

УДК 353.37: 661.185.1

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛУОРОФОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

С.Л. Ефимова

*Институт сцинтилляционных материалов, НТК «Институт монокристаллов»
НАН Украины, пр. Ленина, 60, 61001 Харьков, Украина; e-mail: ephimova@isc.kharkov.com*

Поступила в редакцию 24 ноября 2008 г.

Принята 15 декабря 2008 г.

Методами оптической спектроскопии исследовано влияние гидрофобности катионных полиметиновых красителей 3,3'-диэтилоксакарбоцианин йодид (DiOC_2), 3,3'-диоктадецилоксакарбоцианин йодид (DiOC_{18}) и 1,1'-диоктадецил-3,3,3',3'-тетраметилиндокарбоцианин перхлорат (DiI) на эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (FRET) между парами красителей $\text{DiOC}_{18}/\text{DiI}$ и DiOC_2/DiI в нанобъеме анионных мицелл додецилсульфата натрия (ДСН). Показано, что при связывании положительно заряженных молекул красителя с отрицательно заряженными мицеллами ПАВ кроме электростатических взаимодействий, ключевую роль играют также гидрофобные взаимодействия. Установлено, что в водно-мицеллярных растворах, содержащих красители, различающиеся гидрофобностью (DiOC_2 и DiI), более гидрофобный краситель (DiI), препятствует солюбилизации менее гидрофобного (DiOC_2), и, как следствие, эффективный FRET между парой красителей DiOC_2 и DiI не наблюдается.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, мицеллы ПАВ, полиметиновые красители, гидрофобность.

В современных биологических исследованиях предметом изучения становится одиночная клетка и различные события на внутриклеточном уровне, что выдвигает совершенно новые требования к флуоресцентным зондам и меткам, используемым в флуоресцентных методах исследования. Флуоресцентные зонды нового поколения должны селективно связываться с клеточными органеллами, быть нетоксичными, обладать достаточной фотостабильностью, их флуоресценция должна надежно отделяться от автофлуоресценции биологического материала и света источника возбуждения. В ряде случаев важным фактором является чувствительность флуоресценции зонда к какому-либо параметру окружающей среды (полярность, наличие потенциала и т.п.). Развитие таких областей материаловедения как нанотехнологии предлагает новые весьма перспективные материалы, которые могут быть использованы в качестве «нанозондов» для исследований на клеточном уровне и «наноконтейнеров» для селективного транспорта различных веществ. К таким новым материалам относятся полупроводниковые квантовые точки (quantum dots) [1,2], флуоресцирующие «полимерные точки» [3,4], флуоресцирующие полимерные сферы [5], полые наночастицы на основе сшитых библоксополимеров [6,7,8]. Ультрамикрогетерогенные системы, такие как мицеллярные растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и микроэмульсии также представляют несомненный интерес, поскольку очень широко применяются в различных областях науки и техники, в том числе и при синтезе наночастиц различного строения в качестве

своеобразных «нанореакторов». Особо интересным, с точки зрения развития нанотехнологий, является поиск различных методов манипулирования объектами в нанообъеме.

В данной работе изучалось влияние гидрофобных свойств флуорофоров на эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между парой флуорофоров (донором и акцептором энергии электронного возбуждения, соответственно), инкорпорированных в мицеллу анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН). Полиметиновый краситель 1,1'-диоктадецил-3,3,3',3'-тетраметилиндокарбоцианин перхлорат (DiI) выступал в качестве акцептора энергии электронного возбуждения (рис. 1а). В качестве донора энергии электронного возбуждения использовался либо полиметиновый краситель 3,3'-диэтилоксакарбоцианин йодид (DiOC₂), либо 3,3'-диоктадецилоксакарбоцианин йодид (DiOC₁₈), которые отличаются только длиной углеводородных радикалов C₂H₅ и C₁₈H₃₇, а следовательно, гидрофобностью (рис. 1б).

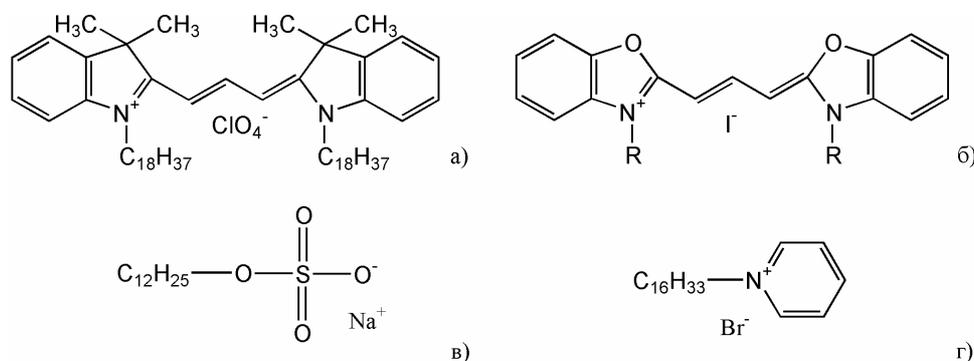


Рис.1. Структурные формулы исследованных соединений: а) 1,1'-диоктадецил-3,3,3',3'-тетраметилиндокарбоцианин перхлорат (DiI); б) R=C₁₈H₃₇: 3,3'-диоктадецилоксакарбоцианин йодид (DiOC₁₈); R=C₂H₅: 3,3'-диэтилоксакарбоцианин йодид (DiOC₂); в) додецилсульфат натрия (ДСН); г) цетилпиридиний бромид (ЦПБ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Полиметиновые красители DiI и DiOC₁₈ (Molecular Probe Inc.) использовались без дополнительной очистки. Краситель DiOC₂ был синтезирован в Институте сцинтилляционных материалов НАН Украины, степень чистоты контролировалась методом тонкослойной хроматографии. В качестве ПАВ использовались додецилсульфат натрия (ДСН) и цетилпиридиний бромид (ЦПБ) (Aldrich). Растворы для исследований готовились по следующей схеме. Сначала готовились исходные растворы красителей в хлороформе концентрацией 1×10^{-3} моль/л. При приготовлении водно-мицеллярных растворов ДСН использовали концентрацию ДСН выше ККМ (ККМ= $7,5 \times 10^{-3}$ моль/л [9]). Затем смешивали необходимое количество растворов красителей в рассчитанных соотношениях и навеску ДСН. После испарения хлороформа добавляли требуемое количество дистиллированной воды двойной перегонки. Растворы нагревались до 80 °С при перемешивании и охлаждались до комнатной температуры. Все измерения проводились сразу после приготовления растворов при комнатной температуре. Подобным образом готовились водные растворы, содержащие мицеллы ДСН с инкорпорированными молекулами донора, акцептора или донора и акцептора одновременно. Концентрация красителей в растворах варьировалась в интервале $10^{-7} - 10^{-4}$ моль/л. Для приготовления растворов,

содержащих смешанные мицеллы ДСН и ЦПБ, готовились также исходные растворы ЦПБ в хлороформе концентрацией 1×10^{-2} и 1×10^{-3} моль/л.

Для регистрации спектров поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции использовался спектральный комплекс на базе двух решетчатых монохроматоров МДР-23. Для записи спектров поглощения спектральный комплекс был дополнен лампой накаливания. При записи спектров флуоресценции один из монохроматоров использовался для регистрации спектров, а второй – для выделения необходимой длины волны возбуждения из спектра ксеноновой лампы (FWHM ~ 0.5 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Известно, что красители DiI и DiOC₁₈ являются гидрофобными и в водных растворах их флуоресценция тушится [5]. В наших предыдущих работах было показано, что тушение флуоресценции красителей этого класса в водных растворах происходит за счет образования нефлуоресцирующих ассоциатов [10,11]. Однако присутствие в водных растворах противоположно заряженных мицелл ПАВ (ДСН) приводит к солюбилизации красителей (что препятствует их агрегации) и восстановлению флуоресценции [10,12].

Для реализации безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (Fluorescence (Förster) Resonance Energy Transfer, FRET) между двумя молекулами (донором и акцептором, соответственно) в растворе необходимо выполнение как минимум двух основных условий. Во-первых, расстояние между донором и акцептором должно быть порядка 1-10 нм [13]. В обычных растворах такие расстояния достигаются при довольно больших концентрациях красителей, что является нежелательным в биологических и клинических применениях. Использование мицелл ПАВ в качестве своеобразных наноразмерных «контейнеров» (диаметр мицеллы ДСН равен 5 нм [9,14]), солюбилизующих несколько флуорофоров, позволяет работать с низкими исходными концентрациями красителей (порядка 10^{-5} моль/л) и при этом обеспечивает одно из главных условий для безызлучательного переноса энергии. Используя такое вынужденное концентрирование молекул красителей в объеме мицеллы ПАВ можно создавать каскадные композиции, в которых будет реализовываться безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от одной молекулы к другой [10-12]. Спектр поглощения акцептора DiI перекрывается со спектром флуоресценции донора DiOC₁₈ (DiOC₂), то есть выполняется второе необходимое условие для реализации FRET [13]. Однако не выясненным остается вопрос, будут ли гидрофобные взаимодействия между красителем и мицеллой ДНС заметно влиять на эффективность солюбилизации нескольких красителей и, следовательно, на эффективность FRET или же силы электростатического взаимодействия между положительно заряженными молекулами красителей и отрицательно заряженными мицеллами ДСН являются определяющими. С этой целью в качестве доноров энергии электронного возбуждения были выбраны красители DiOC₂ и DiOC₁₈, отличающиеся длиной углеводородных радикалов (рис.1б), и, следовательно, гидрофобностью.

На рис.2 представлены спектры люминесценции донора DiOC₁₈ в отсутствие акцептора DiI и смеси красителей при постоянной концентрации донора и варьировании концентрации акцептора. Флуоресценция донора возбуждалась на длине волны 420 нм, где поглощение акцептора не регистрируется. Как видно из рис.2, имеет место сенсibilizированная флуоресценция акцептора, интенсивность которой возрастает по мере увеличения его концентрации. При этом интенсивность флуоресценции донора значительно падает. Важно отметить, что в спектрах

поглощения смеси красителей не было зарегистрировано дополнительных полос, кроме полос поглощения DiOC₁₈ и DiI, что исключает образование в основном состоянии комплексов донор-акцептор [15-17]. В спектрах флуоресценции смеси красителей в водно-мицеллярных растворах ДСН также не было зарегистрировано дополнительных длинноволновых полос, что указывает на отсутствие эксиплексов, образованных между возбужденной молекулой донора и молекулой акцептора. Таким образом, уменьшение интенсивности флуоресценции донора DiOC₁₈ при увеличении концентрации акцептора можно приписать безызлучательному переносу энергии электронного возбуждения от возбужденной молекулы донора DiOC₁₈ к молекуле акцептора DiI [13]. Кроме того, в спектре возбуждения флуоресценции акцептора в водно-мицеллярном растворе, содержащем оба красителя, кроме полосы с $\lambda_{\text{max}}=550$ нм, принадлежащей акцептору DiI, наблюдается интенсивная полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}}=470$ нм, принадлежащая донору DiOC₁₈ (рис.3, кривая 1). Согласно [13,18] этот факт является прямым подтверждением ферстеровского резонансного переноса энергии между двумя флуорофорами, инкорпорированными в мицеллу ПАВ.

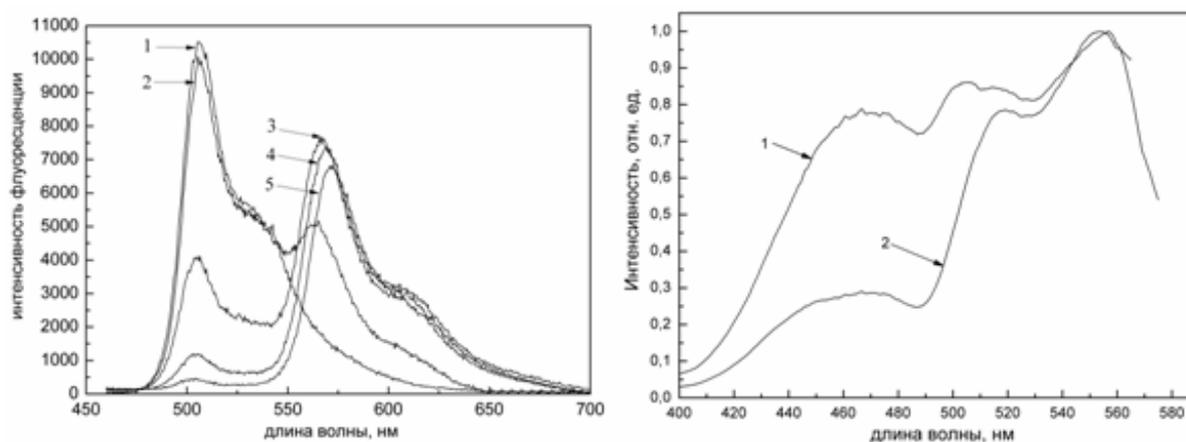


Рис.2. Спектры флуоресценции красителей DiOC₁₈ и DiI в водно-мицеллярном растворе ДСН. Концентрация DiOC₁₈ = 4×10^{-5} моль/л, концентрация DiI варьируется: 1 – 0 моль/л; 2 – 1×10^{-6} моль/л; 3 – 1×10^{-5} моль/л; 4 – 2×10^{-5} моль/л; 5 – 4×10^{-5} моль/л.

Рис.3. Спектры возбуждения флуоресценции акцептора DiI в водно-мицеллярном растворе, содержащем красители DiOC₁₈ и DiI, $\lambda_{\text{рег}} = 570$ нм (1) и DiOC₂ и DiI, $\lambda_{\text{рег}} = 580$ нм.

Был проведен подбор оптимальной концентрации молекул красителей, при которой наблюдается эффективный перенос энергии. С этой целью варьировалась концентрация молекул акцептора при неизменной концентрации молекул донора в растворе (4×10^{-5} моль/л). Как следует из рис.2, при повышении концентрации акцептора интенсивность флуоресценции донора DiOC₁₈ монотонно падает, тогда как интенсивность флуоресценции акцептора возрастает, достигает своего максимума, а затем наблюдается некоторое снижение интенсивности. Анализ спектров, представленных на рис.2, показывает, что оптимальными концентрациями, при которых наблюдается эффективный безызлучательный перенос энергии, являются 4×10^{-5} моль/л (донор DiOC₁₈); 2×10^{-5} моль/л и 4×10^{-5} моль/л (акцептор DiI). Падение интенсивности флуоресценции акцептора при дальнейшем повышении его концентрации связывается нами с концентрационным тушением, которое часто наблюдается для органических красителей в растворах [19,20].

Используя соотношение $[M] = [S] - \text{CMC}/N_{\text{agg}}$, где $[M]$ – концентрация мицелл в растворе, $[S]$ – общая концентрация ПАВ (ДСН) в растворе, CMC – критическая концентрация мицеллообразования ($7,5 \times 10^{-3}$ моль/л для ДСН [9]) и N_{agg} – число агрегации (для мицелл ДСН $N_{\text{agg}} = 64$ [9,21]), можно вычислить концентрацию мицелл ДСН в исследуемых растворах. Принимая $[S] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, получаем $[M] = 4 \times 10^{-5}$ моль/л. Таким образом, для полученных нами оптимальных концентраций донора и акцептора в водно-мицелярном растворе на одну мицеллу ДСН приходится 1 молекула донора DiOC₁₈ и 1 молекула акцептора DiI.

Используя соотношение [13,18]: $E = 1 - (F_{\text{DA}}/F_{\text{D}})$, где F_{DA} – интенсивность флуоресценции донора в присутствии акцептора, F_{D} – интенсивность флуоресценции донора в отсутствие акцептора, можно оценить эффективность переноса энергии. Для полученных оптимальных концентраций молекул донора и акцептора эффективность безызлучательного переноса энергии составляет 86 %.

Еще одним важным параметром при изучении FRET является ферстеровский радиус переноса R_0 (Å), то есть расстояние между молекулами донора и акцептора, при котором тушится 50% флуоресценции донора [13,18]:

$$R_0^6 = 8,79 \times 10^{23} [k^2 n^{-4} \varphi_D^0 J(\lambda)], \quad (1)$$

где φ_D^0 – квантовый выход флуоресценции донора в отсутствие акцептора, k^2 – фактор, описывающий взаимную ориентацию в пространстве дипольных моментов переходов донора и акцептора (для случайно ориентированных молекул донора и акцептора $k^2 = 2/3$); n – коэффициент преломления среды, $J(\lambda)$ – интеграл перекрытия спектра флуоресценции донора со спектром поглощения акцептора (M^{-1}cm^3), определяется из экспериментальных спектров, используя соотношение [13,18]:

$$J = \int_0^{\infty} F_D(\lambda) \cdot \varepsilon_A(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda, \quad (2)$$

где $F_D(\lambda)$ – нормированная интенсивность флуоресценции донора, $\varepsilon_A(\lambda)$ – коэффициент экстинкции акцептора.

Рассчитав интеграл перекрытия, используя соотношение (2), и подставив полученное значение в (1), принимая $n = 1,334$ [22] и $\varphi_D^0 = 0,25$, получаем $R_0 = 45$ Å. Используя полученное значение R_0 и зная эффективность переноса энергии для оптимальных концентраций красителей в мицеллах, можно оценить расстояние между донором и акцептором r [13]: $E = R_0^6 / (R_0^6 + r^6)$. Для рассматриваемого случая расстояние донор-акцептор равно 33 Å. Таким образом, можно заключить, что инкорпорирование молекул красителя в наноразмерном контейнере мицелл ДСН (50 Å) обеспечивает необходимое расстояние между донором и акцептором, что приводит к эффективному переносу энергии между ними.

В отличие от DiOC₁₈, краситель DiOC₂ хорошо растворяется в воде и обладает интенсивной флуоресценцией в водных растворах. Однако солюбилизация красителя мицеллами ДСН приводит к резкому увеличению квантового выхода флуоресценции за счет торможения цис-транс изомеризации и, как следствие, блокирования канала безызлучательных потерь [23]. Аналогично красителю DiOC₁₈, спектр флуоресценции DiOC₂ также перекрывается со спектром поглощения DiI, а концентрирование в нанобъеме мицеллы ДСН позволяет обеспечить необходимое расстояние между красителями. Однако, в противоположность красителю DiOC₁₈, совместное концентрирование DiOC₂ и DiI не позволило наблюдать эффективный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между этой парой

красителей (рис.4). Как видно из рис.4, увеличение концентрации акцептора DiI приводит к значительному падению интенсивности флуоресценции донора DiOC₂, которая при концентрации акцептора 4×10^{-5} моль/л практически сравнивается с интенсивностью флуоресценции DiOC₂ в воде без ДСН. Однако интенсивность флуоресценции акцептора увеличивается лишь незначительно. В спектре возбуждения

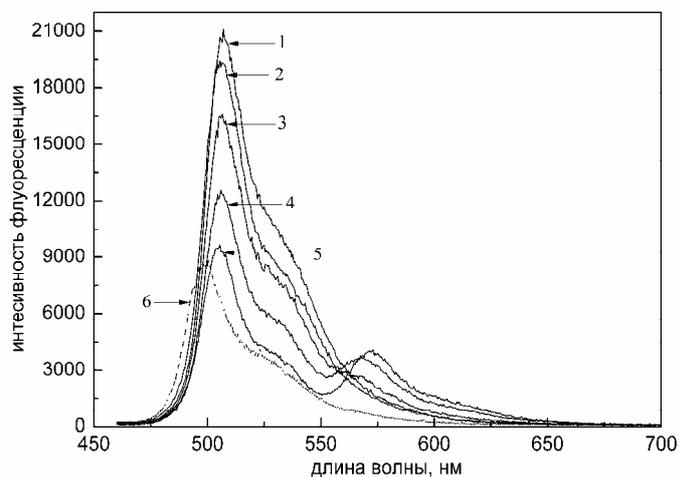


Рис.4. Спектры люминесценции красителей DiOC₂ и DiI в водно-мицеллярном растворе ДСН. Концентрация DiOC₂ = 4×10^{-5} моль/л, концентрация DiI варьируется: 1 – 0 моль/л; 2 – 1×10^{-7} моль/л; 3 – 1×10^{-5} моль/л; 4 – 2×10^{-5} моль/л; 5 – 4×10^{-5} моль/л. Кривая 6 – спектр люминесценции DiOC₂ в воде без ПАВ.

флуоресценции акцептора DiOC₂ в водно-мицеллярном растворе, содержащем оба красителя, кроме полосы с $\lambda_{\max} = 550$ нм, принадлежащей акцептору DiI, наблюдается лишь малоинтенсивная полоса с $\lambda_{\max} = 470$ нм, принадлежащая донору DiOC₂, что говорит о том, что безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения в этой паре красителей малоэффективен, по сравнению с парой DiOC₁₈ и DiI (рис.3, кривая 2). Объяснить наблюдаемый экспериментальный факт можно тем, что, по-видимому, красители DiOC₂ и DiI, вследствие разной их гидрофобности, не могут быть одновременно солюбилизованы мицеллой ДСН. В случае пары красителей DiOC₁₈ и

DiI, их длинные углеводородные радикалы C₁₈H₃₇ проникают в углеводородное ядро мицеллы ДСН [12] и прочно «фиксируют» молекулы красителей в объеме мицеллы. Краситель DiOC₂ обладает углеводородными радикалами C₂H₅ и является гидрофильным, поэтому при его солюбилизации мицеллами ДСН основную роль, по-видимому, играют кулоновские силы притяжения между положительно заряженной молекулой красителя и отрицательно заряженной мицеллой. Однако при солюбилизации пары красителей DiOC₂ и DiI, встраивание в мицеллу более гидрофобного красителя DiI препятствует встраиванию красителя DiOC₂, поэтому нам не удалось наблюдать эффективный FRET на этой паре красителей.

Для того чтобы проверить это предположение, были записаны спектры флуоресценции красителя DiOC₂ в водно-мицеллярных растворах ДСН в присутствии гидрофобного вещества ЦПБ (рис.1г). ЦПБ обладает углеводородным радикалом C₁₆H₃₃, который сообщает ему гидрофобные свойства, и является поверхностно-активным веществом. При концентрациях выше ККМ ($6,2 \times 10^{-4}$ моль/л [9]) ЦПБ образует в водных растворах мицеллы. Следует здесь отметить, что в таких растворах краситель DiOC₂ не встраивается в мицеллы ЦПБ, а остается в воде из-за кулоновских сил отталкивания между положительно заряженной молекулой красителя и положительно же заряженной мицеллой ЦПБ, (рис.5, кривая 11). При концентрациях ниже ККМ в водных растворах, содержащих оба сурфактанта, образуются смешанные мицеллы ДСН+ЦПБ. На рис. 5 представлены спектры флуоресценции красителя DiOC₂ в водно-мицеллярных растворах ДСН при вариации концентрации ЦПБ. Из рис.5 видно, что при низких концентрациях ЦПБ интенсивность флуоресценции красителя не меняется. При концентрации ЦПБ 1×10^{-4} моль/л (соотношение DiOC₂:ЦПБ=1:2,5,

кривая 6) наблюдается падение интенсивности флуоресценции DiOC_2 , а при соотношении DiOC_2 :ЦПБ=1:10 (кривая 7) интенсивность флуоресценции красителя снижается практически в два раза. При достижении ЦПБ ККМ и, следовательно, образовании в растворе мицелл ЦПБ, интенсивность флуоресценции красителя DiOC_2 резко возрастает и становится сравнима с таковой в растворах, содержащих мицеллы ДСН (рис.5, кривая 9). Таким образом, можно заключить, что встраивание гидрофобной молекулы ЦПБ в мицеллу ДСН препятствует сольubilизации гидрофильной молекулы красителя DiOC_2 , и большая часть молекул красителя остается несольubilизированной, что приводит к падению интенсивности флуоресценции раствора в целом. При достижении концентрации ЦПБ ККМ и образовании в растворе мицелл ЦПБ краситель DiOC_2 беспрепятственно сольubilизируется мицеллами ДСН, что проявляется в резком увеличении интенсивности флуоресценции раствора (рис.5).

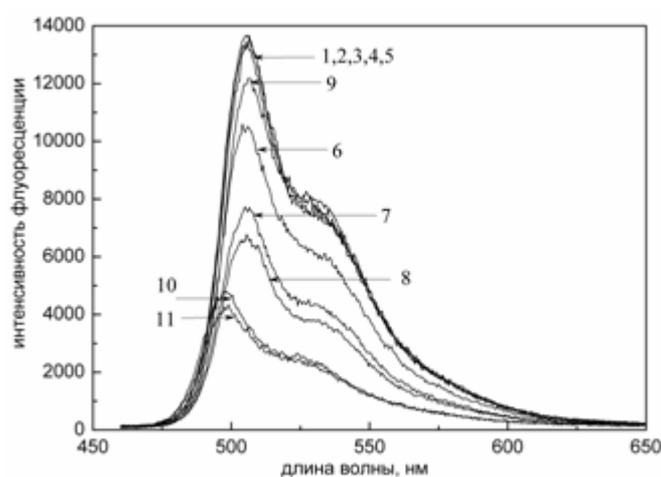


Рис.5. Спектры флуоресценции красителя DiOC_2 в водно-мицеллярном растворе ДСН при добавлении ЦПБ: 1 – 0 моль/л; 2 – 1×10^{-5} моль/л; 3 – 2×10^{-5} моль/л; 4 – 4×10^{-5} моль/л; 5 – 6×10^{-5} моль/л; 6 – 1×10^{-4} моль/л; 7 – 4×10^{-4} моль/л; 8 – 6×10^{-4} моль/л; 9 – 1×10^{-3} моль/л. Кривая 10 – спектр флуоресценции DiOC_2 в воде без ПАВ. Кривая 11 – Спектр флуоресценции DiOC_2 в водно-мицеллярном растворе ЦПБ.

ВЫВОДЫ

Таким образом, было изучено влияние гидрофобности органических красителей DiOC_2 , DiOC_{18} и DiI на эффективность их сольubilизации мицеллами ПАВ и, как следствие, на эффективность безызлучательного переноса энергии между ними. Показано, что кроме электростатических взаимодействий, гидрофобные взаимодействия играют важную роль при связывании противоположно заряженных молекул красителей и мицелл ПАВ. Установлено взаимодействие между молекулами, сольubilизированными в нанобъеме мицелл ДСН, и показана возможность манипулирования (за счет гидрофобного эффекта) сольubilизацией флуорофоров путем введения в мицеллу более гидрофобных веществ.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **281** (1998) 2013-2015.
2. S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots*; World Scientific: Singapore (1993).
3. C. Szymanski, C.W. J. Hooper, M.A. Salazar etc., *J. Phys.Chem. B* **109** (2005) 8543-8546.
4. C.Wu, C. Szymanski, Z. Cain, and J.D. McNeill, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 12904-12905.
5. *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*. Nine edition by R.P. Hauglang, Molecular probes, New York (2002)
6. B.K. Thurmond, T. Kowalewski, K.L. Wolley, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 7239 -7242.

7. J.Liu, Q. Zhang, E.E. Remsen, K.L. Wooley, *Biomacromolecules*, **2** (2001) 362-368.
8. Q. Zhang, E.E. Remsen, K.L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 3642-3651.
9. А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров. *Поверхностно - активные вещества*, Ленинград, Химия (1973).
10. С.Л. Ефимова, Ю.В. Малюкин, К. Кемнитц. *Журн. прикл. спектр.*, **68** (2001) 569-572.
11. Yu.V. Malyukin, S.L. Efimova, K. Kemnitz. *J. Lumin.*, **94-95** (2001) 239-242.
12. С.Л. Ефимова, А.В. Сорокин, А.Н. Лебедеенко, Ю.В. Малюкин, Е.Н. Обухова. *Журн. прикл. спектр.*, **73** (2006) 152-157.
13. Дж. Лакович. *Основы флуоресцентной спектроскопии*, Москва, Мир (1986).
14. K. Shinoda, T. Nakagawa, H. Tamamushi, and T. Isemura. *Colloidal Surfactants, Some Physicochemical Properties*. New York and London (1963).
15. S. De, A. Girigoswami. *J. Colloid Interface Sci.* **271** (2004) 485-495.
16. K.A. Kozyra, J.R. Heldt, H.A. Diehl, J. Heldt. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **152** (2002) 199 – 2005.
17. S.A. Azim, R. Ghazy, M. Shaheen, F. El-Mekawey. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **133** (2000) 185 - 191.
18. Th. Förster. *Ann. Phys.* **2** (1948) 55 – 75.
19. В.Л. Левшин, Л.В. Левшин. *Люминесценция и ее применение*, Москва, Наука (1972).
20. B.L. Van Duuren, *Chem. Rev.* **63** (1963) 325 – 354.
21. E.A.G. Aniansson, S.N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, R.Zana, J. Lang and C. Tondre. *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 905-922.
22. F. Gao. *Dyes and Pigments* **52** (2002) 223-230.
23. A.Mishra, R.K. Behera, P.K. Behera, B.K. Mishra, G.B. Behera. *Chem. Rev.* **100** (2000) 1973-2011.