

Таблица 1. Параметры аппроксимации экспериментальных данных для трибологических систем материалов

Параметр	«12Х2Н4 – сталь 45»	«45ХН2МФА – сталь 45»	«40Х – сталь 45»
Вид уравнения	$\tau = 0,36p + 13,44$	$\tau = 0,11p + 3,58$	$\tau = 0,28p + 10,27$
Достоверность аппроксимации R^2	0,98	0,99	0,9
Пьезокоэффициент β	0,36	0,11	0,28
Тангенциальная прочность τ_0 , МПа	>0 при $p \approx 37$ МПа	3,58	>0 при $p \approx 36$ МПа

Анализ полученных результатов свидетельствует о реализованной возможности экспериментально определять параметры адгезионных свойств, например, рассмотренных трибологических систем металлов. При этом численные значения параметров не расходятся с подобными результатами, представленными в работе [1]. Предварительно полученные результаты указывают на то, что существуют режимы контактного взаимодействия по нагрузке, при которых при выполнении расчетов коэффициента трения учитывать молекулярную составляющую не целесообразно, поскольку она начинает проявляться только с некоторого давления в контакте.

Выводы. Предложенные подходы для моделирования сдвигового сопротивления в контакте малогабаритных образцов в зависимости от нормального нагружения и скорости сдвига при незначительной доработке оборудования машины трения СМЦ-2 позволяют определять параметры адгезионных свойств материалов.

Приведены результаты экспериментальных исследований в соответствии с которыми на примере трибологических систем материалов «40Х - сталь 45», «12Х2Н4 - сталь 45», «45ХН2МФА - сталь 45» показана возможность определять параметры их адгезионных свойств с использованием оборудования машины трения СМЦ-2 при незначительной ее доработке.

Литературы:

1. Крагельский И.В. Основы расчетов на трение и износ / Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. - М.:«Машиностроение», 1977. - 526 с.
2. Семенов В.И. Влияние комплексного параметра пластического фрикционного контакта и структуры материала на прочность адгезионных связей/ В. И. Семенов Л. Ш. Шустер, С. В. Чертовских, Г. И. Рааб/ Трение и износ: январь, февраль 2005. Том 26 №1. С.74-79

В.М. Налбандян, Е.В. Селиверстова*, Д.А. Темирбаева*, М.Г. Кучеренко, Н.Х. Ибраев
 Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия, clibph@yandex.ru,
 *Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан,
evgnseliverstova@gmail.com

Плазмон-активированные процессы в гибридном молекулярном кластере со сферической наночастицей

В экспериментах ИМНФ КарГУ [1] было обнаружено плазмон-инициированное увеличение интенсивности люминесценции молекул органических красителей в многослойных планарных структурах с островковыми пленками серебра, в условиях ферстеровского резонансного переноса энергии (FRET). Наблюдалось влияние плазмонной подсистемы на скорость FRET молекул красителей, зависящее от толщины изолирующего слоя из молекул ПАВ (Stearic acid) между пленками люминофоров и металла.

В данной работе исследованы свойства простейшей модели, в которой учитывается только одна из сферических плазмонных наночастиц островковой металлической пленки. Микрофотографии пленок [1] указывают на достаточно изолированный характер отдельных наночастиц-островков. Поэтому в рассматриваемом случае уместно выделить в отдельный кластер лишь близлежащие друг к другу частицы: плазмонную глобулу Ag и отделенную от нее несколькими слоями молекул стеариновой кислоты одну донор-акцепторную молекулярную пару (рис. 1).

Распад электронновозбужденного состояния молекулы донора возможен по одному из трех конкурирующих каналов:

1) Излучательный распад $S_1^D \rightarrow \hbar\omega + S_0^D$ со скоростью $w_{sp}(\omega|r_D = h)$ с образованием фотона люминесценции с энергией $\hbar\omega$;

2) Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от донора к акцептору $S_1^D + S_0^A \rightarrow S_0^D + S_1^A$ со скоростью $U_{DA}(\omega|r_{DA}, r_D, r_A)$;

3) Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения со скоростью $U(\omega|r_D)$ от молекулы донора к металлической наночастице $S_1^D \rightarrow S_0^D + \hbar\omega_{res}$, с образованием затухающего локализованного плазмона с энергией $\hbar\omega_{res}$ (прямое тушение люминесценции донора металлической наночастицей).

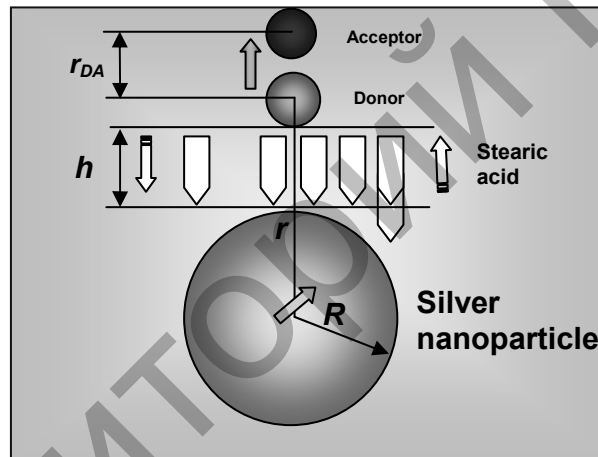


Рисунок 1. Структурная схема фрагмента многослойной планарной наноструктуры молекул органических красителей и островковой пленки серебра на подложке

Выделен трехчастичный кластер, включающий в себя сферическую плазмонную наночастицу Ag радиуса R и молекулярную донор-акцепторную пару, отделенную от металлической глобулы слоем молекул стеариновой кислоты с регулируемой в экспериментах [1] толщиной h . Стрелкой показано направление переноса энергии в молекулярной паре

Выражение для скорости $w_{sp}(\omega|r)$ спонтанной эмиссии молекулы D , расположенной вблизи наночастицы на расстоянии r от ее центра, может быть записано в следующем виде [2-3]

$$w_{sp}(\omega|\mathbf{r}) = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} \left| \left[\vec{\mathbf{I}} + \alpha(\omega) \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \right] \mathbf{p}_D \right|^2, \quad (1)$$

где $\alpha(\omega)$ - дипольная поляризуемость наночастицы; $\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ - тензорная функция Грина квазистатического поля дипольного источника $\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = r^{-3} \left[3(\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}) / r^2 - \vec{\mathbf{I}} \right]$; \mathbf{p}_D - вектор

электронного дипольного момента перехода в молекуле донора; $\vec{\Gamma}$ - единичный тензор. На основе (1) был выполнен расчет частотных зависимостей (спектров) скорости радиационного распада донора, а также зависимости этой скорости от расстояния $r = |\mathbf{r}_D| = h + R$ между донором и наночастицей. Однако даже до выполнения таких расчетов были сделаны некоторые предварительные заключения относительно дистанционной зависимости скорости $w_{sp}(\omega | r_D = h)$ от параметра h . Так одно из слагаемых в квадрате суммы (1) имеет зависимость $(h+R)^{-6}$, тогда как другое, интерференционное – $(h+R)^{-3}$. Таким образом, на относительно больших расстояниях h роль этого слагаемого может стать определяющей. Причем, как уже было отмечено в [2-3], его знак может быть любым.

Напряженность $\mathbf{E}(\mathbf{r}_A)$ результирующего поля в точке размещения акцептора, т.е. поля донорного источника и отраженного поля наночастицы, может быть записана в виде $\mathbf{E}(\mathbf{r}_A) = \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{DA})\mathbf{p}_D + \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A)\alpha(\omega)\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_D)\mathbf{p}_D$. Тогда по теории Ферстера скорость безызлучательного переноса энергии $U_{DA} \sim (\mathbf{p}_A \mathbf{E}(\mathbf{r}_A))^2$ на молекулу акцептора с дипольным моментом перехода \mathbf{p}_A , расположенную в точке \mathbf{r}_A , определяется квадратом энергии взаимодействия поля с акцептором и ее можно представить как [4]

$$U_{DA}(\omega | \mathbf{r}_{DA}, \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A) \sim \left| \mathbf{p}_D \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{DA}) \mathbf{p}_A \right|^2 + \left| \mathbf{p}_D \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_D) \alpha(\omega) \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A) \mathbf{p}_A \right|^2 + 2 \operatorname{Re} \left\{ \mathbf{p}_D \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{DA}) \mathbf{p}_A \left[\mathbf{p}_D \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_D) \alpha(\omega) \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A) \mathbf{p}_A \right]^* \right\}. \quad (2)$$

До выполнения расчетов на основании структуры выражения (2) можно сделать вывод о дистанционной зависимости скорости $U_{DA} \sim (\mathbf{p}_A \mathbf{E}(\mathbf{r}_A))^2$ от расстояния $r = |\mathbf{r}_D| = h + R$. Она имеет схожий характер с зависимостью $w_{sp}(r_D)$. Как и для скорости радиационного канала распада для третьего слагаемого в (2) характерна та же дистанционная зависимость, что и для интерференционного слагаемого $w_{sp}^{(3)}(r_D) \sim (h + R)^{-3}$.

Влияние металлической наночастицы в рассматриваемой системе не ограничивается только лишь изменением скорости спонтанных переходов в молекуле и межмолекулярного переноса энергии. Необходимо, также, учитывать безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от молекулы донора на плазмонные моды наночастицы и последующее затухание этих мод. Скорость U такого процесса

$$U(\omega | \mathbf{r}) = (2\hbar)^{-1} V \operatorname{Im} \left[\mathbf{E}^*(\omega) \alpha(\omega) \mathbf{E}(\omega) \right] = (2\hbar)^{-1} V \operatorname{Im} \left[\mathbf{p}_D \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \alpha(\omega) \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \mathbf{p}_D \right], \quad (3)$$

а для шаровой изотропной наночастицы она пропорциональна мнимой части скалярной поляризуемости

$$U(\omega, r, \theta) = \frac{1}{2\hbar} \frac{p_D^2}{\epsilon_m^2 r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta) \operatorname{Im} \alpha(\omega), \quad (4)$$

где ϵ_m – диэлектрическая проницаемость среды на частоте перехода $i \rightarrow f$ в молекуле донора, а $\operatorname{Im} \alpha(\omega) > 0$. Как и прежде, свое начало радиус вектор \mathbf{r} берет в центре наночастицы. Параметр θ в (4) – угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{p} . Тогда при расположении частиц в конфигурации рис. 1 получаем $\theta = 0$ и $U(\omega | r) = 2 p_D^2 \hbar^{-1} \operatorname{Im} \alpha(\omega) (\epsilon_m r^3)^{-2}$.

На рис. 2-3 представлены зависимости спектров скорости радиационного распада возбужденных молекул донора от радиуса R наночастицы (рис.2) и расстояния r_D от молекулы до центра наночастицы.

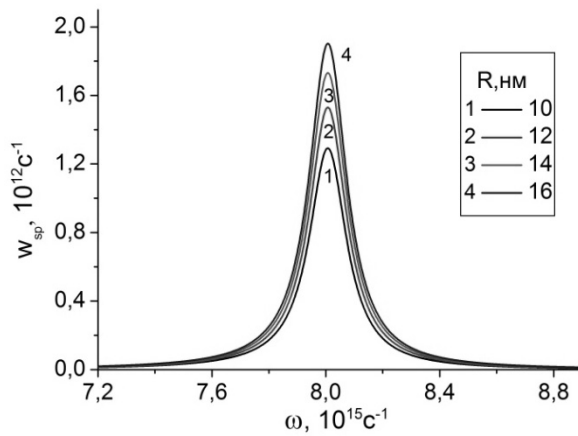


Рисунок 2. Зависимость скорости спонтанной эмиссии донорной молекулы от радиуса НЧ. На резонансной частоте заметно увеличение скорости w_{sp} при увеличении радиуса НЧ $R=10\div 16$ нм.

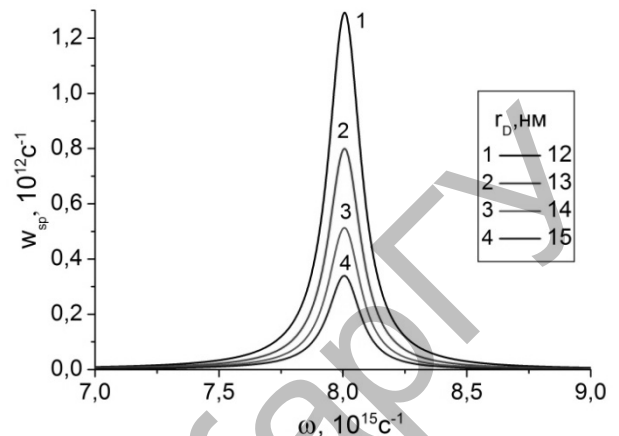


Рисунок 3. Зависимость скорости спонтанной эмиссии донора от расстояния r_D между донорной молекулой и НЧ. При увеличении расстояния $r_D = 12\div 15$ нм имеет место уменьшение скорости w_{sp} .

При увеличении радиуса наночастицы $R=10\div 20$ нм скорость спонтанного испускания донорной молекулы увеличивается по сублинейному закону. Дистанционная зависимость скорости излучения согласно рис. 3 следует обратному степенному закону, что и предсказывалось согласно анализу, проведенному на основе выражения (1).

Схожие закономерности прослеживаются и при рассмотрении дистанционных зависимостей скорости FRET. На рис. 4 показаны такие зависимости для спектра $U_{DA}(\omega|r_{DA})$ скорости – рис. 4а и для скорости $U_{DA}(\omega_{res}|r_{DA})$ на резонансной частоте ω_{res} – рис. 4б.

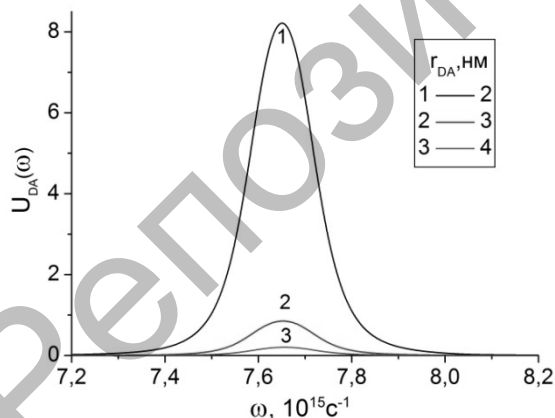


Рисунок 4а. Зависимость скорости Д-А переноса энергии от расстояния r_{DA} между молекулами $r_{DA} = 2\div 4$ нм. Молекулярные диполи выстроены вдоль одной прямой АДО. $r_{DA} = r_A - r_D$.

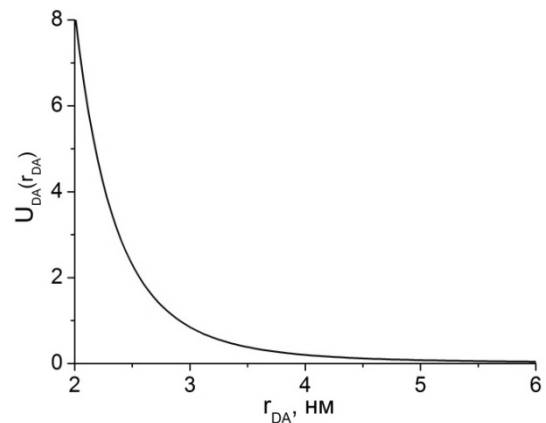


Рисунок 4б. Зависимость скорости Д-А переноса энергии от расстояния r_{DA} между молекулами при постоянной резонансной частоте $\omega_{res} = 7,65 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

Из рис. 4 видно, что увеличение расстояния r_{DA} между молекулами от 2 до 4 нм уменьшает скорость переноса энергии на порядок.

На рис. 5 представлены в относительных единицах спектры скорости безызлучательного переноса энергии $U(\omega|r) = U_{dis}(\omega|r_D)$ от молекулярного донора к металлической наночастице, с последующей ее диссипацией, для различных расстояний r_D между молекулой донора и центром частицы. Расчет скорости диссипации производился с учетом спектра $G_D(\omega)$ колебаний донорного диполя в предположении о его лоренцевой форме

$$G_D(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_D}{(\omega - \omega_D)^2 + \gamma_D^2}.$$

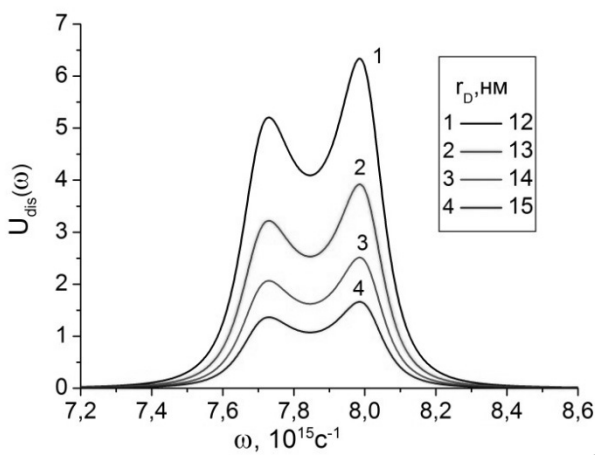


Рис. 5. Спектры скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекулы донора на НЧ с последующей ее диссипацией для различных расстояний $r_D = 12 \div 15$ нм.

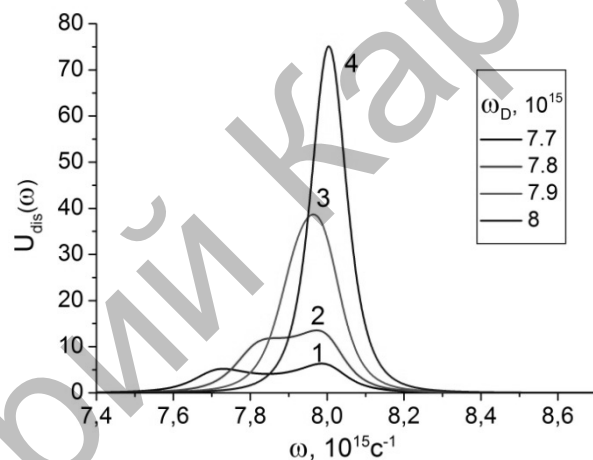


Рис. 6. Спектры скорости диссипации энергии электронного возбуждения молекулы донора на НЧ при изменении резонансной частоты перехода в доноре $\omega_D = 7.7 \div 8 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

Именно этим объясняется наличие двух полос в спектре рис. 5. Одна из этих полос формируется в результате спектра поляризуемости $\alpha(\omega)$ наночастицы, а другая – как лоренцева полоса донорного диполя. Когда максимумы двух этих полос совпадают, скорость переноса- диссипации увеличивается более чем на порядок (рис. 6).

Спектры скорости межмолекулярного переноса энергии и диссипации на металлической наночастице демонстрируют сильную зависимость от угла ориентации донорного диполя относительно прямой, соединяющей все три частицы кластера. Так, на рис. 7 показана такая зависимость для полного диапазона углов ориентаций диполя от нуля до π для скорости Д-А переноса в относительных единицах. С увеличением угла от 0 до $\pi/4$ скорость переноса падает до нуля, а начиная от $\pi/4$ и до π – возрастает в 5 раз. На рис. 8 в относительных единицах представлены спектры скорости диссипации энергии электронного возбуждения молекулы донора на наночастице, при изменении направления вектора дипольного момента в интервале острых углов $\theta_D^p = 0 \div \pi/2$. С увеличением угла ориентаций диполя величина скорости переноса-диссипации уменьшается почти на пол-порядка.

Следует отметить, что регистрируемыми в спектральных экспериментах величинами плотности N_ω числа фотонов на частоте ω , испущенных объединенной системой ДА-пара-

наночастица, определяется как произведение скорости w_{sp} спонтанного перехода (1) на функцию формы линии, которую во многих случаях можно считать лоренцевой.

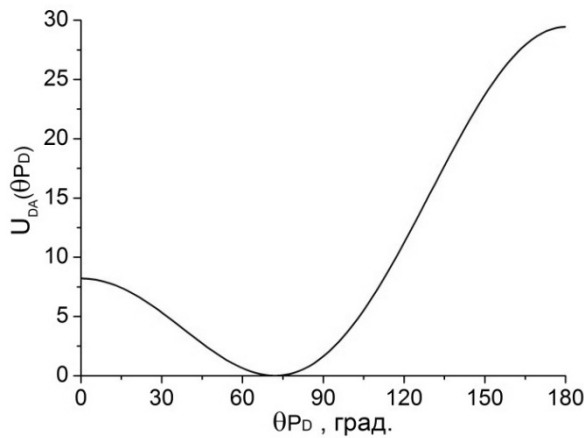


Рис. 7. Зависимость скорости Д-А переноса энергии от угла $\theta_D^p = 0 \div \pi$, определяющего направление вектора дипольного момента донорной молекулы.

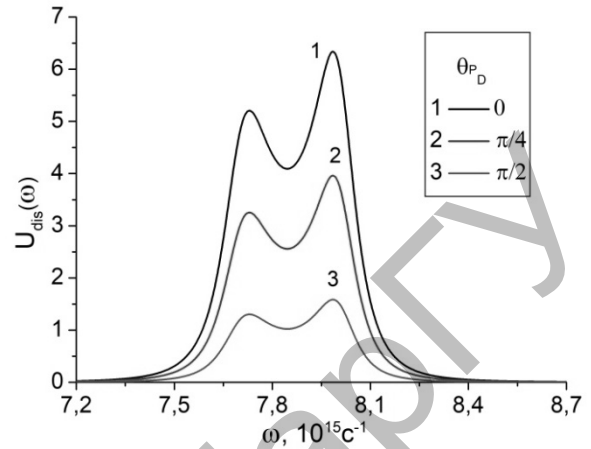


Рис. 8. Спектры скорости переноса-диссипации энергии электронного возбуждения молекулы донора на НЧ, при изменении направления вектора дипольного момента донора в интервале углов $\theta_D^p = 0 \div \pi / 2$.

Для наблюдаемой спектральной плотности можем записать

$$N_{\omega}(\omega | \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{w_{sp}^2(\omega | \mathbf{r}_D) \Gamma(\omega | \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A)}{(\omega - \omega_{if}^{(D)})^2 + \Gamma^2(\omega | \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A)},$$

где $\omega_{if}^{(D)}$ - резонансная частота лоренцева контура спектральной полосы люминесценции донора; $\Gamma(\omega | \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A) = w_{sp}(\omega | \mathbf{r}_D) + U_{DA}(\omega | \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A) + U(\omega | \mathbf{r}_D) + K$ - полная ширина линии возбужденного состояния донора; K - скорость одномолекулярной безызлучательной релаксации донора.

Кинетика средней по поверхности слоя концентрации $n_D(t)$ возбужденных молекул донора в модели трехчастичного кластера принимает предельно простую - экспоненциальную форму.

Авторы (ВМН и МГК) выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку научного проекта № 0743-2017-0001 (3.7758.2017/8.9). Часть работы выполнена в рамках научного проекта № BR05236691 при финансовой поддержке Министерства науки и образования Республики Казахстан.

Литературы:

1. Ibrayev N., Seliverstova E., Zhumabay N., Temirbayeva D. Plasmon effect in the donor-acceptor pairs of dyes with various efficiency of FRET // Journal of Luminescence, V. 214 (2019). P. 116594.
2. Кучеренко М.Г., Русинов А.П. Влияние металлической наночастицы на процессы дезактивации электронно-возбужденного состояния молекулы // Матер. всеросс. научно-метод. конфер. ОГУ (с международным участием). Оренбург, 2015 г. С. 1091-1096.
3. Кучеренко М.Г., Русинов А. П., Налбандян В.М. Люминесценция молекул вблизи слоистых сферических нанокомпозитов с экситон-плазмонной связью // Матер. международ. научной конфер.

«Наука и образование: фундамент. основы, технологии, инновации», посвящ. 60-летию ОГУ. 2015 г. Часть 4. – С. 167-173.

4. Кучеренко М. Г., Степанов В. Н., Кручинин Н. Ю. Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии в кластерах с плазмонными наночастицами // Оптика и спектроскопия. 2015. – Т. 118. -№ 1. – С. 107–114.

М.Г. Кучеренко, А.П. Русинов, Н.Х. Ибраев *, Е.В. Селиверстова *
*Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия. *Карагандинский
государственный университет им. Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан*

Радиационные и безызлучательные процессы в молекулярных системах над квазидвумерной решеткой плазмонных наночастиц

В недавних экспериментах [1] был исследован плазмон-ускоренный ферстеровский резонансный перенос энергии (FRET) в слоистых структурах молекул органических красителей на поверхности островковых пленок серебра. Наблюдалось влияние плазмонной подсистемы на интенсивность флуоресценции красителей, зависящее от толщины изолирующей прослойки между пленками флуорофора и металла. В данной работе мы представляем результаты расчетов характеристик ближних полей, формирующихся в подобных наноструктурах и определяющих эффективность безызлучательных процессов в них, а также спектры результирующей флуоресценции многослойного композита для различной его геометрии. Расчеты выполнены на основе специальной модели, прототипом которой служила ранее разработанная теория [2-3]. В качестве модели островковой пленки металла рассмотрим бесконечную плоскую нанорешетку гексагональной симметрии из проводящих наночастиц. Фрагмент такой решетки в приближении двух первых координационных сфер представлен на рис. 1. Влияние частиц, находящихся в других координационных сферах не учитывается, потому что их вклад в поляризуемость рассматриваемой частицы (в центре фрагмента) будем считать пренебрежимо малым. Поскольку рассматриваемая бесконечная система симметрична, наведенная поляризуемость любой наночастицы одинакова для всех частиц решетки. Тогда учет шести ближайших соседей первой координационной сферы и двенадцати диполей второй координационной сферы в решетке дает для вектора дипольного момента выделенной в центре фрагмента наночастицы следующее выражение

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_2(\omega) = & \alpha_0 \left[\mathbf{E}_0 + \vec{\mathbf{G}}_1(a)\mathbf{P}_2(\omega) + \vec{\mathbf{G}}_2(a)\mathbf{P}_2(\omega) + \dots + \vec{\mathbf{G}}_6(a)\mathbf{P}_2(\omega) \right] + \\ & + \alpha_0 \left[\vec{\mathbf{G}}_7(2a)\mathbf{P}_2(\omega) + \vec{\mathbf{G}}_9(2a)\mathbf{P}_2(\omega) + \dots + \vec{\mathbf{G}}_{17}(2a)\mathbf{P}_2(\omega) \right] + \\ & + \alpha_0 \left[\vec{\mathbf{G}}_8(2h)\mathbf{P}_2(\omega) + \vec{\mathbf{G}}_{10}(2h)\mathbf{P}_2(\omega) + \dots + \vec{\mathbf{G}}_{18}(2h)\mathbf{P}_2(\omega) \right], \end{aligned} \quad (1)$$

где α_0 - поляризуемость отдельной наночастицы; $h = a\sqrt{3}/2$, a - расстояние между соседними частицами; $\vec{\mathbf{G}}_j(\mathbf{r})$ - тензор Грина ближнего поля дипольного источника, определяемый соотношением

$$\vec{\mathbf{G}}_j(\mathbf{r}) = r^{-3} (3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \mathbf{I}). \quad (2)$$

Тогда из (1) следует