonej nanostruktury. Jednak w dalszym ciągu występują pewne różnice. Wraz z kolejnym zwiększeniem długości pręta do $H = 2000 \text{ nm}$ różnice pomiędzy skończonym i nieskończonym przypadkiem zacierają się. Oznacza to, że struktury cylindryczne o długościach rzędu tysiąca nanometrów, w których stosunek powierzchni bocznej do powierzchni podstaw jest duży, mogą być z dobrym skutkiem przybliżane jako nieskończone.

Drugi z przypadków granicznych dla $H \rightarrow 0$ został przedstawiony na rysunku 7.7. Przebieg krzywych dla bardzo małych H jest do siebie bardzo zbliżony, dlatego, aby sensownie rozważyć ten przypadek zaproponowana została inna metoda analizy.



Rysunek 7.7. Zanik natężenia fluorescencji donora dla nanowalców, których długość zbliża się do 0.

Rozpatrzmy teraz zmiany w natężeniu fluorescencji donora I/I_0 dla wybranej chwili czasu, w zależności od długości nanowalca. Przypadek taki dla trzech wybranych czasów obserwacji $t = \{0,1\tau_{0D}; 0,5\tau_{0D}; 1\tau_{0D}\}$ dla nanostruktury o promieniu $R = 50\text{ nm}$, i $N = 500$ akceptorów w układzie, został przedstawiony na rysunku 7.8. Promień krytyczny na transfer energii wynosi $R_0^{DA} = 5\text{ nm}$.



Rysunek 7.8. Natężenie fluorescencji donora w zależności od długości nanostruktury dla trzech wybranych chwil czasu: $t = 0,1\tau_{0D}$, $t = 0,5\tau_{0D}$ i $t = 1\tau_{0D}$.

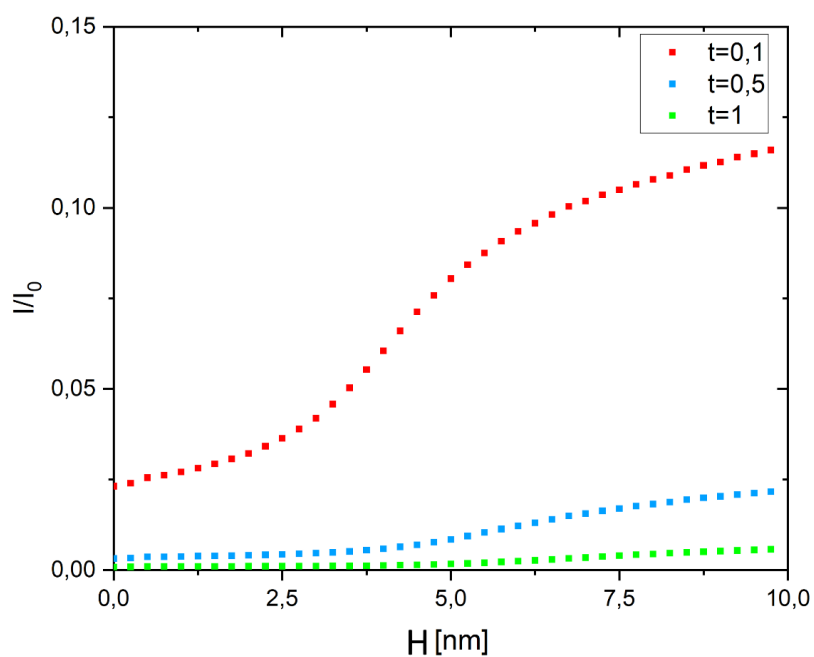
Dla każdego z przebiegów można zauważyć dwa punkty przegięcia, wypadające dla tych samych długości nanowalca H . Te punkty przegięcia można interpretować w kategoriach zmiany własności układu przy zmianach długości nanowalca. Położenie punktów przegięcia można wyznaczyć poprzez analizę zmienności funkcji, których graficznym obrazem są przedstawione krzywe.

Na tej podstawie wyznaczono, że pierwszy z punktów przegięcia występuje dla $H = 4,75\text{ nm} \approx R_0^{DA}$. Występowanie punktu przegięcia w okolicy promienia krytycznego jest związane z faktem, że przy założeniach jakie mamy, tzn. energia może przenikać przez wnętrze nanostruktury, skrócenie długości nanowalca poniżej promienia krytycznego sprawia, że częstą ścieżką transferu staje się przekaz energii przez wnętrze nanostruktury do molekuł znajdujących się na przeciwnej podstawie, co było bardzo mało prawdopodobne przy

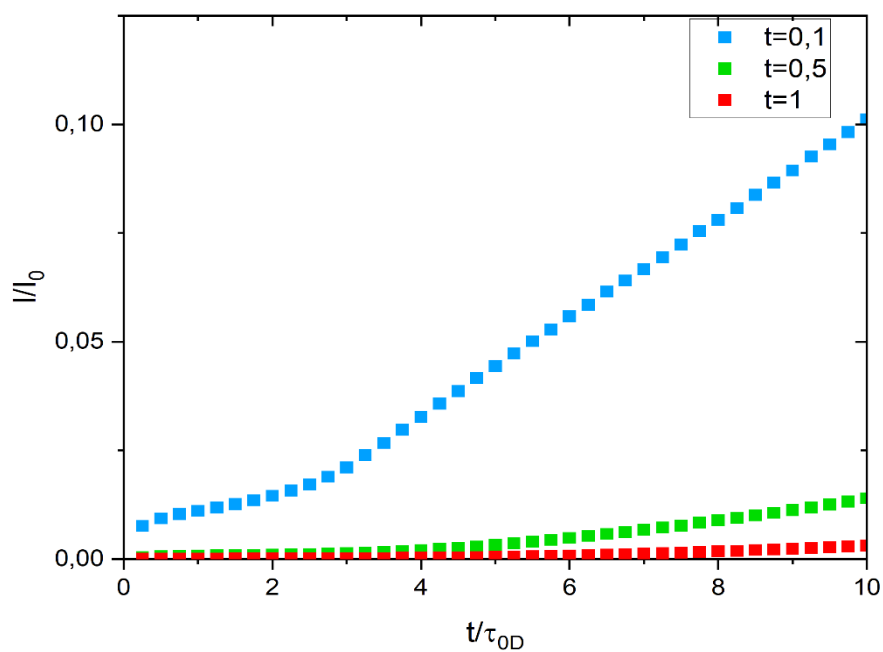
dłuższych nanowalcach. Wpływa to na przyspieszony zanik natężenia fluorescencji donora. Taki punkt można też uważać za fizyczne przejście pomiędzy nanopalczkami a nanomonetami. Do tej pory w literaturze nie istnieje w sposób jawny zdefiniowany termin nanomonety. Rozpatruje się je jako struktury o stosunkowo dużym promieniu i małej grubości. Badanie własności nanomateriałów o symetriach cylindrycznych pozwala, przynajmniej w kontekście FRET, na określenie granicy tych nanostruktur. Idąc dalej obserwujemy drugi punkt przegięcia dla $H = 1,75 \text{ nm}$. Efektywnie jest to przejście od nanomonety do struktury typu *plate-like*, czyli redukcja wymiaru badanego obiektu. Redukcja ta zachodzi, gdy średnie odległości pomiędzy molekułami znajdującymi się na jednej podstawie są zbliżone do średnich odległości między molekułami na różnych podstawach, która w przybliżeniu wynosi H . Odległość tę można oszacować jako $\frac{\rho \sqrt{\pi}}{2\sqrt{N}}$, gdzie ρ to gęstość powierzchniowa molekuł. Odległość ta w rozważanym przypadku wynosi $1,98 \text{ nm}$. Dzieje się tak, ponieważ średnia odległość na płaszczyźnie o gęstości punktów λ zgodnie z pracą Clarka i Evansa⁷⁸, jest dana jako $\lambda \approx N/\pi R^2$ przy założeniu, że przy rozkładzie akceptorów pominięta została powierzchnia boczna nanowalca.

Chociaż zaprezentowane dane pozwalają na określenie przejść *nanopalczki* $\rightarrow$ *nanomoneta* oraz *nanomoneta* $\rightarrow$ *struktura typu plate-like*, to wielkości te nie są uniwersalne i zależą od parametrów transferu energii, a więc wyboru pary donor-akceptor oraz od gęstości molekuł. Przedstawione to zostało na rysunkach 7.9. i 7.10. Na rysunku 7.9. rozpatrzony został nanowalec o promieniu $R = 50 \text{ nm}$ do którego przyłączone jest $N = 500$ molekuł akceptora, analogicznie jak to miało miejsce na rysunku 7.8. Tym razem jednak do obliczeń został przyjęty promień krytyczny $R_0^{DA} = 6,2 \text{ nm}$. Spowodowało to przesunięcie się punktu przegięcia, a więc przejścia od nanodrutu do nanomonety do $H = 5,5 \text{ nm}$, co stanowi odległość nieznacznie mniejszą niż promień krytyczny.

Z kolei na rysunku 7.10. przedstawiony został przypadek dla węższego nanocylindra o promieniu $R = 10 \text{ nm}$ i $N = 50$. Położenie punktów przejść międzystrukturalnych dla takiego układu wynoszą odpowiednio $H = 3 \text{ nm}$ dla przejścia od nanodrutu do nanomonet oraz $H = 1 \text{ nm}$ dla przejścia od nanomonet do struktury typu *plate-like*.



Rysunek 7.9. Zależność zaniku natężenia fluorescencji donora od długości nanostruktury w określonym czasie $t = 0,1\tau_{0D}$, $t = 0,5\tau_{0D}$ oraz $t = 1\tau_{0D}$, przy $H \rightarrow 0$, dla nanowalca o promieniu $R = 50 \text{ nm}$ i $N = 500$ akceptorów przyłączonych do powierzchni.

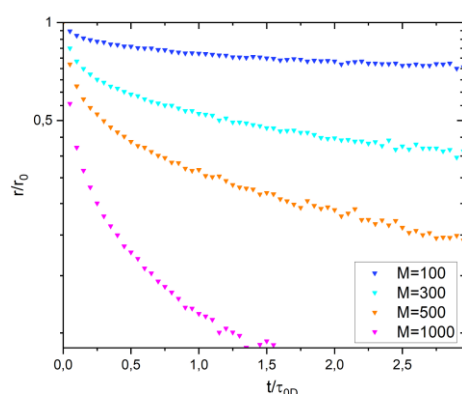


Rysunek 7.10. Zależność zaniku natężenia fluorescencji donora od długości nanostruktury w określonym czasie $t = 0,1\tau_{0D}$, $t = 0,5\tau_{0D}$ oraz $t = 1\tau_{0D}$, przy $H \rightarrow 0$, dla nanowalca o promieniu $R = 10 \text{ nm}$ i $N = 500$ akceptorów przyłączonych do powierzchni.

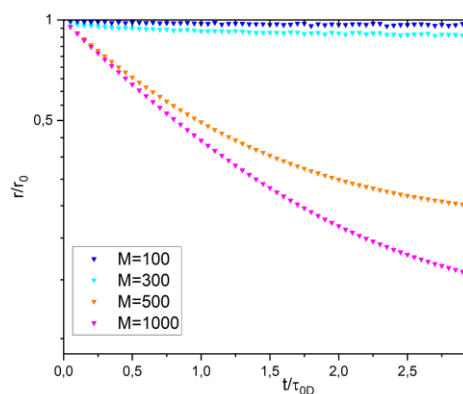
7.2 Migracja elektronowej energii wzbudzenia w układach cylindrycznych

Numerycznie, przy pomocy symulacji Monte Carlo przeanalizowany został przypadek migracji elektronowej energii wzbudzenia w jednoskładnikowym układzie donorów przyłączonych do powierzchni nanowalca. Taki przypadek może być badany jedynie poprzez anizotropię emisji, ponieważ migracja w jednoskładnikowych układach nie wpływa na przebieg zaniku natężenia fluorescencji. Pod uwagę zostały wzięte dwa rozmiary nanowalców o długości $H = 100 \text{ nm}$ i promieniu $R = 25 \text{ nm}$ oraz o długości $H = 500 \text{ nm}$ i promieniu $R = 50 \text{ nm}$. Dla każdego z rozmiarów rozpatrzono $M=\{100; 300; 500; 1000\}$ donorów rozłożonych losowo na całej powierzchni nanowalca. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 7.11. W przypadku mniejszej nanostruktury zanik anizotropii emisji jest szybszy, co spowodowane jest silniejszym transferem energii do akceptorów spowodowanym mniejszymi odległościami międzymolekularnymi. W przypadku dłuższego nanowalca przy $M = 100$ i $M = 300$ akceptorów wyniki są podobne, zanik jest nieznaczny, co świadczy o znikomej migracji w tych układach. Taki charakter zaników anizotropii emisji jest zgodny co do charakteru z anizotropią emisji w innych jednoskładnikowych układach, zarówno nieograniczonych jak i ograniczonych.

a)



b)



Rysunek 7.11. Zanik anizotropii emisji dla nanowalca o wymiarach: a) $H = 100 \text{ nm}$, $R = 25 \text{ nm}$; b) $H = 500 \text{ nm}$, $R = 50 \text{ nm}$

Podsumowanie

W tym rozdziale zostały pokazane początkowe wyniki dla nanostruktur cylindrycznych: FRET i migracja elektronowej energii wzbudzenia w zbiorze molekuł przyłączonych do powierzchni nanowalców.

- W przypadku transferu energii przeanalizowano przypadki o stałych wymiarach i zmiennej liczbie akceptorów, a także takie, gdzie stała była liczba akceptorów i jeden z wymiarów nanocylindra, a drugi wymiar ulegał zmianie.
- Rozważono przypadki graniczne, gdy $H \rightarrow 0$ oraz $H \rightarrow \infty$
- Rozważono przypadek szczególny, gdy ze względu na ułożenia momentów dipolowych możliwy jest transfer wyłącznie na jednej płaszczyźnie
- Pokazano, że analiza FRET w stałym czasie dla zmieniającej się długości nanowalca pozwala na określenie granicy pomiędzy strukturami płaskimi typu *plate-like* a nanomonetami, a także pomiędzy nanomonetami i nanopalczkami.
- Pokazano zaniki anizotropii emisji w jednoskładnikowych układach dla dwóch różnych rozmiarów nanowalców.

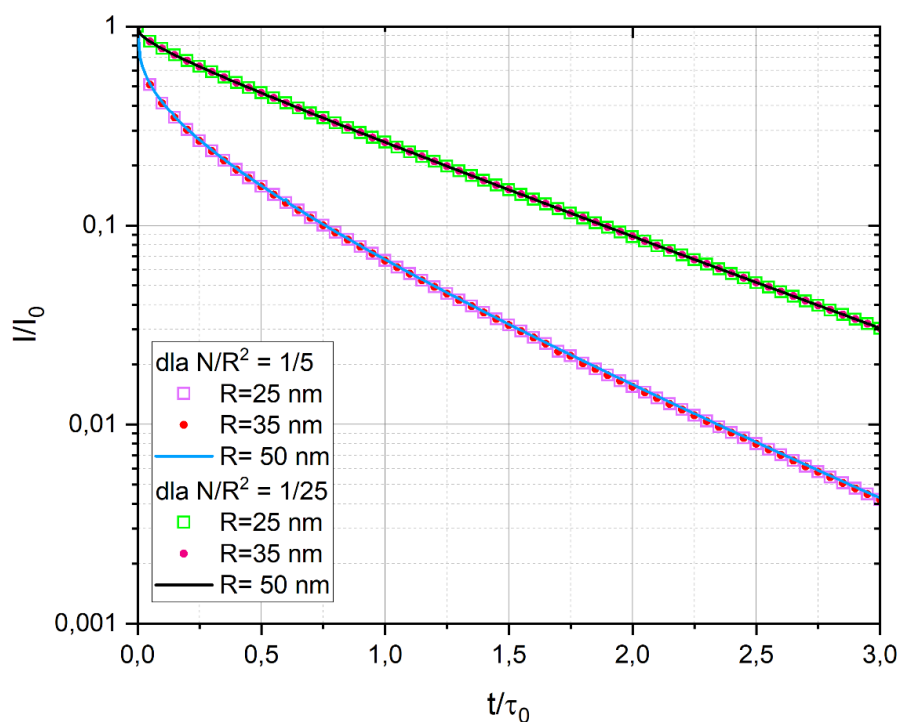
8. Transport elektronowej energii wzbudzenia w układach o stałej gęstości molekuł

Przedstawione wyniki wskazują, że transfer energii oparty na mechanizmie opisanym przez Förstera zależy zarówno od liczby molekuł w układzie, jak i od wymiarów przestrzennych nanostruktury. Możliwe jest jednak sformułowanie bardziej uniwersalnego opisu układu poprzez gęstość powierzchniową molekuł.

Podejście to nie jest sprzeczne z wcześniejszym opisem, ponieważ znając liczbę molekuł oraz wymiary nanostruktury, można w prosty sposób wyznaczyć gęstość powierzchniową molekuł.

W przypadku molekuł rozmieszczonych na powierzchni sfery wynosi ona: $\rho_S = \frac{N}{2\pi R^2}$, natomiast dla molekuł rozmieszczonych na powierzchni walca $\rho_W = \frac{N}{2\pi R(R+H)}$. Odnosząc się do przypadku FRET na sferze, opisanego w rozdziale 4. rozważone zostały trzy różne rozmiary nanostruktur: $R = \{25; 35; 50\} \text{ nm}$ i zostały przyjęte dwie gęstości $\rho_{S1} = \frac{1}{5} \frac{1}{2\pi} \approx 0,032 \text{ molekuły/nm}^2$ oraz $\rho_{S2} \approx 0,0064 \text{ molekuły/nm}^2$, co odpowiada kolejno $N = \{125; 175; 500\}$ molekuł dla większej gęstości, oraz $N = \{25; 35; 100\}$. Wyniki symulacji Monte Carlo dla zaniku natężenia fluorescencji donora w takich układach przedstawiono na rysunku 8.1. Jak można zauważyć, dla danej gęstości powierzchniowej uzyskuje się bardzo dobrą zgodność krzywych zaniku dla różnych rozmiarów nanostruktur. Oznacza to, że przy stałej gęstości powierzchniowej średnie odległości między molekułami pozostają takie same, niezależnie od rozmiaru struktury.

Wskazuje to, że opis układu poprzez gęstość powierzchniową molekuł jest bardziej ogólny niż opis oparty na całkowitej liczbie molekuł. Kluczowe znaczenie ma bowiem nie sama liczba molekuł, lecz ich rozmieszczenie, które determinuje średnie odległości donor–akceptor, a tym samym efektywność transferu energii.



Rysunek 8.1. Zależność zaniku natężenia fluorescencji donora dla dwóch ustalonych gęstości powierzchniowych akceptorów rozmieszczonych na powierzchni nanosfery.

Podobne rozważania zostały przeprowadzone dla nanostruktur o symetrii walcowej. Rozpatrzone zostały dwie przykładowe gęstości powierzchniowej molekuł $\rho_{W1} \approx 0,0064$ molekuły/nm² oraz $\rho_{W2} \approx 0,021$ molekuły/nm² wynikające z rozważenia struktur o następujących odpowiednich parametrach:

Dla ρ_{W1}

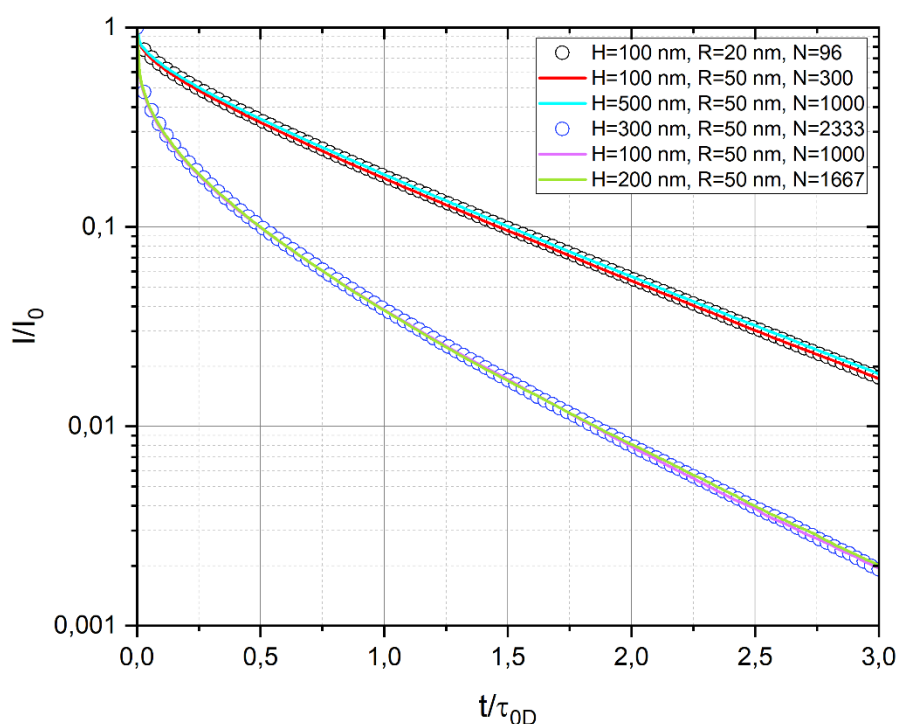
- 1) $H = 100 \text{ nm}, R = 20 \text{ nm}, N = 96$;
- 2) $H = 100 \text{ nm}, R = 50 \text{ nm}, N = 300$;
- 3) $H = 500 \text{ nm}, R = 50 \text{ nm}, N = 1000$;

Oraz dla ρ_{W2}

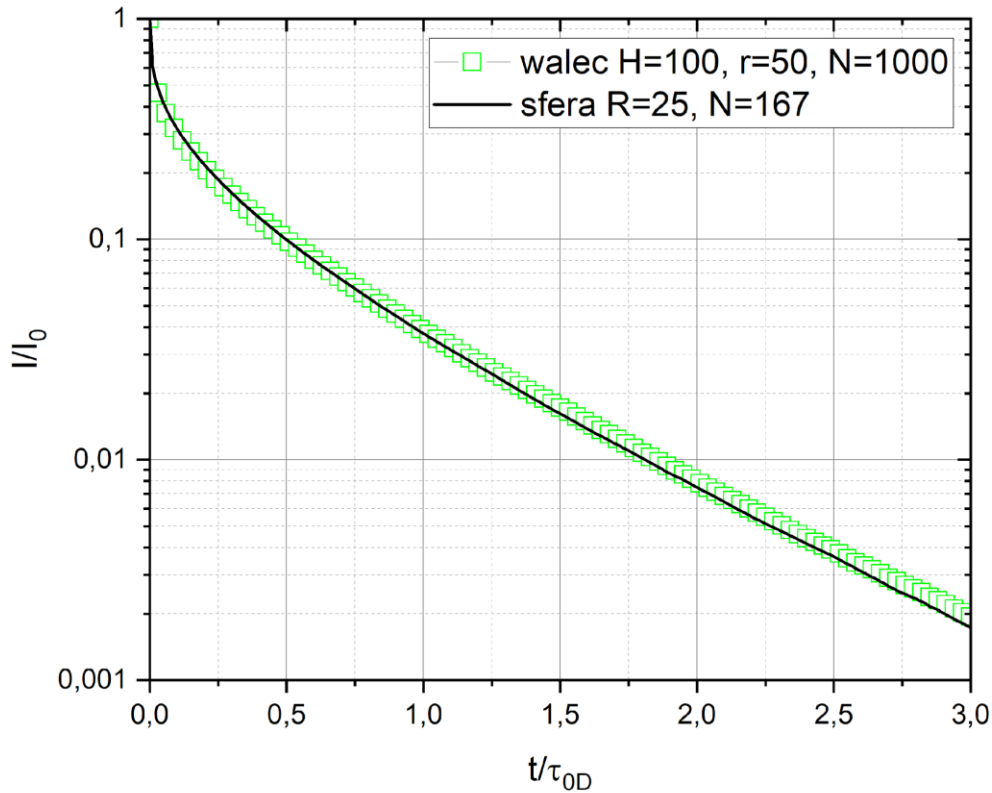
- 1) $H = 300 \text{ nm}, R = 50 \text{ nm}, N = 2333$;
- 2) $H = 100 \text{ nm}, R = 50 \text{ nm}, N = 1000$;
- 3) $H = 200 \text{ nm}, R = 50 \text{ nm}, N = 1667$.

Wyniki przedstawiono na rysunku 8.2. Jak można zauważyć, dla ustalonej gęstości powierzchniowej krzywe zaniku natężenia fluorescencji donora dla nanocylindrów wykazują bardzo dobrą zgodność, niezależnie od stosunku długości walca do jego promienia.

Stała gęstość powierzchniowa molekuł wynosząca $\rho \approx 0,021$ molekuły/nm² została również porównana dla sfery o promieniu $R = 25$ nm i walca o wymiarach $H = 100$ nm, $R = 50$ nm. Odpowiada to 167 molekułom akceptora w przypadku sfery i 1000 molekułom akceptora w przypadku nanocylindra. Celem takiego porównania jest pokazanie, że wyniki zaników natężenia emisji donora dla określonej gęstości powierzchniowej nie zależą od kształtu układu. Porównanie to przedstawiono na rysunku 8.3.



Rysunek 8.2. Zależność zaniku natężenia fluorescencji donora dla dwóch ustalonych gęstości powierzchniowych akceptorów $\rho_{w1} \approx 0,0064$ molekuły/nm² oraz $\rho_{w2} \approx 0,021$ molekuły/mm² rozmieszczonych na powierzchni nanowalca.



Rysunek 8.3. Porównanie zależności zaniku natężenia fluorescencji donora dla stałej gęstości powierzchniowej akceptorów rozmieszczonych na powierzchni nanowalca i nanosfery.

Przedstawione w rozprawie wyniki nie ograniczały się jedynie do przypadków powierzchniowych, dlatego zasadne jest rozważenie, czy również w przypadku molekuł rozmieszczonych jednorodnie w otoczce nanostruktury typu rdzeń-otoczka dla stałej gęstości objętościowej, krzywe opisujące zanik natężenia fluorescencji donora będą miały takie same lub bardzo zbliżone do siebie przebiegi. Rozważono dwie gęstości objętościowe $\rho_{01} \approx 0,00122$ molekuly/nm³ oraz $\rho_{02} \approx 0,00024$ molekuly/nm³. Dla gęstości ρ_{01} rozważono następujące nanostruktury:

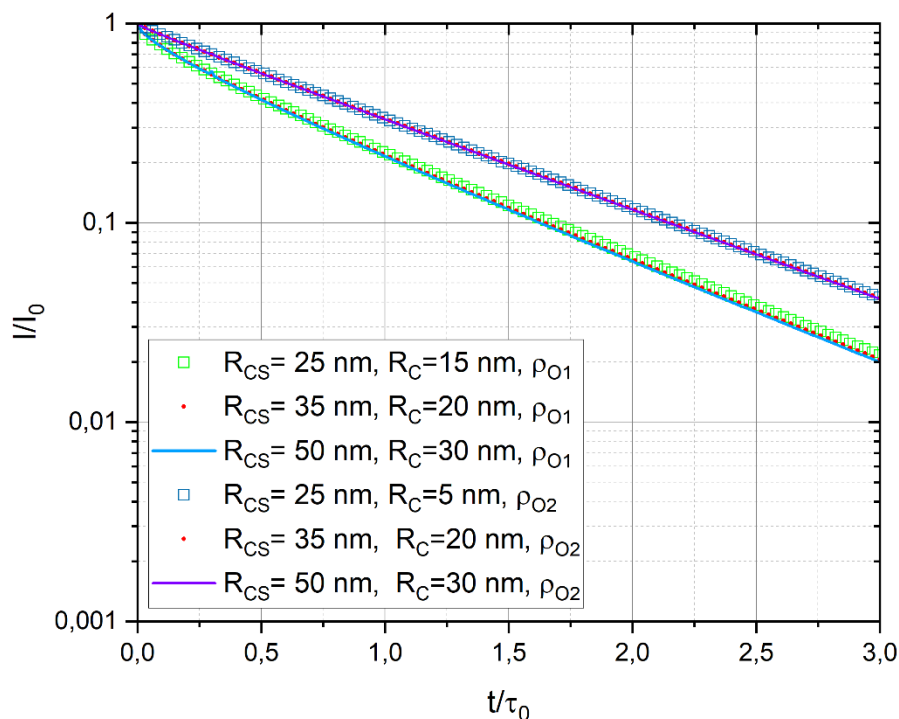
- 1) $R_{CS} = 25 \text{ nm}, R_C = 15 \text{ nm}, R_S = 10 \text{ nm}, N = 62$
- 2) $R_{CS} = 35 \text{ nm}, R_C = 20 \text{ nm}, R_S = 15 \text{ nm}, N = 178$
- 3) $R_{CS} = 50 \text{ nm}, R_C = 30 \text{ nm}, R_S = 20 \text{ nm}, N = 500$

Natomiast dla gęstości ρ_{02} rozważono nanostruktury o parametrach:

- 1) $R_{CS} = 25 \text{ nm}, R_C = 5 \text{ nm}, R_S = 20 \text{ nm}, N = 8$
- 2) $R_{CS} = 35 \text{ nm}, R_C = 20 \text{ nm}, R_S = 15 \text{ nm}, N = 35$
- 3) $R_{CS} = 50 \text{ nm}, R_C = 30 \text{ nm}, R_S = 20 \text{ nm}, N = 100$

gdzie R_{CS} oznacza promień całej nanostruktury, R_C to promień rdzenia, R_S to grubość otoczki.

Wyniki zaniku natężenia fluorescencji donora dla wymienionych struktur przedstawiono na rysunku 8.4. Jak można zauważyć, dla ustalonej gęstości objętościowej uzyskuje się bardzo dobrą zgodność krzywych zaniku dla różnych rozmiarów nanostruktur. Oznacza to, że opis układu poprzez gęstość molekuł stanowi bardziej ogólne ujęcie w porównaniu z opisem opartym na liczbie molekuł.



Rysunek 8.4. Porównanie zaników natężenia fluorescencji donora przy stałej gęstości objętościowej dla dwóch wybranych gęstości $\rho_{O1} \approx 0,00122$ molekulek/nm³ oraz $\rho_{O2} \approx 0,00024$ molekulek/nm³ dla trzech wybranych rozmiarów nanostruktur: 1) promień nanostruktury $R_{CS} = 25$ nm, promień jądra $R_C = 15$ nm, grubość otoczki $R_S = 10$ nm; 2) promień nanostruktury $R_{CS} = 35$ nm, promień jądra $R_C = 20$ nm, grubość otoczki $R_S = 15$ nm; 3) promień nanostruktury $R_{CS} = 50$ nm, promień jądra $R_C = 30$ nm, grubość otoczki $R_S = 20$ nm;

9. Dodatki

9.1 Analityczne rozważenie rozmiarów przestrzennych molekuł

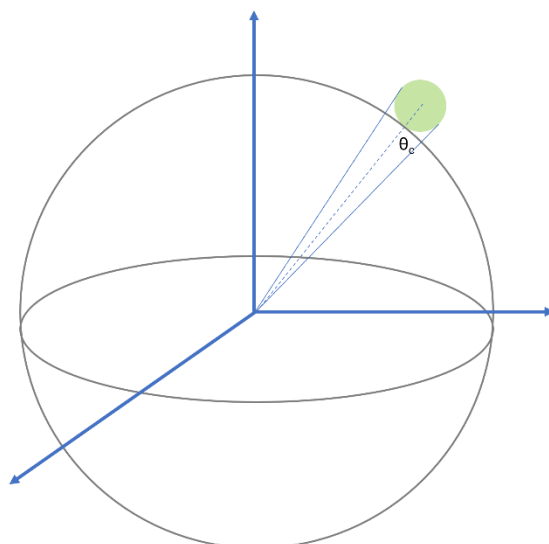
Rozważane w dysertacji modele matematyczne przypisują molekułom punkty matematyczne. We wszystkich przeprowadzonych obliczeniach numerycznych został uwzględniony fakt, że molekuły mają swoje rozmiary przestrzenne. Jest to istotne ponieważ pozwala uniknąć sytuacji nadmiernego zbliżenia molekuł, które może prowadzić do bardzo długich symulacji (prawdopodobieństwo przekazu bliskie 1 przy minimalnej odległości). W modelach analitycznych taka sytuacja mogłaby występować jedynie dla bardzo dużych stężeń. Jednak w takich przypadkach powstają agregaty, będące pułapkami dla energii wzbudzenia. Jednak fakt posiadania rozmiarów przestrzennych przez molekuły można wprowadzić również do modeli analitycznych. Zostanie to pokazane na przypadku FRET zachodzącego pomiędzy molekułami przyłączonymi do powierzchni sfery. Funkcję rozkładu molekuł na powierzchni sfery opisaną przez (34) trzeba odpowiednio zmodyfikować, uwzględniając parametr najmniejszego zbliżenia r_c . Jeśli przez θ_c oznaczmy kąt najmniejszego zbliżenia, tak jak to zostało przedstawione na rysunku 9.1. to odległość najmniejszego zbliżenia można wyrazić jako:

$$r_c = \sqrt{2R^2(1 - \cos\theta_c)} \quad (108)$$

Przy jej uwzględnieniu funkcja jednorodnego rozkładu akceptorów na powierzchni przyjmuje postać:

$$f_A(\theta_1, \phi_1) = \frac{1}{1 + \cos\theta_c} \frac{\sin\theta_1}{2\pi} \theta_H(\theta_1 - \theta_c), \quad (109)$$

Gdzie θ_H jest funkcją Heaviside'a. Przyjmuje ona wartość 1 dla kątów θ większych i równych θ_c oraz wartość 0 dla pozostałych, co odpowiada za zerowanie funkcji rozkładu akceptorów, dla kątów mniejszych niż θ_c . Natomiast czynnik $\frac{1}{1 + \cos\theta_c}$ jest czynnikiem normalizacyjnym.



Rysunek 9.1. Schematyczne przedstawienie kąta najmniejszego zbliżenia.

Zamieniając stosowaną we wzorze (39) funkcję rozkładu akceptora f_A na otrzymaną funkcję rozkładu opisaną wzorem (109):

$$\langle P'(t) \rangle = \left[\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{1}{1 + \cos\theta_c} \frac{\sin\theta_1}{2\pi} \theta_H(\theta_1 - \theta_c) \exp(-\omega_{DA}(r_{DA})t) d\phi d\theta \right]^N \quad (110)$$

Stosując funkcję Heaviside'a i licząc całkę po ϕ można zapisać:

$$\langle P'(t) \rangle = \left[\int_0^{\pi-\theta} \frac{\sin\theta_1}{1 + \cos\theta_c} \exp(-\omega_{DA}(r_{DA})) d\theta \right]^N \quad (111)$$

Praktycznie wprowadzenie do modeli analitycznych szacunkowych objętości własnych molekuł czy ich rozmiarów liniowych wiąże się z licznymi kłopotami rachunkowymi zaś mierzalne doświadczalnie efekty mogą mieć znaczenie jedynie dla ekstremalnie wysokich stężeń, często przekraczających granice rozpuszczalności.⁷⁹

9.2 Rozkład Gaussa wymiarów nanostruktur

Przedstawione we wcześniejszych rozdziałach wyniki odnoszą się do przypadku idealnych rozmiarów nanostruktur: kuli i cylindra. Jednak w rzeczywistości syntezując nanomateriały niełatwo jest uzyskać idealnie te same wymiary wszystkich nanocząstek. Oczywiście istnieją metody pozwalające na wybieranie spośród grupy nanostruktur tych

o odpowiednich rozmiarach przestrzennych, np. w przypadku struktur kulistych stosuje się np. sita molekularne, jednakże przyjęcie, że wszystkie nanostruktury mają dokładnie takie same wymiary jest idealizacją. Aby teoria lepiej oddawała cechy rzeczywistych układów doświadczalnych może być istotne uwzględnienie rozkładu rozmiarów nanocząstek. Okazuje się, że często dystrybucja tych rozmiarów podlega rozkładowi Gaussa. Przedstawiając to na przykładzie układu sferycznego, dla którego wyniki zostały przedstawione w rozdziale 4. rozważamy dwa rozmiary nanostruktur kulistych o promieniach $R = 25 \text{ nm}$ i $R = 50 \text{ nm}$, które stanowią wartości średnie. Wariancja dla obu przypadków została wybrana na poziomie 10% i 20%, co odpowiada $\sigma = \{2,5; 5\} \text{ nm}$ dla mniejszego układu oraz $\sigma = \{5; 10\} \text{ nm}$ dla większego. Uwzględniając funkcję gęstości rozkładu prawdopodobieństwa dla rozkładu Gaussa f_G :

$$f_G(R) = \frac{1}{C} \exp\left(-\frac{(R - \langle R \rangle)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (112)$$

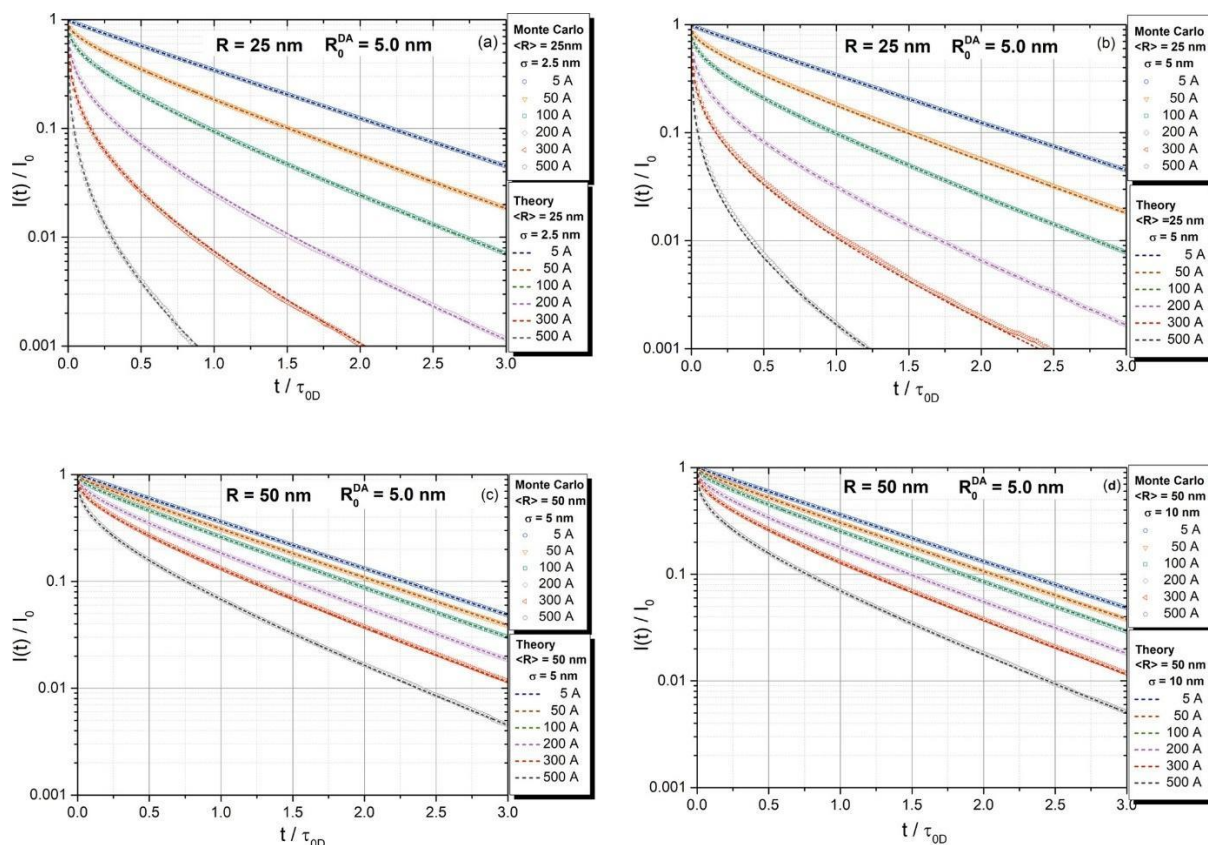
gdzie C jest współczynnikiem normalizacyjnym, który musi spełnić następujące równanie:

$$C = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{(R - \langle R \rangle)^2}{2\sigma^2}\right) dR. \quad (113)$$

i podstawiając to do równania (35) otrzymujemy:

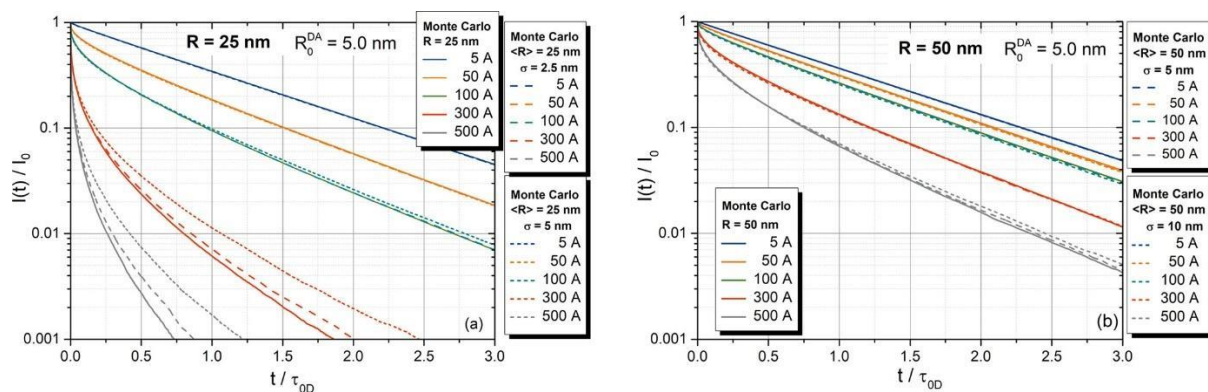
$$\langle P'(t) \rangle = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{(R - \langle R \rangle)^2}{2\sigma^2}\right) \left[\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp(-\omega_{DA}(r_{DA})t) d\phi d\theta \right]^N dR \quad (114)$$

Wyniki uzyskane na podstawie równania (114) zostały porównane z wynikami symulacji Monte Carlo uwzględniającymi dystrybucję promieni wokół wartości średniej. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 9.2. Jak można zaobserwować obie metody wykazują bardzo dobrą zgodność. Niewielkie różnice mogą być zaobserwowane w przypadku mniejszej z rozważanych nanostruktur przy dużej liczbie molekuł akceptora znajdującej się w układzie.



Rysunek 9.2. Porównanie wyników zaniku natężenia emisji uzyskanych z modelu analitycznego i za pomocą symulacji Monte Carlo dla nanostruktury o promieniu $R = 25 \text{ nm}$ i wariancji rozkładu: a) $\sigma = 2,5 \text{ nm}$ oraz b) $\sigma = 5 \text{ nm}$ oraz dla nanostruktury o promieniu $R = 50 \text{ nm}$ i wariancji rozkładu: c) $\sigma = 5 \text{ nm}$ oraz d) $\sigma = 10 \text{ nm}$.

Z kolei na rysunku 9.3. zostały porównane ze sobą trzy przypadki, 1) gdzie dla konkretnych rozmiarów nanostruktury nie występuje gaussowski rozkład promienia nanostruktury, 2) gdzie występuje rozkład z wariancją $\sigma = 10\%$ promienia R oraz 3) wariancją $\sigma = 20\%$ promienia R dla promieni $R = 25 \text{ nm}$ na rysunku 9.3.a oraz $R = 50 \text{ nm}$ na rysunku 9.3.b. Jak można zauważyć dla mniejszej z rozważanych struktur różnice są widoczne przy liczbie akceptorów większej niż $N = 50$. W przypadku $N = 300$ i $N = 500$ różnice są na tyle duże, że brak ich uwzględnienia może generować realne różnice pomiędzy wynikami uzyskiwanymi z eksperymentów i z metod obliczeniowych. Sugeruje to, że wykorzystując przedstawione metody do analizy wyników eksperymentalnych warto, aby każdorazowo uwzględnić wpływ niejednorodnej wielkości nanocząstek na wyniki. W przypadku większej z rozważanych nanostruktur różnice są niewielkie, zauważalne dopiero dla dużej liczby molekuł w układzie.



Rysunek 9.3. Porównanie przypadku idealnych nanostruktur (bez rozkładu Gaussa wymiarów) z przypadkami uwzględniającymi rozkład Gaussa promieni z wariancją stanowiącą 10 i 20% promienia dla nanostruktury a) o promieniu $R = 25 \text{ nm}$, b) o promieniu $R = 50 \text{ nm}$.

Rozpatrywane tutaj wyniki zaników natężenia fluorescencji donora są średnią pochodzącą od wielu nanocząstek. Rozpatrując przypadki z gaussowskim rozkładem promieni musimy brać pod uwagę, że w zbiorze, po którym uśredniamy wynik występują z równym prawdopodobieństwem zarówno większe promienie $\langle R \rangle + \sigma$ jak i mniejsze $\langle R \rangle - \sigma$. Oba przypadki dają ilościowo taki sam wkład w wynik. Jednak gęstość molekuł znajdujących się na powierzchni jest odwrotnie proporcjonalna do R^2 , a więc zanik zmienia się nieliniowo wraz ze zmianą promienia. Zmniejszenie promieni nanostruktury do $\langle R \rangle - \sigma$ wpływa na zanik mocniej niż zwiększenie promienia do $\langle R \rangle + \sigma$. Oznacza to, że całkowity zanik jest wolniejszy wraz ze wzrostem wariancji w rozkładzie Gaussa. Efekt ten jest tym silniejszy im mniejsza jest średnia wartość promienia $\langle R \rangle$. W rzeczywistości nie tylko promień struktury ma znaczenie, ale też promień krytyczny transferu R_0^{DA} . W rozważanych tutaj przypadkach promień krytyczny był taki sam i wynosił $R_0^{DA} = 5 \text{ nm}$, dlatego można mówić o zależności od promienia, jednak dla większej ogólności należy mówić o wpływie uwzględnienia rozkładu Gaussa w zależności od stosunku promienia do promienia krytycznego $\frac{R}{R_0^{DA}}$.

10. Podsumowanie

W dysertacji zostały przedstawione wyniki badań, które skupiały się na transporcie elektronowej energii wzbudzenia w nanoukładach o określonej geometrii. Dla przypadku struktur kulistych, gdzie rdzeń struktury jest nieaktywny optycznie rozpatrzone zostały przypadki, gdzie molekuły są przyłączone do powierzchni sfery jak i przypadki z molekułami zainkorporowanymi do wnętrza otoczki. Badany był transfer energii od donora do akceptora, migracja energii w zbiorze donorów jak również przypadki, gdy zachodzą oba te procesy. Pokazane zostały analityczne zależności pomiędzy rozmiarem nanostruktury i liczbą przyłączonych molekuł a wydajnością zachodzenia FRET. W przypadku migracji elektronowej energii wzbudzenia analizowane były zaniki anizotropii emisji. Gdy w badanym układzie migracja poprzedza transfer elektronowej energii wzbudzenia to zanik natężenia fluorescencji w zbiorze donorów jest szybszy, co spowodowane jest zwiększeniem populacji molekuł akceptora, które realnie mogą wziąć udział w procesie transferu energii poprzez rozprzestrzenianie się energii wzbudzenia w przestrzeni poprzez migrację.

W każdym z omawianych przypadków zostały zaproponowane nowe modele analityczne bazujące na równaniach typu *Master Equation*, które pozwalają analizować zaniki natężenia fluorescencji donora lub zanik anizotropii emisji donora. Pojawia się w nich zależność od liczby molekuł i rozmiaru nanostruktury. Powoduje to, że wybierając konkretną parę donor-akceptor, możemy przewidywać ilościowo i jakościowo zachodzące procesy, co może stanowić znaczące narzędzie do precyzyjnego projektowania nanostruktur pod cele aplikacyjne. Zaproponowane modele zostały poddane walidacji przy pomocy symulacji Monte Carlo. Uzyskano bardzo dobrą zgodność.

W przypadku FRET zachodzącego pomiędzy molekułami przyłączonymi do powierzchni sfery, w celu dostosowania badań teoretycznych do wyników eksperymentalnych, zostały rozważone przypadki, gdzie promień nanostruktury typu rdzeń-otoczka jest opisany rozkładem Gaussa z wariancją na poziomie 10% i 20% promienia. Z przedstawionych analiz wynika, że w układach, w których liczba akceptorów jest na tyle duża, aby FRET w zauważalny sposób partycypował w dezaktywacji wzbudzonego donora, uwzględnienie odchyłeń od wartości średniej promienia wpływa w istotny sposób na tempo zaniku natężenia fluorescencji donora.

Również w przypadku FRET na sferze analitycznie został wprowadzony parametr najmniejszego zbliżenia, który numerycznie był uwzględniany we wszystkich przypadkach. Modyfikacja wzorów analitycznych nie wpływa w znacznym stopniu na otrzymywane wyniki.

Natomiast uwzględnienie tego parametru w symulacjach komputerowych jest kluczowe dla ich przebiegu, aby uniknąć błędów numerycznych.

W celu opisanie układów z większą liczbą molekuł został rozważony przypadek molekuł zainkorporowanych do wnętrza otoczki. Poprzez porównanie liczby molekuł w układzie przy zachowaniu stałej gęstości pokazane zostało jak znaczący wpływ na układ ma rozważanie przypadku objętościowego. Zostały przeanalizowane różne grubości otoczek, od bardzo cienkich po zajmujące prawie całą objętość nanostruktury. Pokazane zostało, że powyżej pewnej wartości, dalsze zwiększanie grubości otoczki nie wpływa na otrzymywane charakterystyki spektroskopowe układu, co jest związane z zanikaniem wpływu efektów brzegowych na układ.

W przypadku objętościowym molekuł znajdujących się w otoczce, rozważane były przypadki ze stałą liczbą akceptorów i zmienną liczbą donorów oraz odwrotne, gdzie liczba donorów była stała, a zmieniała się liczba akceptorów. Dla akceptorów znajdujących się w otoczce porównywane były przypadki z donatorami zainkorporowanymi do otoczki jak i przyłączonymi do powierzchni sfery. W przypadku, gdy molekuły donora były w całej objętości otoczki, pokazane było jak duży wpływ na zanik natężenia donora ma lokalizacja pierwotnie wzbudzonego donora (czy znajduje się ona przy brzegu struktury, czy w dowolnym miejscu w otoczce).

Przedstawione wyniki dla układów o symetrii sferycznej skupiają się głównie na analizie zaników natężenia fluorescencji donora i anizotropii emisji w przypadku nieaktywnych optycznie jąder. W takich układach przedstawione wyniki są kompleksowe i przedstawiają szerokie spektrum przypadków rozmieszczenia i oddziaływań molekuł donora i akceptora. Pozostaje jednak otwarta droga do dalszych badań, gdzie jądro będzie wpływać na własności układu, np. poprzez generowanie dodatkowego pola magnetycznego w przypadku jąder ferromagnetycznych, albo poprzez wytwarzanie plazmonów powierzchniowych w przypadku jąder wytworzonych z atomów metali szlachetnych.

Kolejną podjętą w pracy tematyką był transport elektronowej energii wzbudzenia w układach o symetrii cylindrycznej. Tematyka ta nie została tak obszernie opisana jak w przypadku struktur sferycznych ze względu na mnogość możliwych sytuacji fizycznych i konieczność zakończenia projektu doktorskiego. Badania te są i będą przeze mnie kontynuowane po złożeniu dysertacji. W swojej pracy przedstawiłam wstępne wyniki dotyczące transferu i migracji energii dla molekuł przyłączonych do powierzchni nanowalców o różnych długościach.

Badania pokazały analityczne zależności pomiędzy parametrami nanocylindrów, takimi jak długość czy promień i liczbą molekuł w układzie, a charakterystykami spektroskopowymi uzyskiwanymi z pomiarów.

Zostały rozważone przypadki graniczne, gdy długość cylindra $H \rightarrow \infty$ (nanodruty) oraz gdy $H \rightarrow 0$ (struktura typu *plate-like*). W przypadku nanodrutów zbadane zostały długości nanostruktur, przy których nanodruty można uznawać za nieskończone. Badając bardzo krótkie walce pokazane zostało, że FRET może posłużyć jako zjawisko do badania przejść granicznych pomiędzy różnymi strukturami. Przejścia *nanokorzenie* $\rightarrow$ *nanomonety* oraz *nanomonety* $\rightarrow$ *struktury typu plate-like* są widoczne jako punkty przegięcia w przebiegu krzywych w analizie zależności zaniku natężenia fluorescencji donora od długości nanowalca w określonym czasie.

Rozważony został przypadek szczególny zakładający, że transfer energii jest możliwy jedynie w przypadku molekuł przyłączonych do tej samej powierzchni nanowalca, co ma uzasadnienie w przypadku, gdy molekuly nie mogą swobodnie rotować, a sposób ich przyłączenia do nanowalca wymusza konkretne ustawienie momentów dipolowych.

Na koniec numerycznie przeanalizowano zanik anizotropii emisji w zbiorze donorów (czyli w układzie jednoskładnikowym) przyłączonych do powierzchni nanowalca.

W badaniach przeanalizowano przypadki stałej gęstości molekuł w układzie, zarówno stałej gęstości powierzchniowej dla różnych rozmiarów i symetrii nanostruktur, jak i stałej gęstości objętościowej w przypadku różnej wielkości struktur kulistych. Na podstawie tej analizy można wnioskować, że dla stałych gęstości charakterystyki spektroskopowe układów są takie same, co może stanowić bardziej ogólne podejście do rozważań niż liczbę molekuł w układzie.

Całość badań skupiła się na analizie zarówno analitycznej jak i numerycznej bezpromienistego transportu elektronowej energii wzbudzenia w układach o ściśle określonej symetrii i pozwoliła na częściowe wypełnienie luki w opisie takich układów. Jednocześnie opis teoretyczny tych zjawisk w dalszym ciągu pozostaje mniej zaawansowany niż prace eksperymentalne, co daje możliwości do dalszych badań i analiz. Szczególnie istotne może okazać się rozważenie przypadków z metalicznymi jądrami, ponieważ otwierają one drogę do wzmocnień sygnału dzięki rezonansowi plazmonowemu, jednak prowadzenie tych badań, nie byłoby możliwe bez opisanie mniej złożonych przypadków, które zostały przedstawione w prezentowanej dysertacji.

11. Literatura

1. Perrein, J. Fluorescence et induction moléculaire par résonance. **184**, 1097–1100 (1927).
2. Perrin, F. Théorie quantique des transferts d'activation entre molécules de même espèce. Cas des solutions fluorescentes. *Ann. Phys.* Vol. **10**. No. **17** , 283–314 (1932).
3. Förster, Th. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Annalen der Physik* **437**, 55–75 (1948).
4. Stryer, L., Haugland, R. P. Energy transfer: a spectroscopic ruler. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **58**, 719–726 (1967).
5. Li, C., Li, Y., Zhang, Y. & Zhang, C. Single-molecule fluorescence resonance energy transfer and its biomedical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **122**, 115753 (2020).
6. Laquai, F., Park, Y.-S., Kim, J.-J. & Basché, T. Excitation Energy Transfer in Organic Materials: From Fundamentals to Optoelectronic Devices. *Macromolecular Rapid Communications* **30**, 1203–1231 (2009).
7. Wong, K.-T. & Bassani, D. M. Energy transfer in supramolecular materials for new applications in photonics and electronics. *NPG Asia Mater* **6**, e116–e116 (2014).
8. Chen, B. *et al.* Energy transfer-based biodetection using optical nanomaterials. *J. Mater. Chem. B* **6**, 2924–2944 (2018).
9. Klymchenko, A. S., Biswas, D. S. & Didier, P. Light-Harvesting Nanomaterials Based on Dyes for Energy Transfer and Amplified Biosensing. *Advanced Materials* **37**, e01237 (2025).
10. Zhang, Q., Uchaker, E., Candelaria, S. L. & Cao, G. Nanomaterials for energy conversion and storage. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3127-3171, (2013).
11. Bojarski, P., Kamińska, A., Kułak, L. & Sadownik, M. Excitation energy migration in uniaxially oriented polymer films. *Chemical Physics Letters* **375**, 547–552 (2003).

12. Dale, R. E., Eisinger, J. Intramolecular energy transfer and molecular conformation. *Proc. Natl. Acad. Sci* **73**, 271–273 (1976).
13. Bojarski, C. & Dudkiewicz, J. Orientation factor in concentration effects due to nonradiative energy transfer in luminescent systems. *Chemical Physics Letters* **67**, 450–454 (1979).
14. Bojarski, C. & Domsta, J. Theory of the influence of concentration on the luminescence of solid solutions. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae* **30**, 145–166 (1971).
15. Huber, D. L., Hamilton, D. S., Barnett, B. Time-dependent effects in fluorescent line narrowing. *Phys. Rev. B* **16**, 4642–4650 (1977).
16. Gochanour, C. R., Andersen, H. C., Fayer, M. D. Electronic excited state transport in solution. *J. Chem. Phys.* **70**, 4254–4271 (1979).
17. Bojarski, P., Kułak, L., Bojarski, C., Kawski, A. Nonradiative excitation energy transport in one-component disordered systems. *J. Fluoresc.* **5**, 307–319 (1995).
18. Kułak, L., Bojarski C. Forward and reverse excitation energy transport and concentration depolarization in two-component systems. *Chemical physics* **178**.1-3 113-131. (1993).
19. Bojarski, P. *et al.* Förster Resonance Energy Transfer and Trapping in Selected Systems: Analysis by Monte-Carlo Simulation. in *Spectroscopic Methods of Analysis* (ed. Bujalowski, W. M.) vol. 875 23–55 (Humana Press, Totowa, NJ, 2012).
20. Levitz, P., Drake, J. M. & Klafter, J. Critical evaluation of the application of direct energy transfer in probing the morphology of porous solids. *J. Chem. Phys.* **89**, 5224–5236 (1988).
21. Synak, A., Bojarski, P., Grobelna, B., Kułak, L. & Lewkowicz, A. Determination of Local Dye Concentration in Hybrid Porous Silica Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **117**, 11385–11392 (2013).
22. Chen, Y.-P. *et al.* Combined effects of surface plasmon coupling and Förster resonance energy transfer on the light color conversion behaviors of colloidal quantum

- dots on an InGaN/GaN quantum-well nanodisk structure. *Nanotechnology* **32**, 135206 (2021).
23. Sadhu, S. & Patra, A. A Brief Overview of Some Physical Studies on the Relaxation Dynamics and Förster Resonance Energy Transfer of Semiconductor Quantum Dots. *ChemPhysChem* **14**, 2641–2653 (2013).
 24. Hernández-Martínez, P. L. & Govorov, A. O. Exciton energy transfer between nanoparticles and nanowires. *Phys. Rev. B* **78**, 035314 (2008).
 25. Luo, G., Chen, Y., Daniels, H., Dubrow, R. & Vertes, A. Internal Energy Transfer in Laser Desorption/Ionization from Silicon Nanowires. *J. Phys. Chem. B* **110**, 13381–13386 (2006).
 26. Taniguchi, N. On the Basic Concept of ‘Nano-Technology’. in *Proceedings of the International Conference on Production Engineering Tokyo, Part II*, 18–23 (Japan Society of Precision Engineering, Tokyo, (1974).
 27. Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU). Off. J. Eur. Union L275, 38–40 (2011).
 28. Verma, C. *et al.* 3D Nanomaterials: The future of industrial, biological, and environmental applications. *Inorganic Chemistry Communications* **156**, 111163 (2023).
 29. Rao, C. N. R., Gopalakrishnan, K. & Maitra, U. Comparative Study of Potential Applications of Graphene, MoS₂, and Other Two-Dimensional Materials in Energy Devices, Sensors, and Related Areas. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 7809–7832 (2015).
 30. Wang, N., Cai, Y. & Zhang, R. Q. Growth of nanowires. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **60**, 1–51 (2008).
 31. Akbari-Saatlu, M. *et al.* Silicon Nanowires for Gas Sensing: A Review. *Nanomaterials* **10**, 2215 (2020).
 32. Tran, V. A. *et al.* Recent Applications and Prospects of Nanowire-Based Biosensors. *Processes* **11**, 1739 (2023).
 33. Wang, Z., Hu, T., Liang, R. & Wei, M. Application of Zero-Dimensional Nanomaterials in Biosensing. *Front. Chem.* **8**, (2020).

34. Wise, F. W. Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement. *Acc. Chem. Res.* **33**, 773–780 (2000).
35. Takagahara, T. & Takeda, K. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. *Phys. Rev. B* **46**, 15578–15581 (1992).
36. Connerade, J. A Review of Quantum Confinement. *AIP Conf. Proc.* **1197**, 1–33 (2009).
37. Hildebrandt, N. *et al.* Energy Transfer with Semiconductor Quantum Dot Bioconjugates: A Versatile Platform for Biosensing, Energy Harvesting, and Other Developing Applications. *Chem. Rev.* **117**, 536–711 (2017).
38. Kargozar, S. *et al.* Quantum Dots: A Review from Concept to Clinic. *Biotechnology Journal* **15**, 2000117 (2020).
39. Jamieson, T. *et al.* Biological applications of quantum dots. *Biomaterials* **28**, 4717–4732 (2007).
40. Sukhanova, A. *et al.* Fluorescent semiconductor nanocrystals (quantum dots) in protein biochips. *Russ. J. Bioorg. Chem.* **37**, 153–165 (2011).
41. Synak, A. *et al.* New Core-Shell Nanostructures for FRET Studies: Synthesis, Characterization, and Quantitative Analysis. *International Journal of Molecular Sciences* **23**, 3182 (2022).
42. Zhang, D., Yang, H., Liu, Z. & Liu, A. Formation of core-shell structure from carbon nanotube and silver nanowire. *Journal of Alloys and Compounds* **765**, 140–145 (2018).
43. Chiozzi, V. & Rossi, F. Inorganic–organic core/shell nanoparticles: progress and applications. *Nanoscale Adv.* **2**, 5090–5105 (2020).
44. Gawande, M. B. *et al.* Core–shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 7540–7590 (2015).
45. Singh, R. & Bhateria, R. Core–shell nanostructures: a simplest two-component system with enhanced properties and multiple applications. *Environmental Geochemistry and Health* **43**, 2459–2482 (2021).

46. Purbia, R. & Paria, S. Yolk/shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications. *Nanoscale* **7**, 19789–19873 (2015).
47. Asselin, J., Viger, M. L. & Boudreau, D. Metal-Enhanced Fluorescence and FRET in Multilayer Core-Shell Nanoparticles. *Advances in Chemistry* **2014**, 812313 (2014).
48. Lauhon, L. J., Gudiksen, M. S., Wang, D. & Lieber, C. M. Epitaxial core–shell and core–multishell nanowire heterostructures. *Nature* **420**, 57–61 (2002).
49. Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. & Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087–1092 (1953).
50. Matsumoto, M. & Nishimura, T. Mersenne twister: a 623-dimensionally quidistributed uniform pseudo-random number generator. *ACM Trans. Model. Comput. Simul.* **8**, 3–30 (1998).
51. Bojarski, P. *et al.* Long-distance FRET analysis: a Monte Carlo simulation study. *The Journal of Physical Chemistry B* **115**, 10120–10125 (2011).
52. Kułak, L., Bojarski, P., Synak, A., Sadownik, M. Monte-Carlo simulation of energy migration in uniaxially oriented polymer films. *Journal of Fluorescence*, **13**(6), 525-531, (2003).
53. Synak, A., Kułak, L., Bojarski, P. & Schlichtholz, A. Förster Energy Transfer in Core–Shell Nanoparticles: Theoretical Model and Monte Carlo Study. *J. Phys. Chem. C* **125**, 18517–18525 (2021).
54. Chithrani, B. D., Ghazani, A. A. & Chan, W. C. W. Determining the Size and Shape Dependence of Gold Nanoparticle Uptake into Mammalian Cells. *Nano Lett.* **6**, 662–668 (2006).
55. Zhang, S., Li, J., Lykotrafitis, G., Bao, G. Size-dependent endocytosis of nanoparticles. *Adv. Mater.* **21**, 419–424 (2009).
56. Kułak, L., Schlichtholz, A. & Bojarski, P. Nonradiative Energy Migration in Spherical Nanoparticles: Theoretical Model and Monte Carlo Study. *J. Phys. Chem. C* **126**, 11209–11218 (2022).

57. Kułak, L., Schlichtholz, A. & Bojarski, P. General model of nonradiative excitation energy migration on a spherical nanoparticle with attached chromophores. *Sci Rep* **14**, 5479 (2024).
58. Inokuti, M. & Hirayama, F. Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence. *J. Chem. Phys.* **43**, 1978–1989 (1965).
59. Twardowski, R. & Bojarski, C. Remarks on the theory of concentration depolarization of fluorescence. *Journal of Luminescence* **33**, 79–85 (1985).
60. Kułak, L. & Bojarski, C. Forward and reverse electronic energy transport and trapping in solution. II. Numerical results and Monte Carlo simulations. *Chem. Phys.* **191**, 67–86 (1995).
61. Huber, D. L., Hamilton, D. S. & Barnett, B. Time-dependent effects in fluorescent line narrowing. *Phys. Rev. B* **16**, 4642–4650 (1977).
62. Laplace, P.-S. *Théorie analytique des probabilités*. (Courcier, Paris, 1812).
63. Fourier, J.-B. J. *Théorie Analytique de La Chaleur*. (1822).
64. Basdevant, J.S. The Padé approximation and its physical applications. *Fortschritte der Physik* **20**, 283-331,) 1972).
65. Baker, G. A. Padé approximants. in *Encyclopedia of Mathematics and Its Applications* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1975).
66. Fetter, A. L. & Walecka, J. D. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. (Courier Corporation, 2012).
67. Schlichtholz, A., Kułak, L., Schlichtholz, K. & Bojarski, P. Model of Energy Transfer within the Shell Layer of Core–Shell Nanoparticle. *J. Phys. Chem. C* **129**, 17599–17606 (2025).
68. Kowalska, A., Adamska, E., Synak, A. & Grobelna, B. The Optimization of the One-Pot Synthesis of Au@SiO₂ Core–Shell Nanostructures: Modification with Dansyl Group and Their Fluorescent Properties. *Materials* **17**, 2213 (2024).

69. Huang, Y.-F., Ma, K.-H., Kang, K.-B. & Zhao, M. Core-shell plasmonic nanostructures to fine-tune long Au nanoparticle-fluorophore distance and radiative dynamics. *Colloids Surf. A* **421**, 118–124 (2013).
70. Saleh, S. M., Müller, R., Mader, H. S., Duerkop, A., Wolfbeis, O. S. Novel multicolor fluorescently labeled silica nanoparticles for interface fluorescence resonance energy transfer to and from labeled avidin. *Analytical and bioanalytical chemistry*, **398**(4), 1615–1623 (2010).
71. Guo, J. *et al.* Advances in hybridized nanoarchitectures for improved oro-dental health. *J Nanobiotechnol* **22**, 469 (2024).
72. Khomutov, G. B. *et al.* Two-dimensional photochemical synthesis of plate-like nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **198–200**, 347–358 (2002).
73. Vere-Jones, D. Some Applications of Probability Generating Functionals to the Study of Input-Output Streams. *Royal Statistical Society. Journal. Series B: Methodological* **30**, 321–333 (1968).
74. Wang, N., Cai, Y. & Zhang, R. Q. Growth of nanowires. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **60**, 1–51 (2008).
75. Płachta, J., Zieliński, M., Kazimierczuk, T., Kossacki, P. & Wojnar, P. Quantum confinement in optically active ultrathin (Cd,Mn)Te/(Cd,Mg)Te core/shell nanowires. *Phys. Rev. B* **107**, 075305 (2023).
76. Wang, S., Shan, Z. & Huang, H. The Mechanical Properties of Nanowires. *Advanced Science* **4**, 1600332 (2017).
77. Subramanian, P. *et al.* An impedimetric immunosensor based on diamond nanowires decorated with nickel nanoparticles. *Analyst* **139**, 1726–1731 (2014).
78. Clark, P. J. & Evans, F. C. Distance to Nearest Neighbor as a Measure of Spatial Relationships in Populations. *Ecology* **35**, 445–453 (1954).

79. Rangelowa-Jankowska, S., Kułak L., and Bojarski P. Nonradiative long range energy transfer in donor–acceptor systems with excluded volume. *Chemical Physics Letters* **460**.1-3 (2008): 306-310.