Карагандинский национальный исследовательский университет
имени академика Е.А. Букетова

УДК 535.37; 535.016; 538.935; 539.2

На правах рукописи

МЕНЬШОВА ЕВГЕНИЯ ПЕТРОВНА

Влияние плазмонного эффекта на интеркомбинационные переходы в молекулярных средах

8D05302 – Физика

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
доктор физико-математических наук,
профессор
Н.Х. Ибраев

доктор физико-математических наук,
профессор
Н.Д. Стрекаль

Республика Казахстан
Караганда, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ……..……..…….. 4
ВВЕДЕНИЕ……..…….....……..... 6
1 ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ВБЛИЗИ ПЛАЗМОННОГО ПОЛЯ……... 11
1.1 Физические основы интеркомбинационных переходов в молекулярных системах…….. 11
1.1.1. Эффект тяжёлого атома в спин-орбитальном взаимодействии…….. 13
1.1.2. Факторы, влияющие на эффективность перехода из синглетного в триплетное состояние……... 14
1.2 Основы плазмонных эффектов и взаимодействие света с наночастицами …….. 15
1.3 Влияние плазмонного эффекта наночастиц металлов на вероятность внутримолекулярных переходов в органических люминофорах……..……... 18
1.4 Фотосенсибилизация молекулярного кислорода органическими люминофорами и плазмонными наночастицами……... 20
2 ОБЪЕКТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ..... 27
2.1 Объекты исследования..... 27
2.2 Методика синтеза островковых пленок и наночастиц серебра и золота... 29
2.3 Получение исследуемых образцов в растворе и планарных системах методом спинг-коутинга……... 34
2.4 Методы и приборы для исследования абсорбционных и люминесцентных свойств материалов и генерации синглетного кислорода.. 35
2.5 Методы квантово-химических расчетов 38
3 ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ИНТЕРКОМБИНАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ……. 39
3.1 Влияние тяжёлого атома на абсорбционные и люминесцентные свойства родаминовых красителей…….. 40
3.2 Математическая модель молекулярных процессов вблизи поверхности наночастиц……. 51
3.3 Влияние плазмонных наночастиц серебра на абсорбционные и люминесцентные свойства родаминов…… 53
3.4 Плазмонный эффект наночастиц серебра на абсорбционные и люминесцентные свойства бенгальской розы..……..... 56
4 ФОТОНИКА ПИРИЛОКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ…….. 59
4.1 Спектрально-люминесцентные свойства пирилокарбоцианиновых красителей при замещении гетероатома 59
4.2 Квантово-химический расчет электронных свойств пирилокарбоцианиновых красителей в основном и возбужденном электронных состояниях……... 67

4.3 Влияние плазмонных наночастиц Ag и Au на интеркомбинационные переходы в пирилокарбоцианиновых красителях..... 81
5 ГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ…….. 88
5.1 Влияние наночастиц Ag на фосфоресценцию синглетного кислорода, сенсибилизированного ксантеновыми красителями ……. 88
5.2 Генерация синглетного кислорода, сенсибилизированного пирилокарбоцианиновыми красителями в присутствии плазмонных наночастиц Ag и Au…….. 92
5.3 Влияние концентрации кислорода на замедленную флуоресценцию красителей с различным временем жизни трипленых состояний…… 95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ…….....…….……..……... 100
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ……..... 103

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АФК	–	активных форм кислорода
БР	–	бенгальский розовый
ВК (IC)	–	внутренняя конверсия (internal conversion)
ЗФ	–	замедленная флуоресценция
ИК	–	инфракрасное излучение
ИКК (ISC)	–	интеркомбинационная конверсия (Intersystem Crossing)
ЛПР	–	локализованного плазмонного резонанса
МЭ СОВ	–	матричные элементы спин–орбитального взаимодействия
НС	–	наноструктур
НЧ	–	наночастицы
RISC	–	обратная интеркомбинационная конверсия (reverse ISC)
ОПЗ	–	островковые пленки золота
ОПС	–	островковые пленки серебра
PyrC	–	пирилокарбоцианиновым красителям
ППР	–	поверхностного плазмонного резонанса
ППП	–	поверхностных плазмон-поляритонов
ПВБ	–	поливинилбутираля
СОВ	–	спин–орбитального взаимодействия
СЭМ	–	сканирующий электронный микроскоп
ТАЗФ	–	термоактивированной замедленной флуоресценции
ТТА	–	триплет-триплетная аннигиляция
ФДТ	–	фотодинамической терапии
ФС	–	фотосенсибилизатор
ЭДС	–	энергодисперсионной спектроскопии
ЭТА	–	эффект тяжелого атома
abs	–	поглощение (absorption)
Ag	–	серебро
Au	–	золото
APTES	–	(3-аминопропил)триэтоксисилан
C	–	концентрация
CTAB	–	цетилтриметиламмония бромид
DSSC	–	сенсибилизированные красителем солнечные ячейки
fl	–	флуоресценция (fluorescence)
NIR	–	ближний инфракрасный диапазон
$O_2(^1\Delta_g)$	–	синглетного кислорода
$O_2(^3\Sigma_g^-)$	–	молекулярный кислород
P123	–	родамин 123
P123-2Br	–	дибромродамин 123
PEG	–	поли(этиленгликоль)
ph	–	фосфоресценция (phosphorescence)
PyrC	–	пирилокарбоцианиновые красители
SERS	–	поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние

TCSPC	–	time-correlated single photon-counting system
τ_{fl}, τ_{DF} или τ_{ph}	–	время жизни флуоресценции, замедленной флуоресценции или фосфоресценции

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. В работе изучено влияние плазмонного поля металлических наноструктур (НС) на радиационные и безызлучательные каналы релаксации возбужденных синглетных и триплетных электронных состояний органических молекул красителей. Разработана и теоретически обоснована модель, позволяющая количественно описывать фотофизические процессы в органических красителях, включая оценку квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции. Подход основан на расчёте констант скоростей элементарных процессов (излучательных и безызлучательных переходов), что обеспечивает согласованное описание конкурирующих механизмов дезактивации возбуждённых состояний. Экспериментально показано, что введение тяжёлого атома в структуру молекул родаминовых красителей приводит к уменьшению энергетического зазора между синглетным и триплетным состояниями и существенному увеличению эффективности интеркомбинационной конверсии (ИКК) за счёт усиления спин–орбитального взаимодействия (СОВ). Таким образом, увеличение атомной массы заместителя приводит не только к росту СОВ, но и к перераспределению каналов релаксации возбуждённого состояния. Это, в свою очередь, способствует активации обратной ИКК и формированию интенсивной термоактивированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ).

Разработанный подход был далее обобщён и применён к более сложным полиметиновым системам — пирилокарбоцианиновым красителям (PyrC), что позволило выявить универсальные закономерности влияния структуры молекулы на фотофизические параметры. Экспериментально и теоретически исследованы фотофизические свойства PyrC красителей с различными халькогеновыми заместителями в растворах и твёрдых матрицах. Установлено, что варьирование природы гетероатома приводит к систематическому батохромному сдвигу спектров, обусловленному уменьшением ширины запрещённой зоны, а также к росту вероятности интеркомбинационных переходов вследствие эффекта тяжёлого атома (ЭТА). Показано, что, несмотря на преимущественно $\pi\rightarrow\pi^*$ характер возбуждённых состояний, усиление СОВ реализуется за счёт σ–π-смешивания и отклонения боковых фрагментов от планарной геометрии. Продемонстрировано, что в полимерных плёнках реализуются условия для эффективной ТАЗФ, а для соединений с более тяжёлыми атомами наблюдается также фосфоресценция в ближней инфракрасной области. Особое внимание уделено влиянию плазмонных НС, где показано существенное усиление как быстрой, так и замедленной флуоресценции, а также фосфоресценции. Указанные эффекты обусловлены увеличением локальной плотности фотонных состояний и усилением переходных дипольных моментов вблизи металлических НС.

Рост эффективности образования триплетных состояний закономерно приводит к усилению процесса обмена энергией с молекулярным кислородом, что подтверждается наблюдаемой генерацией синглетного кислорода, причём эффективность процесса возрастает с увеличением атомной массы заместителя

как у родаминовых красителей, так и у пирилокарбоцианиновых. В совокупности полученные результаты демонстрируют возможность целенаправленного управления интеркомбинационными переходами, люминесцентными свойствами красителей и процессами сенсибилизации кислорода путём молекулярного дизайна и использования плазмонных эффектов.

Актуальность темы. В современной молекулярной фотонике и фотохимии особое внимание уделяется управлению спин-запрещёнными процессами [1,2], прежде всего ИКК, определяющей эффективность формирования триплетных состояний [3]. Эти процессы лежат в основе генерации синглетного кислорода [4], фосфоресценции [5,6] и ТАЗФ [7,8], что делает их ключевыми для разработки функциональных материалов фотодинамической терапии [9], сенсибилизаторов [10] и оптоэлектронных устройств [11].

ИКК представляет собой безызлучательный процесс между электронными состояниями различной спиновой мультиплетности [12], эффективность которого определяется величиной СОВ [13] и энергетическим зазором $\Delta E(S_1–T_1)$ [14]. Контроль данного процесса является одной из актуальных задач молекулярной фотоники.

Особую актуальность такие системы приобретают в связи с необходимостью разработки фотосенсибилизаторов, функционирующих в ближней инфракрасной (ИК) области, соответствующей «оптическому окну прозрачности» биологических тканей. В этом диапазоне достигается максимальная глубина проникновения излучения, что критически важно для фотодинамической терапии и биомедицинских приложений [15]. Однако снижение энергии возбуждённых состояний в ИК-области приводит к уменьшению $\Delta E(S_1–T_1)$ и усилению конкурирующих безызлучательных процессов, что ограничивает эффективность ИКК и генерации активных форм кислорода в традиционных органических красителях [16,17].

Особый интерес представляют полиметиновые красители, в частности пирилокарбоцианины (PyrC), обладающие интенсивным поглощением в красной и ближней ИК области спектра. Последовательная замена гетероатома в ряду O → S → Se приводит к существенным изменениям электронной структуры, сопровождающимся батохромным сдвигом спектров и резким усилением СОВ. ЭТА в Se-содержащих производных обусловливает значительное увеличение вероятности интеркомбинационных переходов и формирование долгоживущих триплетных состояний, что создаёт предпосылки для эффективной генерации синглетного кислорода [18].

Дополнительным важным аспектом является влияние конденсированной среды (например, поливинилбутираля (ПВБ)) на фотофизические свойства красителей. В твёрдой матрице усиливаются межмолекулярные взаимодействия, ограничивается конформационная подвижность и изменяются вибронные механизмы релаксации, что существенно влияет на эффективность ИКК, ТАЗФ и процессы тушения триплетных состояний [19,20]. В присутствии металлических НС эти эффекты приобретают дополнительную сложность,

связанную с конкуренцией плазмонного усиления и нерадиационного тушения на поверхности металла [21,22].

Несмотря на активное развитие плазмонно-усиленной фотохимии, механизмы влияния локализованных плазмонных полей на интеркомбинационные переходы остаются недостаточно изученными. В частности, отсутствует систематическое понимание того, как изменение природы гетероатома, энергетического зазора $\Delta E(S_1–T_1)$, величины СОВ и морфологии металлических НС влияет на эффективность генерации триплетных состояний и синглетного кислорода.

Таким образом, исследование влияния плазмонного эффекта на ИКК, ТАЗФ и генерацию синглетного кислорода органическими красителями, иммобилизованными в полимерной матрице и взаимодействующими с островковыми плёнками серебра, является актуальной научной задачей. Решение этой задачи позволит установить фундаментальные закономерности спин-запрещённых процессов в сложных гибридных системах и создать научную основу для разработки новых эффективных ИК-фотосенсибилизаторов с управляемыми фотофизическими свойствами.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки научных основ при получении оптических устройств, высокоэффективных люминесцентных источников света, наносенсоров, функциональных элементов молекулярной электроники, фотовольтаических устройств и в биофизике.

Целью диссертационной работы является исследование влияния плазмонного эффекта на интеркомбинационные переходы в молекулах органических красителей, а также на генерацию синглетного кислорода.

Для достижения поставленной цели в процессе выполнения работы решались следующие **задачи**:

– исследование влияния плазмонного эффекта на интеркомбинационные переходы в органических красителях, поглощающих в видимой и ближней ИК областях спектра, структура которых модифицируется различными гетероатомами;

– квантово-химические исследования влияния структуры PyrC красителей на СОВ;

– изучение влияния плазмонного эффекта на фотосенсибилизацию молекулярного кислорода органическими молекулами.

Объектами исследования являются ксантеновые красители, катионные симметричные PyrC, полимерные пленки, допированные органическими красителями, плазмонные НЧ Ag и Au, полученные методом лазерной абляции, планарные структуры ОПС и ОПЗ.

Методы исследования: Экспериментальные исследования проводились методами абсорбционной спектроскопии, стационарной флуориметрии, лазерной кинетической спектроскопии счета фотонов и лазерного динамического рассеяния света. Морфология поверхности металлических НЧ и их конгломератов исследована сканирующей электронной микроскопией.

Научная новизна включает следующие основные результаты:

1. Исследовано влияние плазмонного эффекта на внутримолекулярные электронные переходы в молекулах органических красителей, структура которых модифицируется различными гетероатомами;

2. Разработана теоретическая модель, позволяющая количественно оценивать скорости радиационных и безызлучательных переходов в плазмонном поле;

3. Впервые изучено влияние тяжелого атома на фотонику пирилокарбоцианиновых красителей ближней ИК области спектра, которые являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии (ФДТ);

4. Установлено, что плазмонный эффект повышает эффективность фотосенсибилизации синглетного кислорода триплетными состояниями молекул красителей.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние плазмонных наночастиц на фосфоресценцию родаминовых красителей связано с эффектом заимствования интенсивности для спин-запрещенного триплет-синглетного перехода ($T_1 \rightarrow S_0$) из разрешенных $S_n \rightarrow S_0$ переходов.

2. Увеличение массы халькогена у PyrC красителей обеспечивает рост значения матричного элемента СОВ $<S_1|H_{so}|T_1>$, что приводит к увеличению ИКК из S_1 в T_1 состояние.

3. Плазмонный эффект металлических наночастиц усиливает эффективность фотосенсибилизации синглетного кислорода.

Личный вклад диссертанта. Автором выполнены работы по синтезу островковых пленок серебра (ОПС) и золота (ОПЗ) и получению наночастиц (НЧ) Ag и Au методом лазерной абляции. Подготовлены растворы и полимерные пленки органических красителей. Выполнены все спектрально-люминесцентные и кинетические измерения. Проведены компьютерная обработка результатов экспериментальных измерений. Анализ полученных результатов и выводы работы в целом выполнены совместно с научными консультантами.

Связь работы с научно-исследовательскими программами. Диссертация выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ по проекту «Динамика электронных процессов в плазмонных НС и их влияние на молекулярную фотонику» (2022-2024 гг., РК №AP14870117) и «Активация молекулярного кислорода новыми полиметиновыми красителями, углеродными наноточками и плазмонными наночастицами» (2024-2026 гг., РК №AP23490195), координируемых ГУ «Комитет науки Министерства науки и высшего образования».

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Lviv, 2022); Международная научная конференция «Химическая физика молекул и полифункциональных материалов» (Оренбург, 2022); Международная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы

современной физики» (Ташкент, 2023); Республиканская научно-практическая конференция, посвященная 85-летию кандидата технических наук, методиста, наставника поколения, профессора С.Д. Дарибекова (Караганда, 2025).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ: 1 статья в журнале, входящем в базу Thomson Reuters и Scopus (1 статья в Physical Chemistry Chemical Physics – Q2, IF 2.9 (2024); 2 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНВО РК и 4 публикации в материалах международных конференций.

Практическая значимость работы:

1. Разработанная модель позволяет прогнозировать квантовые выходы люминесценции и направленно подбирать структуру красителей с заданными фотофизическими свойствами, снижая объём экспериментальных исследований.
2. Установленные закономерности влияния тяжёлых атомов и плазмонных НС открывают возможности управления межсистемными переходами и усиления люминесценции, что важно для оптоэлектроники и сенсорных технологий.
3. Полученная эффективность генерации синглетного кислорода и её усиление в плазмонном поле создают основу для разработки ИК-активных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и других биомедицинских применений.

Структура и объем диссертации. Структура диссертационной работы определена поставленными задачами и состоит из введения, 5 разделов, заключения, библиографии. Она изложена на 121 страницах машинописного текста, иллюстрируется 41 рисунками, 27 таблицами, содержит список цитируемой литературы из 286 наименований.

1 ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ВБЛИЗИ ПЛАЗМОННОГО ПОЛЯ

1.1 Физические основы интеркомбинационных переходов в молекулярных системах

В молекулярной системах после поглощения кванта света реализуется совокупность конкурирующих внутримолекулярных процессов, которые удобно представить в виде диаграммы Яблонского (рис. 1.1). Эта схема отражает переходы между электронными состояниями различной мультиплетности и включает как излучательные, так и безызлучательные каналы релаксации. Ниже приведено описание основных процессов с их физическим смыслом [23].

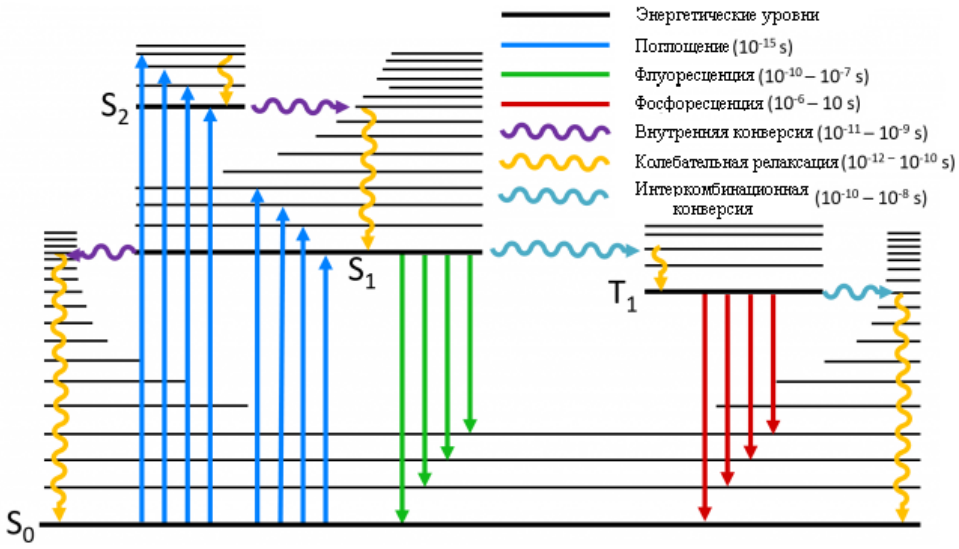


Рисунок 1.1 – Диаграмма Яблонского, показывающая возможные излучательные и безызлучательные переходы

Поглощение (absorption, abs) представляет собой вертикальный (по принципу Франка–Кондона) переход молекулы из основного синглетного состояния S_0 в возбуждённые состояния S_n (обычно S_1 или S_2). Этот процесс происходит за время порядка 10^{-15} с и сопровождается сохранением спиновой мультиплетности. Интенсивность перехода определяется электрическим дипольным моментом и перекрытием волновых функций [24].

Внутренняя конверсия (ВК) (internal conversion, IC) – это безызлучательный переход между состояниями одинаковой мультиплетности (например, $S_2 \rightarrow S_1$ или $S_1 \rightarrow S_0$), обусловленный вибронным взаимодействием. Для этого процесса характерно время порядка 10^{-11} – 10^{-9} с. Энергия электронного возбуждения при этом переходит в тепловое движение ядер. ВК особенно эффективна при малых энергетических зазорах и высокой плотности вибрационных уровней [25].

Флуоресценция (fluorescence, fl) – радиационный переход из возбуждённого синглетного состояния S_1 в основное состояние S_0. Этот

процесс происходит на наносекундной шкале времени (10^{-10} - 10^{-7} с) и, согласно закону Стокса, сопровождается испусканием фотона с меньшей энергией по сравнению с поглощённым [23].

Интеркомбинационная конверсия (ИКК) (Intersystem Crossing, ISC) – безызлучательный переход между состояниями различной спиновой мультиплетности $S_1 \rightarrow T_1$. Для этого процесса характерно время порядка 10^{-10} – 10^{-8} с. ИКК становится возможна благодаря СОВ. Скорость ИКК зависит от величины СОВ, энергетического зазора $\Delta E(S_1–T_1)$ между синглетным и триплетным состояниями и характера электронных орбиталей (правило Эль-Сайеда) [12,26].

Фосфоресценция (phosphorescence, ph) – радиационный переход из триплетного состояния T_1 в основное синглетное S_0. Поскольку переход спин-запрещён, он характеризуется большими временами жизни (10^{-6} – 10 с). Эффективность процесса возрастает при усилении СОВ, например, при наличии тяжёлых атомов [27].

Обратная интеркомбинационная конверсия (обратная ИКК) (reverse ISC, RISC) представляет собой переход из триплетного состояния T_1 обратно в синглетное S_1. Этот процесс лежит в основе термоактивированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ) и становится эффективным при малом значении $\Delta E(S_1–T_1)$, когда тепловая энергия достаточна для активации перехода [27].

Колебательная (вибрационная) релаксация – это быстрый (10^{-12}–10^{-10} с) процесс перераспределения энергии внутри одного электронного состояния, приводящий систему к нижнему вибрационному уровню. Он предшествует большинству других фотопроцессов [28].

В этом разделе более подробно рассмотрим процесс ИКК. Формально, такие переходы переходы между синглетными и триплетными состояниями запрещены нестрогим правилом отбора $\Delta S=0$ [23,29], называемым интеркомбинационным запретом. Этот запрет снимается под действием СОВ. Вероятность безызлучательного перехода S_1 ~~> T_1 – ИКК оказывается поэтому на несколько порядков меньше, чем вероятность ВК S_2 ~~> S_1, но этого достаточно, чтобы эффективно конкурировать с излучательным переходом $S_1 \rightarrow S_0$. согласно экспериментальным данным Ермолаева и Свешниковой $\varphi_F + \varphi_T = 1$ (где φ_F – квантовый выход флуоресценции; φ_T – квантовый выход интерконверсии), которое означает, что интерконверсия является главным каналом безызлучательной дезактивации уровня S_1, а ВК S_1 ~~> S_0 несущественна [30]. С учетом этого выражение для квантового выхода флуоресценции, которое записывается в виде:

$$\varphi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{S_1S_0} + k_{ST}}, \qquad (1.1)$$

где k_F – константа скорости спонтанного испускания $S_1 \rightarrow S_0$, $k_{S_1S_0}$ – константа скорости внутренней конверсии S_1 ~~> S_0, k_{ST} – константа скорости интерконверсии S_1 ~~> T_1, может быть переписано следующем виде:

$$\varphi_F \approx \frac{k_F}{k_F + k_{ST}}. \qquad (1.2)$$

Соответствующие формулы для времени жизни состояния S_1, т.е. длительности флуоресценции τ_F

$$\tau_F = \frac{1}{k_F + k_{S_1S_0} + k_{ST}}, \text{ либо } \tau_F \approx \frac{1}{k_F + k_{ST}}. \qquad (1.3)$$

Для прямых переходов $S_0 \rightarrow T_i$ характерно слабое трудно наблюдаемое поглощение. В противоположность этому излучательные переходы $T_1 \rightarrow S_0$ часто дают интенсивное свечение – молекулярную фосфоресценцию (обычно при низких температурах). Причина этого заключается, во-первых, в возможности эффективно заселять состояние T_1 путем ИКК при возбуждении в S_1 и, во-вторых, в том, что безызлучательный переход T_1 ~~> S_0 так же, как и излучательный переход $T_1 \rightarrow S_0$, запрещен по спину, и во многих случаях его вероятность k_{TS} оказывается одного порядка или даже меньше вероятности излучательного интеркомбинационного перехода (фосфоресценция) k_P. Квантовый выход фосфоресценции φ_P и ее длительность τ_P равны

$$\varphi_P = \frac{\varphi_T k_p}{k_P + k_{ST}}, \qquad \tau_P = \frac{1}{k_P + k_{ST}}. \qquad (1.4)$$

Таким образом, интеркомбинационные безызлучательные переходы играют двоякую роль в явлении молекулярной фосфоресценции. ИКК S_1 ~~> T_1 обеспечивает заселение фосфоресцентного уровня T_1, а интеркомбинационная деградация T_1 ~~> S_0 тушит свечение [31].

1.1.1. Эффект тяжёлого атома в спин-орбитальном взаимодействии

Наличие тяжёлых атомов (например, Br, I, Se) существенно усиливает СОВ вследствие релятивистских эффектов, что приводит к ускорению ИКК – так называемый «эффект тяжелого атома» (ЭТА). СОВ корректно описан в рамках нерелятивистской квантовой механики как электромагнитное взаимодействие спинового магнитного момента электрона, движущегося по «орбите» вокруг ядра с зарядом +Ze, с кулоновским полем этого ядра (это случай атома водорода) [16].

Квантово-механический оператор СОВ для одного электрона в поле ядра с зарядом +Ze имеет вид [27,32,33]:

$$H_{so} = \frac{e\vec{s}}{mc}\frac{\vec{E}\times\vec{p}}{2mc} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}\left(\vec{l}\,\vec{s}\right), \qquad (1.5)$$

где e и m – заряд и масса электрона, c – скорость света, $\vec{E}$ – напряженность электрического поля ядра, $\vec{p}$, $\vec{l}$ и $\vec{s}$ – операторы импульса, углового и спинового моментов электрона. Здесь использовано соотношение

$$\vec{E} = -\frac{\vec{r}}{r}\frac{d}{dr}\left(\frac{Ze}{r}\right). \tag{1.6}$$

Поправка к энергии уровня с главным квантовым числом n составляет

$$\Delta E_{nlj} = \zeta_{nl}\,\frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2}, \tag{1.7}$$

где ζ_{nl} – фактор СОВ:

$$\zeta_{nl} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}, \tag{1.8}$$

здесь j и l – внутреннее и орбитальное квантовые числа, R – постоянная Ридберга, a – постоянная тонкой структуры, равная $e^2/\hbar c \approx 1/137$.

Таким образом, энергия СОВ пропорциональна Z^4 и с ростом Z эффект резко усиливается, и это позволяет говорить о роли ”тяжелых” атомов, так как заряд и масса ядра тесно связаны.

1.1.2. Факторы, влияющие на эффективность перехода из синглетного в триплетное состояние

Эффективность ИКК определяется совокупностью энергетических, электронных и вибронных факторов. Ключевыми являются:

- величина $\Delta E(S_1–T_1)$, где малый энергетический зазор облегчает переход;
- величина СОВ;
- характер электронных переходов (например, n→π* и π→π* состояния в соответствии с правилами Эль-Сайеда);
- вибронное взаимодействие, обеспечивающее дополнительное смешение состояний.

Кроме того, важную роль играют конформационные эффекты и упаковка молекул, которые могут усиливать спин-вибронное взаимодействие и увеличивать скорость ИКК до значений порядка 10^{10} $с^{-1}$ даже в органических системах без тяжёлых атомов.

С точки зрения квантовой теории возмущений, СОВ выступает как оператор, связывающий синглетные и триплетные волновые функции. В безызлучательных переходах T_1 ~~~> S_0 и S_1 ~~~> T_1 СОВ также играет роль возмущающего фактора, снимающего интеркомбинационный запрет $\Delta S = 0$. В результате истинные стационарные состояния системы представляют собой суперпозиции чистых спиновых состояний [27,34]. Это смешение делает возможным переход $S_1 \rightarrow T_1$, вероятность которого определяется величиной матричного элемента СОВ (МЭ СОВ)

$\langle S_1|H_{SO}|T_1\rangle$. Чем больше этот элемент, тем выше вероятность «спинового переворота» и, соответственно, скорость ИКК [35,36].

Скорость интеркомбинационного перехода количественно описывается в рамках правила Ферми: она пропорциональна квадрату матричного элемента СОВ и плотности конечных состояний [35,37].

$$k_{nr} = \frac{4\pi^2}{h} V_{el}^2 F_{vibr} \rho, \tag{1.9}$$

где V_{el} – электронный МЭ, отвечающий за смешивание состояний, между которыми происходит переход, F_{vibr} – франк-кондоновский фактор, характеризующий перекрывание колебательных волновых функций, ρ – плотность конечных состояний, h – постоянная Планка [38].

Важнейшим параметром является энергетический зазор $\Delta E(S_1–T_1)$. Малое значение $\Delta E(S_1–T_1)$ способствует эффективному перекрытию вибронных уровней синглетного и триплетного состояний, что облегчает переход. В этом контексте ИКК часто рассматривается как спин-вибронный процесс, где электронное и ядерное движения тесно связаны [39,40].

Дополнительное понимание природы ИКК даёт правило Эль-Сайеда, согласно которому переходы между состояниями с различным типом орбитального характера (например, $\pi\rightarrow\pi^* \rightarrow n\rightarrow\pi^*$) происходят значительно быстрее, чем между состояниями одинаковой природы [41]. Это связано с тем, что изменение орбитального момента усиливает эффективное СОВ [42].

Таким образом, интеркомбинационные переходы представляют собой сложный многофакторный процесс, в котором ключевую роль играют релятивистские эффекты, электронная структура молекулы и вибронное взаимодействие.

1.2 Основы плазмонных эффектов и взаимодействие света с наночастицами

В последние десятилетия наблюдается существенный рост числа фундаментальных и прикладных исследований, посвящённых явлениям поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [43,44], а также разработке на его основе функциональных НС и оптоэлектронных устройств [45].

ППР представляет собой резонансное возбуждение когерентных коллективных колебаний свободных электронов проводимости на границе раздела металл–диэлектрик под действием внешнего электромагнитного поля.

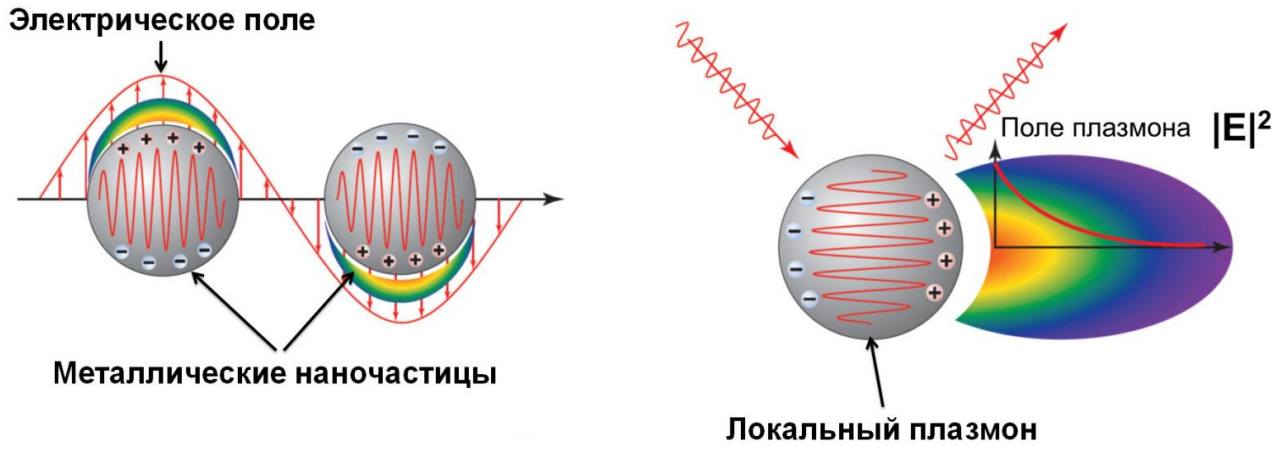
В более строгой формулировке ППР соответствует возбуждению поверхностных плазмон-поляритонов (ППП), которые являются связанными модами электромагнитного поля и электронного газа. Их дисперсионное соотношение определяется выражением:

$$k_{ППП} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d}}, \tag{1.10}$$

где $\varepsilon_m(\omega)$ и ε_d – диэлектрические функции металла и окружающей среды соответственно. Условие существования ППП имеет вид $\mathrm{Re}[\varepsilon_m(\omega)] < -\varepsilon_d$ [43].

Плазмоника – это научное направление современной оптики и нанофотоники, которое изучает указанные взаимодействия света с коллективными электронными возбуждениями и открывает широкие возможности для практических приложений, включая плазмон-усиленную спектроскопию, управление распространением света на наноуровне, биохимическое сенсирование и субдифракционную оптическую визуализацию [46].

Развитие методов контролируемого синтеза и наноструктурирования металлов привело к интенсивному изучению локализованного плазмонного резонанса (ЛПР). В случае ППР возбуждённые плазмон-поляритоны распространяются вдоль интерфейса металл–диэлектрик на расстояния порядка десятков–сотен микрометров [43], тогда как ЛПР реализуется в металлических НЧ, размеры которых существенно меньше длины волны падающего излучения ($R \ll \lambda$) [47].



а б

Рисунок 1.2 – (а) Возбуждение ЛПР электрическим полем и (б) распределение интенсивности поля вокруг НЧ с возбужденным плазмоном.

В этих условиях реализуется квазистатический режим, при котором внешнее поле можно считать однородным в пределах частицы. Локализованный плазмон соответствует дипольным (или мультипольным) колебаниям электронного облака НЧ. Условие резонанса для сферической частицы задаётся выражением:

$$\mathrm{Re}[\varepsilon_m(\omega)] = -2\varepsilon_d, \tag{1.11}$$

что следует из анализа её поляризуемости:

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d}. \tag{1.12}$$

Рисунок 1.3 – Схематическое представление механизма заимствования интенсивности запрещённого интеркомбинационного перехода $T_1 \rightarrow S_0$ за счёт спин-орбитального смешения с разрешённым синглет-синглетным переходом $S_1 \rightarrow S_0$

1.4 Фотосенсибилизация молекулярного кислорода органическими люминофорами и плазмонными НЧ

Фотосенсибилизация молекулярного кислорода представляет собой ключевой фотофизический процесс, лежащий в основе генерации активных форм кислорода (АФК), прежде всего синглетного кислорода (O_2( )). Этот процесс играет фундаментальную роль в фотохимии, фотобиологии и медицинских приложениях, включая ФДТ, фотокатализ и сенсорику.

В ФДТ участвуют три основных компонента: свет, фотосенсибилизирующее лекарственное средство (фотосенсибилизатор - ФС) и $O_2(^1\Delta_g)$ [96].

Молекулярный кислород в основном состоянии находится в триплетной форме $O_2(^3\Sigma_g^-)$, обладающей двумя неспаренными электронами. ( ) представляет собой возбуждённое состояние с противоположной спиновой конфигурацией и более высокой реакционной способностью (рис. 1.4).

Важно подчеркнуть, что триплетный кислород воздуха в основном состоянии, $O_2(^3\Sigma_g^-)$, не может реагировать с синглетным состоянием молекулы ФС из-за правила отбора по спину Вигнера-Витмера, основанного на корреляции симметрии между атомными и молекулярными электронными состояниями [97,98]. Первоначально эта корреляция была установлена между атомами и двухатомными частицами, но позднее она была обобщена для многоатомных молекул [97].

Молекула ФС при фотовозбуждении из основного состояния (S_0) переходит в синглетное возбужденное состояние (S_1):

$$S_0 + h\nu \rightarrow S_1 \qquad (1.13)$$

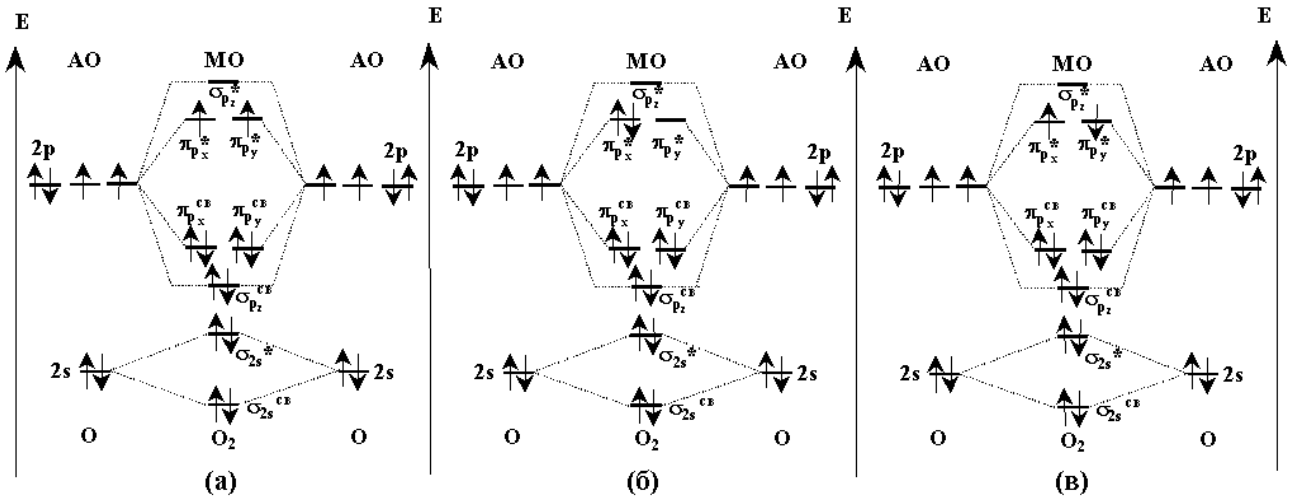


Рисунок 1.4 – Схема молекулярных орбиталей (МО) молекулы кислорода в (а) основном $O_2(^3\Sigma_g^-)$ и двух возбужденных состояниях: (б) $O_2(\quad)$ и (в) $O_2(^1\Sigma_g^+)$

По характеру первичного процесса все фотодинамические реакции можно разделить на два типа (рис. 1.5) [99].

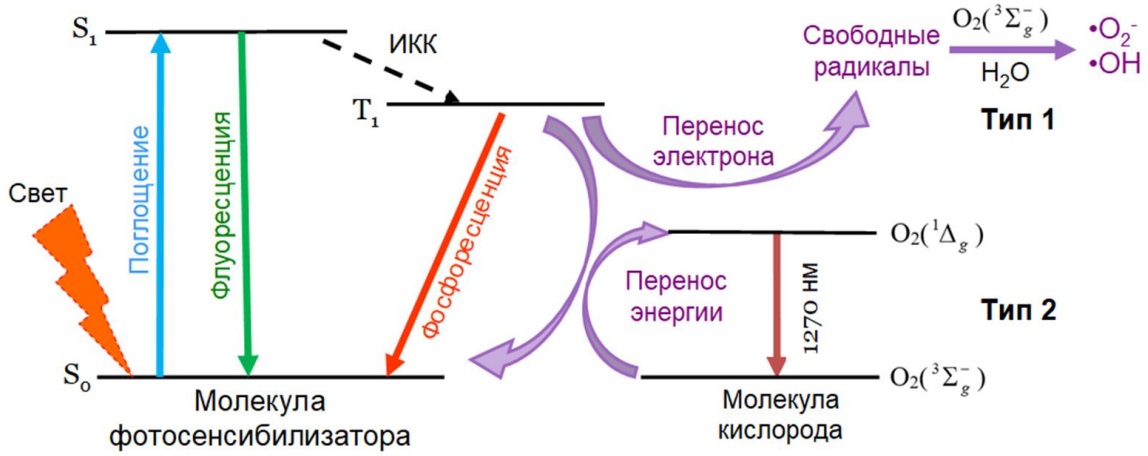


Рисунок 1.4 – Первичные механизмы фотодинамического действия

I тип обычно является реакций переноса электрона (или водорода) от молекулы субстрата (RH) фотовозбужденной молекулой ФС (S_1 или T_1) [99]:

$$S_1 + RH \rightarrow {}^{\bullet}SH + R^{\bullet} \qquad (1.14)$$

Роль кислорода состоит в окислении фотовосстановленного ФС. Гидрированная форма ФС ($^{\bullet}SH$) окисляется $O_2(^3\Sigma_g^-)$ в исходную форму (S_0):

$${}^{\bullet}SH + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow S_0 + HO_2^{\bullet} \qquad (1.15)$$

Энергия активации всего процесса (1.13) - (1.15) определяется реакцией инициирования, уравнение (1.13). В итоге следствием первичной фотореакции является образование двух свободных радикалов $R^{\bullet}$ и $HO_2^{\bullet}$.

Радикал субстрата ($R^{\bullet}$) может окислять другие субстраты или, присоединив кислород, образовывать перекисный радикал:

$$R^{\bullet} + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow RO_2^{\bullet} \qquad (1.16)$$

Дальнейшее развитие окислительного процесса существенно зависит от природы субстратов и ФС [97,98].

Механизм фотосенсибилизации II типа [98,99]: после поглощения света ФС переходит в возбужденное синглетное состояние (S_1), из которого через ИКК формируется триплетное состояние (T_1). Если время жизни молекул ФС в состоянии T_1 достаточно велико, а энергия T_1 превышает 94 кДж/моль, молекула ФС, взаимодействуя с $O_2(^3\Sigma_g^-)$, генерирует $O_2(\quad)$, по механизму триплет-триплетного переноса энергии:

$$T_1 + {}^3\Sigma_g^- \rightarrow S_0 + {}^1\Delta_g \qquad (1.17)$$

Генерация $O_2(\quad)$ в процессе фотосенсибилизации обычно реализуется по механизму типа II.

В зависимости от химической природы и механизма действия ФС принято подразделять на органические и неорганические системы [100].

Органические фотосенсибилизаторы представлены широким спектром π-сопряжённых молекул, включающих: порфирины и их производные (порфицины, хлорины, бактериохлорины) [101,102], фталоцианины [103], ксантеновые красители (эозин, бенгальский розовый) [104-107], фенотиазины [108,109], полиметиновые и индокарбониевые красители [78,110] и другие.

Общей особенностью этих соединений является наличие развитой π-электронной системы, обеспечивающей эффективное поглощение света и возможность межсистемной конверсии в триплетное состояние, необходимое для генерации $O_2(\quad)$.

Ключевым достоинством органических ФС является высокая вариативность их молекулярной структуры, достигаемая методами органического синтеза, что обеспечивает целенаправленную настройку спектральных характеристик поглощения (включая область ближнего инфракрасного излучения) [111,112], квантового выхода триплетного состояния [113], а также физико-химических параметров, таких как растворимость и биодоступность [114].

Также органические ФС широко применяются в биомедицине благодаря относительно низкой токсичности и способности селективно накапливаться в тканях [113].

Несмотря на преимущества, органические ФС имеют ряд ограничений:

- фотодеградация – органические молекулы подвержены разрушению под действием света, что снижает их эффективность при длительном облучении [115];
- агломерация и низкая растворимость – многие ФС склонны к агрегации в растворах, что приводит к тушению флуоресценции и снижению генерации АФК [116,117];
- зависимость от кислорода – эффективность генерации $O_2(\ )$ существенно снижается в гипоксических условиях, что ограничивает применение в опухолевых тканях [118];
- ограниченная глубина проникновения света – большинство органических ФС активируются в видимой области, где глубина проникновения излучения в ткани ограничена [119].

К неорганическим ФС относятся: металлические НЧ (Au, Ag) [120,121], оксиды металлов (TiO_2, ZnO, WO_3) [122,123], сульфиды металлов (MoS_2, CuS) [124,125], углеродные наноматериалы (графен, фуллерены, углеродные квантовые точки) [126-129], металлокомплексы (Ru, Ir, Pt) [130,131] и другие.

Механизм генерации АФК в этих системах часто связан не только с переносом энергии, но и с фотоиндуцированными окислительно-восстановительными процессами [132].

Неорганические ФС обладают рядом преимуществ. Они значительно меньше подвержены фотодеградации по сравнению с органическими молекулами. Некоторые из них демонстрируют чрезвычайно высокие значения квантового выхода $O_2(\ )$, превышающие показатели традиционных органических ФС. А также неорганические наноматериалы могут сочетать несколько функций: фотодинамическую активность, фототермический эффект, каталитические свойства [121].

Неорганические ФС обладают следующими недостатки:

- потенциальная токсичность [133,134];
- ограниченная биодеградация – неорганические НЧ могут накапливаться в организме, что вызывает проблемы биосовместимости [135,136];
- спектральные ограничения – многие оксидные системы активируются преимущественно в УФ-области, что ограничивает их биомедицинское применение [137];
- сложность функционализации – по сравнению с органическими молекулами, модификация поверхности неорганических материалов требует более сложных подходов [138,139].

Органические и неорганические фотосенсибилизаторы играют ключевую роль в процессах фотосенсибилизации кислорода и генерации АФК. Несмотря на значительные различия в механизмах действия и свойствах, оба класса активно используются в современных фотонных и биомедицинских технологиях. Перспективным направлением является разработка гибридных плазмонных систем, позволяющих преодолеть ограничения каждого из классов и повысить эффективность фотодинамических процессов.

В последние годы особое внимание уделяется комбинированным системам, включающим органические ФС и плазмонные НЧ, которые позволяют существенно повысить эффективность генерации $O_2(\quad)$.

Одними из первых работ, посвящённых исследованию генерации $O_2(\quad)$ в присутствии металлических НЧ, являются исследования Chris D. Geddes и соавторов [63], в которых были рассмотрены возможные механизмы данного процесса. С тех пор предложено множество интерпретаций, однако в большинстве работ ключевым фактором считается усиление локального электромагнитного поля вблизи металлических НС [64,140]. Такое усиление приводит к увеличению вероятности оптического возбуждения ФС, что, в свою очередь, может сопровождаться ростом скорости ИКК $S_1 \rightarrow T_1$. В результате возрастает эффективность передачи энергии от триплетного состояния ФС к $O_2(^3\Sigma_g^-)$, что способствует образованию $O_2(\quad)$.

Помимо этого, установлено, что морфологические характеристики металлических НЧ, в частности их размер и геометрическая форма, оказывают существенное влияние на эффективность плазмон-усиленной генерации $O_2(\quad)$ [10].

Первые систематические исследования проводились на планарных системах типа «металл–ФС» [63], в которых плазмонные НС формировались в виде металлических островковых плёнок на твёрдых подложках (кремнии, стекле). Такие структуры получают различными методами, включая термическое напыление и последующую агрегацию металла, что позволяет варьировать морфологию и спектральные характеристики плазмонного отклика.

В работе [141] показано, что эффективность генерации $O_2(\quad)$ может быть целенаправленно изменена за счёт варьирования параметров плазмонного взаимодействия, таких как размер и форма НЧ, расстояние между ФС и металлической поверхностью, а также спектральное согласование длины волны возбуждения с положением ЛПР.

Для расширения практических возможностей планарных систем были предложены гибкие композиционные материалы, в которых жёсткие подложки заменяются полимерными матрицами, например силиконовыми. В таких системах металлические НЧ сначала внедряются в полимер, после чего на их поверхности адсорбируются молекулы фотосенсибилизатора. Подобные нанокомпозиты продемонстрировали высокую эффективность в антибактериальных приложениях благодаря усиленной генерации АФК [142-144].

Важным требованием к ФС для практического применения, особенно в ФДТ, является их растворимость в водных средах [30]. В связи с этим значительное внимание уделяется изучению взаимодействия между коллоидными металлическими НЧ и молекулами ФС в растворах. Связывание ФС с НЧ может осуществляться различными способами, включая электростатическое взаимодействие и ковалентную модификацию поверхности.

Для стабилизации НЧ используются различные поверхностно-активные вещества, такие как цетилтриметиламмония бромид (CTAB) [145,146], поли(этиленгликоль) (PEG) [147], тетраоктиламмония бромид [148,149], аденозинтрифосфат [150] и полиэтиленимин [151,152], которые одновременно влияют на структуру интерфейса и расстояние между компонентами системы.

НЧ металлов в основном представляют собой сферические золотые и серебряные. Но стоит отметить, что форма НЧ является еще одним ключевым фактором, влияющим на генерацию $O_2(^1\Delta_g)$, т.к. она определяет усиленное электрическое поле, а также количество передаваемой энергии. Например, Mthethwa и Nyokong [153] показали, что нанобипирамиды Au и наностержни Au могут усиливать генерацию $O_2(^1\Delta_g)$ в 2 и в 1,96 раза, соответственно. Предполагается, что в металл-усиленной генерации $O_2(^1\Delta_g)$ большую роль играет асимметричная форма и анизотропия в усиленном электрическом поле вокруг металлической НЧ [154]. Другие исследования также показали, что наностержни Au имеют лучшие характеристики усления выхода $O_2(^1\Delta_g)$ о сравнению со сферическими НЧ Au [155]. Масиа и др [156] сообщили, что серебряные нанокубы усиливают генерацию $O_2(^1\Delta_g)$ бенгальской розой в 4 раза. Они пришли к выводу, что более высокий коэффициент усиления обусловлен усиленным электрическим полем на острых углах и краях нанокуба.

Как и в планарных системах, в коллоидных растворах эффективность плазмон-усиленной генерации синглетного кислорода определяется расстоянием между ФС и НЧ. Для его точного контроля широко используются диэлектрические оболочки, например на основе диоксида кремния или полимеров. Такие оболочки позволяют регулировать расстояние с нанометровой точностью, а также обеспечивают дополнительную стабильность системы. Молекулы ФС могут быть закреплены на поверхности диэлектрического слоя различными способами – посредством электростатического взаимодействия [157], ковалентной прививки [156,158] или физического внедрения внутрь диэлектрика [159,160]. В последнем случае формируются структуры типа «ядро–оболочка», где металлическое ядро окружено диэлектрическим слоем с распределёнными молекулами ФС.

Использование диэлектрических оболочек, особенно кремнезёмных, существенно повышает биосовместимость системы, поскольку предотвращает прямой контакт фотосенсибилизатора с металлической поверхностью и снижает вероятность темновой цитотоксичности. Кроме того, мезопористая структура кремнезёма открывает дополнительные возможности для функционализации и доставки активных молекул в биологических средах [161,162].

В случае поверхностного закрепления фотосенсибилизатора на диэлектрической оболочке контроль расстояния между молекулой и металлическим ядром осуществляется более точно, что позволяет оптимизировать баланс между усилением локального поля и безызлучательным тушением. Это является критически важным для достижения максимальной эффективности генерации синглетного кислорода в гибридных плазмонных системах [163,164].

2 ОБЪЕКТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследования

Органические красители представляют собой одну из наиболее перспективных категорий фоточувствительных молекул за счёт их структурной гибкости, возможности модификаций, относительно низкой стоимости и потенциала экологической совместимости.

В последние годы основные направления их применения связаны с флуоресцентной и ближне-инфракрасной биовизуализацией, где органические флуорофоры используются для неинвазивного мониторинга биологических процессов *in vitro* и *in vivo* [165-167], разработкой фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и генерации синглетного кислорода [168,169], а также созданием сенсоров для химического и биологического анализа [170-172]. Существенное внимание уделяется применению органических красителей в органической электронике и солнечной энергетике, в частности в качестве сенсибилизаторов в сенсибилизованных красителями солнечных элементах (DSSC) и активных компонентов органических фотовольтаических устройств [173,174]. Дополнительно активно развиваются гибридные системы на основе красителей и НС, включая плазмонные материалы, позволяющие усиливать поглощение, флуоресценцию и фотохимическую активность молекул [175,176], что открывает перспективы для создания высокоэффективных оптоэлектронных и фотонных устройств.

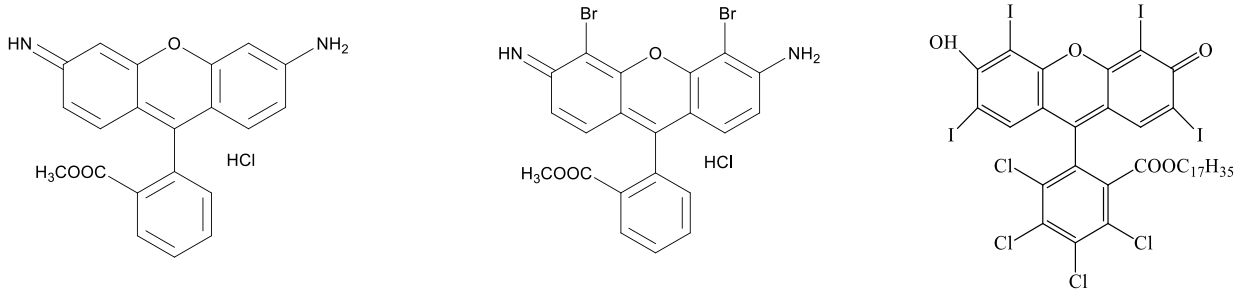
Таким образом, наблюдается заметный прогресс в применении органических красителей не только в традиционных областях, но и в передовых научных и технологических направлениях. В связи с этим в рамках настоящей диссертационной работы в качестве объектов исследования рассматриваются ксантеновые и цианиновые красители. Эти классы соединений представляют значительный интерес для фундаментальных исследований процессов переноса энергии, межсистемных переходов и влияния внешних факторов на характеристики излучательных и безызлучательных каналов релаксации возбужденных состояний.

Ксантеновые красители представляют собой класс органических соединений, молекулярная структура которых основана на трехциклическом ксантеновом ядре с развитой π-сопряжённой электронной системой. Наличие протяжённого сопряжения обеспечивает эффективное поглощение электромагнитного излучения в видимой области спектра и обусловливает высокие квантовые выходы люминесценции [177]. В работе были использованы следующие ксантеновые красители – родамин 123 (Р123), дибромродамин 123 (Р123-2Br), бенгальский розовый (БР).

Тяжёлые атомы брома в Р123-2Br и йода в БР усиливают СОВ, что позволяет увеличивать вероятность переходов в триплетное состояние и генерацию синглетного кислорода.

Данные красители являются промышленно доступными с конца XIX века благодаря простым реакциям конденсации. На рисунке 2.1 представлены

структурные формулы исследованных ксантеновых красителей.



а б в

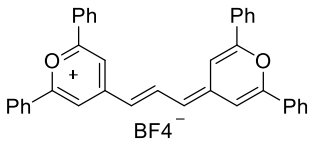
Рисунок 2.1 –Структурные формулы исследованных ксантеновых красителей: (а) Р123, (б) Р123-2Br и (в) БР

Цианиновые красители – это органические красители, в которых два гетероциклических конца соединены линейной цепочкой сопряжённых метиновых мостиков, что обеспечивает им широкое поглощение в видимой и ближней ИК-областях спектра, высокие коэффициенты экстинкции и яркую флуоресценцию, особенно в NIR-диапазоне [178,179]. Эти свойства делают цианины одними из наиболее универсальных и востребованных флуорофоров в современной науке: они широко используются в биомедицинской визуализации [180], фототерапии [181] и фотодинамической диагностике [182], где их потенциал для обнаружения и лечения опухолей активно изучается.

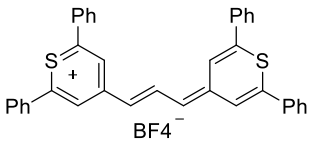
Современные исследования демонстрируют применение NIR-II эмиссионных цианиновых красителей в биоизображении и таргетированной фототермальной терапии под контролем флуоресцентного сигнала in vivo благодаря яркой эмиссии и специфической локализации в опухолевой ткани [183]. Кроме того, цианины широко рассматриваются как фототерапевтические агенты, в том числе в сочетании с носителями для улучшения фотодинамических и фототермических эффектов при лечении глубокорасположенных опухолей, а также как перспективные зондовые молекулы в NIR-биоимиджинге [184]. Их синтез и модификации (например, замена гетероатомов на тяжелые атомы или создание биокомплексов) позволяют настраивать оптические и фотофизические свойства, что расширяет область применения [168].

В данной работе были использованы пирилкарбоцианиновые (PyrC) красители [185-187], которые относятся к классу катионных симметричных полиметиновых соединений. Исследуемые красители принадлежат к одному структурному типу и отличаются заменой атома кислорода на более тяжелые атомы серы и селена (O-PyrC, S-PyrC и Se-PyrC).

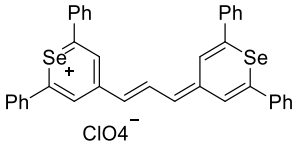
Данные красители были синтезированы в Институте органической химии Национальной академии наук Украины. Структурные формулы красителей показаны на рисунке 2.2.



O-PyrC



S-PyrC



Se-PyrC

Рисунок 2.2 – Структурные формулы пирилкарбоцианиновых красителей

2.2 Методика синтеза островковых пленок и наночастиц серебра и золота

Методика синтеза островковых пленок серебра методом химического осаждения

Формирование островковых плёнок серебра (ОПС) осуществлялось методом химического осаждения [188], который предусматривает проведение трёх последовательных стадий:

1. В чистой стеклянной чашке Петри в 60 мл деионизированной воды растворяли 0,5 г нитрат серебра ($AgNO_3$). При интенсивном перемешивании по каплям добавляли 200 мкл свежеприготовленного 5% (масс/об) раствора гидроксида натрия (NaOH). При взаимодействии $AgNO_3$ с NaOH образуется коричневый осадок оксида серебра (Ag_2O) (уравнение 2.1).

$$2AgNO_3+2NaOH\rightarrow 2NaNO_3+Ag_2O\downarrow+H_2O \quad (2.1)$$

2. Полученный осадок Ag_2O переводили в растворимое состояние при постепенном введении 2 мл раствора гидроксида аммония (NH_4OH) вплоть до его полного растворения. Когда Ag_2O взаимодействует с NH_4OH, образуется аммиачный комплекс ионов серебра ($[Ag(NH_3)_2]+$), который становится растворимым (уравнение 2.2).

$$Ag_2O+4NH_4OH\rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH+3H_2O \quad (2.2)$$

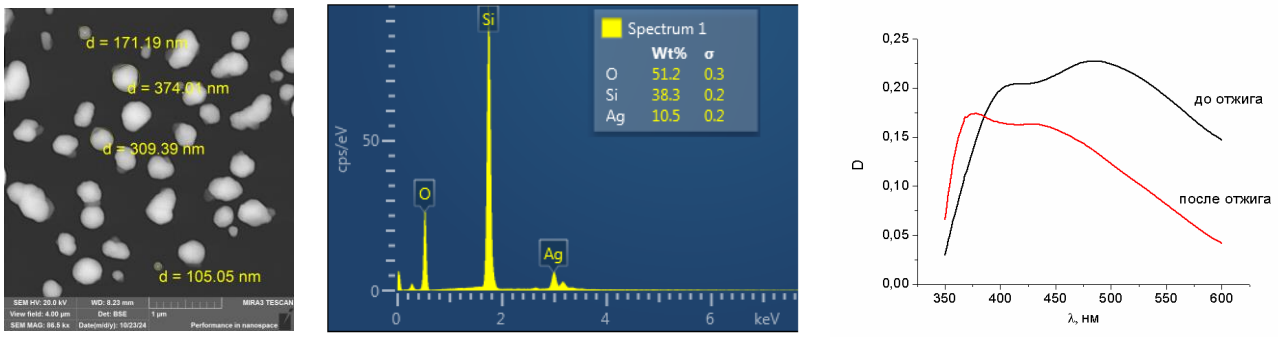
Прозрачный раствор охлаждали до температуры 5 °C с использованием охлаждающей бани из жидкого азота, после чего в него помещали кварцевые подложки, предварительно очищенные раствором «пираньи».

3. Далее в реакционную систему вводили свежеприготовленный водный раствор D-глюкозы (0,72 г в 15 мл деионизированной воды), после чего смесь нагревали до температуры 30 °C. В ходе процесса наблюдалось постепенное изменение окраски раствора от жёлто-зелёной к желтовато-коричневой, сопровождавшееся формированием коричневатого окрашивания кварцевых подложек. При этом происходит реакция, известная как реакция серебряного зеркала. Она заключается в восстановление ионов серебра до металлического серебра на поверхности кварцевых стекол и посуды для синтеза (уравнение 2.3).

$$2[Ag(NH_3)_2]OH+C_6H_{12}O_6\rightarrow 2Ag\downarrow+4NH_3+C_6H_{12}O_7+H_2O \quad (2.3)$$

Затем стекла извлекаются из смеси, промываются деионизированной водой и помещаются в ультразвуковую ванну на 1 мин при комнатной температуре.

После осаждения серебра пленки отжигались при 240ºС в течение 30 мин для образования сферических островков. Это способствует, в свою очередь, стабилизации и улучшению структурных и функциональных свойств серебряных пленок (рис. 2.3в). По СЭМ изображениям с микроскопа Mira 3LMU (Tescan), размеры островков составили 110-380 нм (рис. 2.3а). Анализ энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) поверхности ОПС показал наличие серебра, кремния и кислорода, где кремний и кислород относятся к составу кварцевого стекла (рис. 2.3б). Спектр поглощения пленки ОПС уширен и имеет два пика на 360 нм и 448 нм (рис. 2.3в). Уширение связано с большим разбросом размеров островков [189]. Пик на 360 нм связан с возбуждением электронов из заполненной зоны в зону проводимости и обусловлен переходами между электронными зонами, а пик на 448 нм возникает из-за колебаний электронов на поверхности НЧ Ag под действием электромагнитного поля падающего света. Он зависит от формы, размера и расстояния между НЧ, а также от диэлектрических свойств окружающей среды [190,191].



а б в

Рисунок 2.3 – (а) СЭМ изображение ОПС, полученного методом химического осаждения на кварцевое стекло, (б) ЭДС спектр ОПС и (в) спектры поглощения ОПС до (черная линия) и после отжига (красная линия)

Методика синтеза островковых пленок золота методом химического осаждения

Островковые пленки золота (ОПЗ) были получены методом химического осаждения, описанным в [192].

Предварительно кварцевые стекла, на которые будет осаждаться золото, прошли поэтапную очистку и модификацию поверхности:

- стекла сначала замачивали в растворе хромовой смеси ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$) на ночь для удаления поверхностных загрязнений, затем тщательно промывали большим количеством деионизированной воды;
- далее стекла обрабатывали в течение часа свежеприготовленным раствором пираньи (9 частей концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) и 3 части 30%

перекиси водорода (H_2O_2)) для дальнейшего удаления возможных органических примесей и получения кислородсодержащие соединения, обычно включающие гидроксильные группы, затем стекла тщательно промывали водой;

- последний этап – модифицирование силанизирующим реагентом (3-аминопропил)триэтоксисилан (APTES) для формирования функциональной группы $–NH_2$ на поверхности стекла, для этого стекла погружали в 10% раствор APTES в обезвоженным этаноле на 16 ч. Полученные стекла, покрытые APTES, затем промывали этанолом и водой и, наконец, сушили в печке.

Методика получения ОПЗ состоит из следующих этапов:

1. Подготовка коллоидных НЧ Au

В 100 мл деионизированной воды при интенсивном перемешивании вводили 1 мл 1% водного раствора золотохлористоводородной кислоты ($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$) с последующим добавлением 1 мл 1% водного раствора тринатрийцитрата ($Na_3C_6H_5O_7$) по каплям в течение 1 мин (уравнение 2.4, 2.5, 2.6). Затем еще дополнительно добавляли к смеси 1 мл 0,11% боргидрида калия (KBH_4), растворенного в 1% растворе $Na_3C_6H_5O_7$ (уравнение 2.7), по каплям в течение 1 мин (уравнение 2.8). Смешанный раствор оставляли перемешиваться на магнитной мешалке в течение 5 минут, а затем хранили при 4°C до использования.

Диссоциация золотохлористоводородной кислоты и тринатрийцитрата:

$$HAuCl_4 \cdot 4H_2O \rightarrow H^+ + [AuCl_4]^- + 4H_2O,$$
$$Na_3C_6H_5O_7 \rightarrow 3Na^+ + C_6H_5O_7^{3-}. \quad (2.4)$$

При добавлении $Na_3C_6H_5O_7$, в качестве слабого восстановителя и стабилизатора, начинается образование зародышей золота. Процесс идёт медленно, поэтому формируется ограниченное число центров кристаллизации (уравнение 2.5).

$$2[AuCl_4]^- + 3C_6H_5O_7^{3-} \rightarrow 2Au^0 + 3C_5H_4O_5^{2-} + 8Cl^- + 3CO_2. \quad (2.5)$$

Цитрат адсорбируется на поверхности золота, это создает отрицательный заряд на поверхности НЧ и предотвращает агрегацию (уравнение 2.6).

$$Au^0 + C_6H_5O_7^{3-} \rightarrow Au-(citrate). \quad (2.6)$$

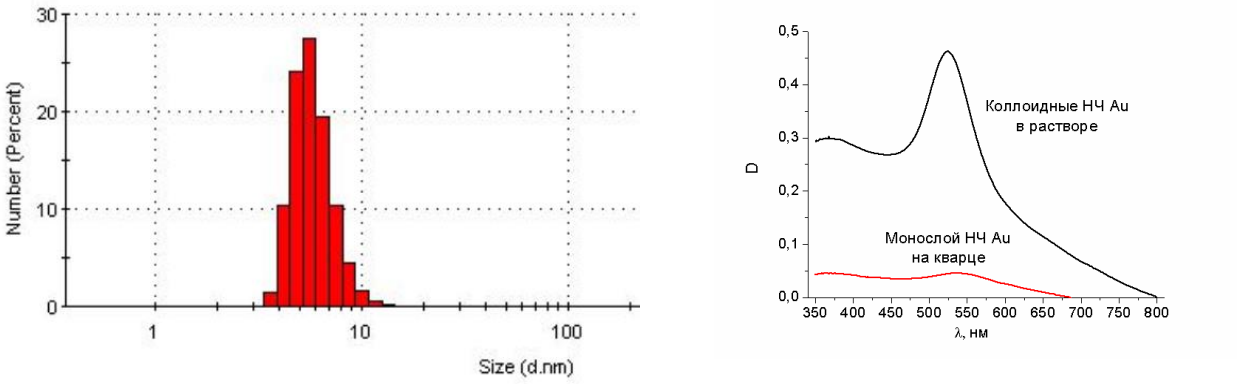
Боргидрид калия диссоциирует:

$$KBH_4 \rightarrow K^+ + BH_4^-. \quad (2.7)$$

Ион BH_4^- – сильный восстановитель, который быстро и эффективно восстанавливает оставшиеся ионы Au^{3+}:

$$[AuCl_4]^- + 3BH_4^- + 3H_2O \rightarrow Au^0 + 3B(OH)_3 + 7H_2\uparrow + 4Cl^-. \quad (2.8)$$

Методом динамического светорассеяния, выполненного на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern), установлено, что средний диаметр коллоидных НЧ составляет примерно 5-6 нм (рис. 2.4а). В полученных спектрах поглощения раствора НЧ Au имеется характерная полоса на 521 нм, что также может подтвердить размер НЧ (рис. 2.4б)



а б

Рисунок 2.4 – (а) Распределение по размерам и (б) спектр поглощения коллоидных НЧ Au в растворе и на кварце

2. Формирование монослоя НЧ Au на поверхности стекле с покрытием APTES

Свежепокрытое APTES стекло погружали в раствор коллоидного золота при комнатной температуре на 6 часов, чтобы сформировать монослой НЧ Au. Затем стеклянную подложку с монослоем промывали большим количеством воды и сразу же использовали для химического осаждения золота.

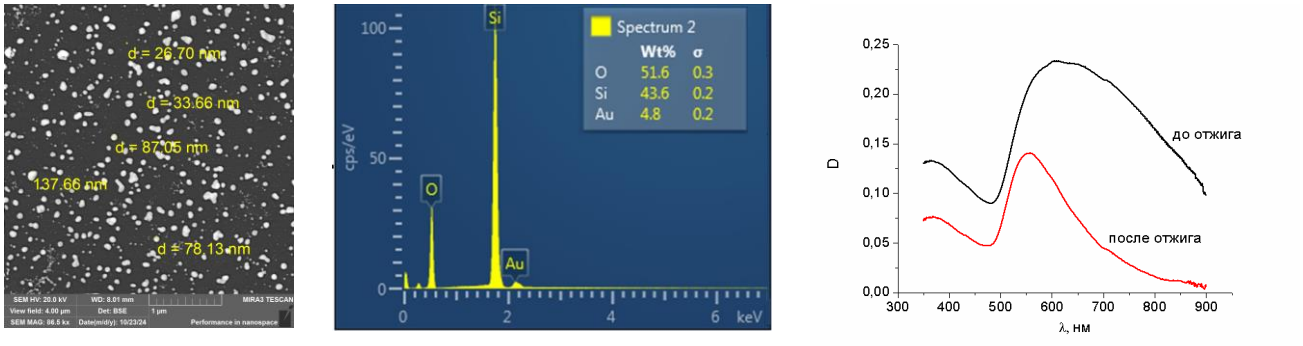
3. Химическое осаждения золота

Стеклянные подложки с монослоем НЧ Au погружали в водный раствор, содержащий 10 мл 0.01% $HAuCl_4$ и 500 мкл 30% H_2O_2, который непрерывно перемешивали для обеспечения образования однородной пленки золота (уравнение 2.9). Реакция протекает очень быстро и может завершиться в течение 8–10 мин. H_2O_2 служит в качестве восстановителя, который восстанавливает $AuCl_4^-$ до атома Au. Осаждение золота осуществлялось по автокаталитическому механизму на поверхности предварительно сформированного монослоя НЧ Au, что обеспечивало направленный рост и образование однородной золотой плёнки.

$$HAuCl_4+3H_2O_2\rightarrow 2Au^0+3O_2\uparrow+7H^++8Cl^- \qquad (2.9)$$

После осаждения золота пленки отжигались при 500ºС в течение 10 мин для образования сферических островков. Спектры поглощения ОПЗ до и после отжига представлены на рисунке 2.5в. На СЭМ изображение видно, что размеры островков составили 26-138 нм (рис. 2.5а). В ЭДС спектрах зарегистрировано наличие золота, кремния и кислорода , где кремний и кислород относятся к составу кварцевого стекла (рис. 2.5б). Спектр поглощения

пленки ОПЗ имеет два пика на 368 нм и 557 нм (рис. 2.5в). Плечо 368 нм в спектре связанно с поглощением d-электронов в металле [190].



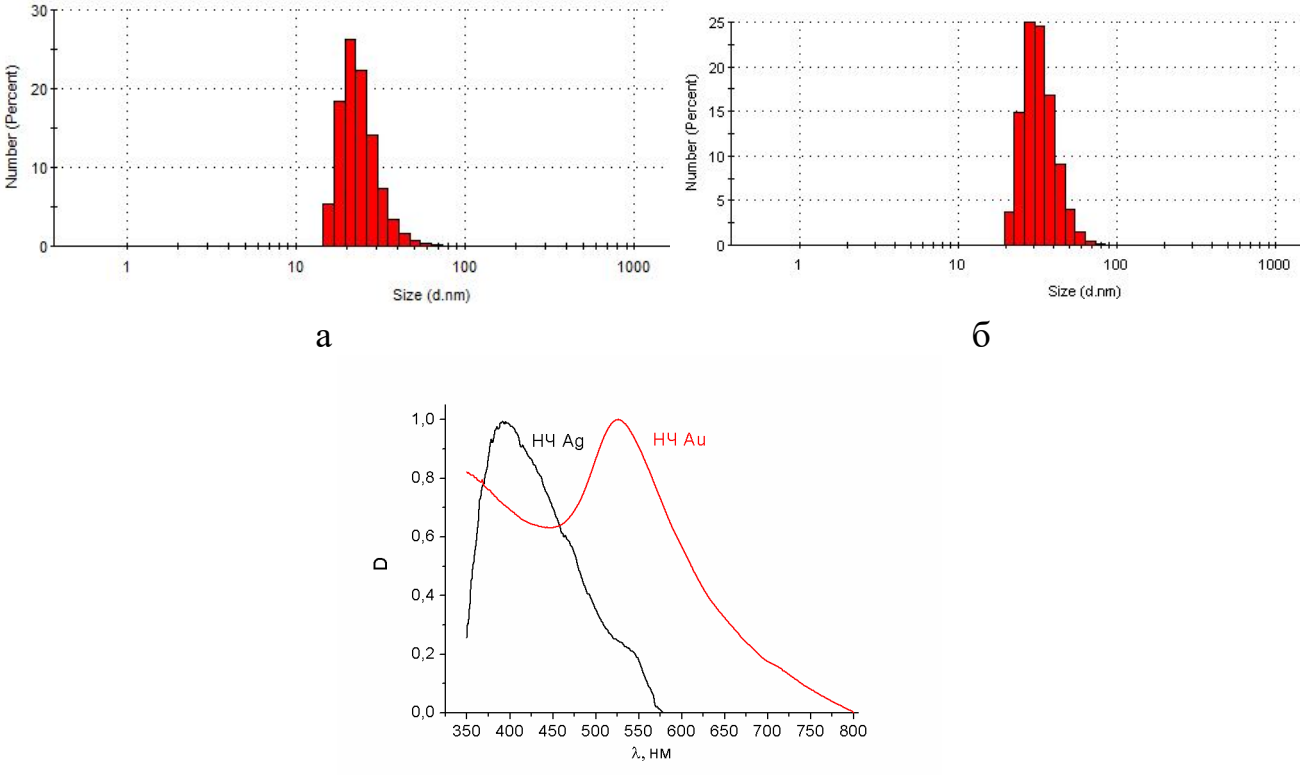
а б в

Рисунок 2.5 – (а) СЭМ изображение ОПЗ, полученной методом химического осаждения на кварцевое стекло, (б) ЭДС спектр и (в) спектры поглощения ОПЗ до (черная линия) и после отжига (красная линия)

Методика синтеза НЧ Ag или Au методом лазерной абляции

Плазмонные НЧ Ag или Au в растворе спектральночистого этанола были получены методом лазерной абляцией мишени серебра или золота второй гармоникой твердотельного Nd:YAG лазера LQ215 (λ_{gen}=532 нм, τ=10 нс, E=303 мДж) в течение 10 мин. Высота жидкости над пленкой была равна 0,7 см.

Размер металлических НЧ в коллоидных растворах определяли с помощью метода динамического светорассеяния. Средний диаметр полученных НЧ Ag составил 24,2±7,1 нм, а НЧ Au – 34,7±9,6 нм (рис. 2.6 а,б).



а б

в

Рисунок 2.6 – Распределение по размерам НЧ (а) Ag и (б) Au, (в) спектры поглощения коллоидных НЧ Ag и Au

Концентрация (C) полученных НЧ Au и Ag в рабочих растворах составляла около 10^{-10} моль/л и была рассчитана по формулам (2.4):

$$m_{НЧ} = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{Me},$$
$$N = \frac{\Delta m}{m_{НЧ}},$$
$$C = \frac{N}{N_A \bullet V}, \quad (2.4)$$

где $m_{НЧ}$ – средняя масса одной частицы; R – радиус НЧ; ρ_{Me} – плотность металла (ρ_{Ag}=10,5г/см^3, ρ_{Au}=19,3 г/см^3); N – число частиц; Δm – разница в массе мишени до и после абляции; V – объем этанольного спирта после абляции.

Максимум спектра поглощения синтезированных НЧ Ag приходится на 408 нм, для НЧ Au – на 521 нм (рис. 2.6 в)

2.3 Получение исследуемых образцов в растворе и планарных системах методом спинг-коутинга

Подготовка исследуемых образцов в растворе

Для приготовления исследуемых образцов ксантеновые красители растворяли в этанольном спирте (C_2H_5OH) 99% (ч.д.а.), а PyrC красителей – в ацетонитриле (CH_3CN) 99% (ч.д.а.).

Для изучения генерации синглетного кислорода были подготовлены растворы всех видов красителей в дихлорметане (CH_2Cl_2). CH_2Cl_2 лучше способствует генерации синглетного кислорода. Время жизни синглетного кислорода, сенсибилизированного красителями, растворенного в CH_2Cl_2, равно 92,2±1,7 мкс, что соответствует литературным данным [193]. CH_2Cl_2 не дезактивирует синглетный кислород ($^1O_2$), потому что он инертен к нему: не содержит реакционноспособных функциональных групп, не имеет π-систем или подвижных электронов, и потому не участвует в энергетическом или химическом тушении $^1O_2$ [76].

Для исследования дегазированных растворов красители первоначально растворяли в CH_2Cl_2, после чего полученный раствор смешивали с C_2H_5OH в объемном соотношении 1:9. Такая методика обусловлена необходимостью сохранения постоянной концентрации красителя в процессе вакуумной дегазации в специальной кювете, поскольку высокая летучесть CH_2Cl_2 приводит к его частичной потере при откачке кислорода.

Получение образцов планарных систем методом спинг-коутинга

Планарные образцы представляли собой полимерные пленки на основе ПВБ, содержащие органические красители. В качестве подложек использовали оптически прозрачные кварцевые стекла, а также ОПС и ОПЗ, синтез которых описан в разделе 2.2.

Растворы для нанесения пленок готовили на основе ПВБ с массовой концентрацией 7 мас%. В полученный полимерный раствор добавляли красители ($5*10^{-4}$ моль/л) в объемном соотношении 1:1. Растворы тщательно перемешивали до достижения полной гомогенизации, после чего выдерживали перед нанесением для стабилизации состава.

Нанесение полимерных пленок осуществляли методом спин-коутинга. На поверхность подложки наносили фиксированный объем раствора (300 мл), после чего проводили центрифугирование при скорости вращения 1500 rpm в течении 30 сек. Выбранный режим спин-коутинга обеспечивал формирование однородных и оптически гладких пленок с воспроизводимой толщиной по всей поверхности подложки.

Контроль количества нанесенного красителя и массы сформированных пленок на различных типах подложек осуществляли методом микровзвешивания. Для этого кварцевые подложки и подложки с ОПС/ОПЗ взвешивали до и после нанесения полимерной пленки с использованием аналитических весов. Было установлено, что масса полученных пленок на разных подложках совпадает в пределах погрешности измерений, что свидетельствует о равном количестве введенного красителя и сопоставимых условиях формирования пленок.

2.4 Методы и приборы для исследования абсорбционных и люминесцентных свойств материалов и генерации синглетного кислорода

Измерение спектров поглощения и люминесценции образцов

Спектры поглощения исследуемых растворов и пленок были измерены на спектрофотометре Cary 300 (Agilent Technologies). Cary 300 – это высокоточный лабораторный прибор для измерения коэффициента поглощения и пропускания в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (190 – 900 нм). Прибор оснащен двумя лампами: (дейтериевая лампа для УФ-диапазона и галогенная лампа (вольфрам) для видимого диапазона). Оптическая система спектрофотометра включает монохроматор Czerny–Turner 0,278 м с предварительным монохроматором для повышения спектрального разрешения и подавления паразитного света, а также высокочувствительный фотоумножитель R928 (PMT), обеспечивающий точную регистрацию слабых сигналов. При измерении спектров погрешность установки длин волн ± 0,2 нм, среднеквадратичное отклонение при 10 измерениях < 0.02 нм.

Спектры флуоресценции регистрировались на спектрометрах Eclipse (Agilent Technologies) и FLS 1000 (Edinburgh Instruments).

Cary Eclipse работает в двух режимах: «Флуоресценции» и «Фосфоресценции». В качестве источника возбуждения используется ксеноновая лампа (80 Гц, P_{aver}=65–70 мВ, полуширина импульса 2 мкс) Спектрометр предназначен для измерений в диапазоне от 220 до 1100 нм.

Измерения спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции проводились в режиме «Флуоресценции» при стационарном фотовозбуждении при комнатных условиях.

В режиме «Фосфоресценции» измерялись спектры замедленной

флуоресценции (ЗФ) и фосфоресценции. Регистрация сигнала излучения осуществлялась через 300 мкс после окончания вспышки ксеноновой лампы.

Спектральная точность регистрации люминесцентных спектров прибором Cary Eclipse равна ±1,5 нм. Воспроизводимость длины волны ± 0.1 нм, что важно для сопоставимых повторных измерений.

FLS 1000 – это высокопроизводительный фотолюминесцентный спектрометр исследовательского класса для измерений люминесценции и времён жизни люминесценции как в стационарном, так и в временном режимах**.** Прибор предназначен для регистрации спектров и кинетик люминесценции в широком диапазоне длин волн (200 – 1600 нм), благодаря детекторам спектрометра UV и Vis-PMT (фотоумножители для ультрафиолетовой и видимой области) и NIR-PMT (для ближнего инфракрасного диапазона) от Hamamatsu.

Это достигается использованием трёх основных методов регистрации:

- single Photon Counting (SPC) (метод однофотонного счёта) для спектральных измерений;
- time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC) (метод временно-коррелированного однофотонного счёта) для измерения времён жизни (пс-мкс);
- multi-Channel Scaling (MCS) (метод многоканального счёта) для более времён жизни (мкс-с).

Для измерения спектров быстрой флуоресценции использовался приборный модуль TCC2, реализующий метод временно-коррелированного однофотонного счёта. Красители возбуждали диодными лазера BDS-SMN (λ_{gen}= 375, 488, 532 и 785 нм в зависимости от исследуемого образца, τ = 120 ps).

Для измерения спектров ЗФ и фосфоресценции использовался приборный модуль CB1, реализующий метод многоканального счёта. Фотовозбуждение образцов осуществлялось Nd:YAG лазером LQ529 с OPO LP604 (SolarLS) перестраиваемой длиной волны возбуждения.

При измерениях длительной люминесценции образцы были вакуумированы с помощью криостата Optistat DN-V (Oxford Instruments). Измерения проводились с изменением давления и температуры в криостате. Охлаждение образцов осуществлялось с помощью жидкого азота, а нагревание – с помощью встроенного в криостат нагревателя.

Регистрация кинетики и квантового выхода флуоресценции

Были измерены временные характеристики затухания флуоресценции в субнаносекундном и наносекундном временных диапазонах методом время-коррелированного счета одиночных фотонов с помощью TCSPC системы (Becker&Hickl и Edinburgh Instruments). Образцы возбуждались пикосекундными полупроводниковыми лазерами (bh BDL–SMC) с частотой повторения и длительностью импульса 50 МГц, 40-90 пс. Длина волны возбуждения была равной λ_{exc}=375, 488, 532 и 785 нм в зависимости от исследуемого образца. Измерения кинетики затухания флуоресценции проводились при комнатной температуре.

Времена жизни флуоресценции определяли при обработке кинетики

затухания SPCImage (Becker&Hickl) и Fluoracle (Edinburgh Instruments).

Качество подгонки кривых оценивали по значению χ^2. Величина погрешности измеряемого времени жизни флуоресценции составляет 5%.

Измерения кинетики затухания длительного свечения образцов проводились с помощью модуля CB1 спектрометра FLS 1000, реализующий метод многоканального счёта. Фотовозбуждение образцов осуществлялось Nd:YAG лазером LQ529 с OPO LP604 (SolarLS) перестраиваемой длиной волны возбуждения. Образцы вакуумировались с помощью криостата и замораживались при регистрации кинетик ЗФ и фосфоресценции красителей.

Квантовые выходы флуоресценции (Φ_{fl}) растворов красителей в ацетонитриле оценивали абсолютным методом [194]. Для измерений использовали интегрирующую сферу AvaSphere 30-REFL и спектрометр AvaSpec-ULS2048 (Avantes, Нидерланды). В качестве источника монохроматического света для возбуждения красителей использован лазер LQ529 с параметрическим генератором света LP604 (SolarLS). Абсолютный квантовый выход оценивался в соответствии с формулой (2.5) [195]:

$$\Phi_f = \frac{PN(Em)}{PN(Abs)} = \frac{\int \frac{\lambda}{hc}\left[I_{em}^{sample}(\lambda) - I_{em}^{reference}(\lambda)\right]d\lambda}{\int \frac{\lambda}{hc}\left[I_{ex}^{reference}(\lambda) - I_{ex}^{sample}(\lambda)\right]d\lambda}, \quad (2.5)$$

где *PN(Abs)* – количество фотонов, поглощенных образцом; *PN(Em)* – количество фотонов, излучаемых образцом; λ – длина волны; h – постоянная Планка; c – скорость света; $I_{ex}^{reference}, I_{ex}^{sample}$ – интегральные интенсивности света возбуждения с эталоном сравнения и образцом, соответственно; $I_{em}^{reference}$, I_{em}^{sample} – интенсивности фотолюминесценции с эталоном сравнения и образцом.

Регистрация кинетики и квантового выхода фосфоресценции синглетного кислорода

Измерения кинетики затухания фосфоресценции синглетного кислорода, сенсибилизированного красителями, проводились с помощью модуля CB1 спектрометра FLS 1000 на длине волны регистрации 1270 нм. Фотовозбуждение образцов осуществлялось Nd:YAG лазером LQ529 с OPO LP604 (SolarLS) перестраиваемой длиной волны возбуждения.

Для расчета времени жизни синглетного кислорода кинетические кривые фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ апроксимировались в соответствии с двухэкспоненциальным уравнением [99]:

$$I(t) = I_0\left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_{decay}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rise}}\right)\right], \quad (2.6)$$

где $I(t)$ – интенсивность фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ в секунду, I_0 – предэкспоненциальный множитель, а τ_{decay} и τ_{rise} – постоянные времени фаз затухания и нарастания.

Квантовый выход образования синглетного кислорода Φ_Δ определяли относительным методом, используя следующую формулу 2.7:

$$\Phi_\Delta = \Phi_{\Delta st} \frac{I_0}{I_{0st}} \frac{(1-10^{-Dst})}{(1-10^{-D})}, \quad (2.7)$$

где $\Phi_{\Delta st}$ – квантовый выход O_2( ), сенсибилизированного эталоном, I_0 и I_{0st} – интегральная интенсивность фосфоресценции O_2( ), сенсибилизированного ФС и эталоном, D и D_{st} − оптические плотности раствора ФС и стандарта на одной длине волны возбуждения λ.

Для измерения квантового выхода синглетного кислорода относительным методом были приготовлены растворы исследуемого сенсибилизатора и эталона в одинаковом растворителе (в ацетонитриле) с одинаковой оптической плотностью ($D \approx D_{st} \leq 0.1$) при одной длине волны возбуждения ($\lambda_{воз}$ = 770 нм). Метиленовый голубой (МВ) служил стандартом ($\Phi_{\Delta st}$ = 0,5 – 0,52) [196].

Измерения кинетики затухания фосфоресценции O_2( ) ($\lambda_{рег}$ = 1270 нм) проводились при комнатной температуре в открытой кювете (1см) для доступа кислорода. Интегрированная интенсивность была получена путем численного интегрирования экспериментальных кинетик затухания фосфоресценции O_2( ) с использованием правила трапеций, реализованного в Origin [197].

2.5 Методы квантово-химических расчетов

Оптимизация молекулярной структуры, расчёты второй производной поверхности потенциальной энергии (гессиана) синглетных и триплетных электронных состояний, а также матричных элементов неадиабатического сопряжения (non-adiabatic coupling matrix elements, NACME) были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) и время-зависимой теории функционала плотности (TD-DFT) для основного и возбужденных состояний с применением функционала MN15 и базисного набора 6-31G(d,p). Указанные расчёты были выполнены с использованием *Gaussian 16* [198]. Использование функционала MN15 обусловлено тем, что он дает хорошее согласование с экспериментальными значениями для энергий S_1 и T_1 уровней.

Расчёт энергетических уровней высших электронных состояний с различной спиновой мультиплетностью, включая матричные элементы СОВ и $\left\langle \psi(\tilde{T}_n)\middle|\vec{d}\middle|\psi(\tilde{S}_m)\right\rangle$ между ними, был выполнен с использованием уровня теории XMC-QDPT2 [199] в *GAMESS-US* [200]. Использование метода XMC-QDPT2 было необходимо для получения правильного энергетического расположения S_1 и T_1 электронных состояний друг относительно друга при расчете констант скорости внутримолекулярных переходов. TD-DFT может недооценивать и переоценивать энергии высших электронных состояний с различным спином [201].

3 ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ИНТЕРКОМБИНАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ

Взаимодействие органических люминесцентных молекул с плазмонными НС благородных металлов в настоящее время является одним из активно развивающихся направлений физической химии и нанооптики [202,203]. Особый интерес в рамках данной тематики представляет исследование влияния локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) на элементарные фотофизические процессы в органических красителях [204,205], в том числе на интеркомбинационные переходы [206,207], определяющий заселение триплетных возбужденных состояний и формирование каналов замедленной флуоресценции и фосфоресценции.

Ксантеновые красители и их галогензамещённые производные являются удобной модельной системой для изучения данных эффектов благодаря хорошо изученной электронной структуре и высокой чувствительности скорости ИКК к величине СОВ [208]. Наличие атомов тяжёлых галогенов в структуре хромофора приводит к существенному усилению интеркомбинационного перехода [209], что проявляется в росте квантового выхода триплетных состояний и появлении фосфоресценции при низких температурах или в жёстких матрицах [207,210].

Согласно современным литературным данным, наличие плазмонных НЧ серебра или золота вблизи молекул органического красителя приводит к существенной модификации их фотофизических характеристик [86,87,211]. Плазмонное усиление локального электромагнитного поля, а также изменение плотности фотонных состояний вблизи металлической поверхности, могут оказывать влияние не только на радиационные константы флуоресценции [212], но и на вероятности безызлучательных процессов, включая интеркомбинационный переход и триплетную дезактивацию [206,207]. При этом характер наблюдаемых эффектов существенно зависит от расстояния между молекулой и НЧ [86,94,213], спектрального перекрытия электронных переходов красителя с плазмонным резонансом [214], а также от морфологии и оптических свойств металлической НС [215,216].

Несмотря на значительное количество работ, посвящённых плазмон-усиленной флуоресценции органических молекул, влияние плазмонных НЧ на межсистемные переходы и триплетные состояния ксантеновых красителей до настоящего времени изучено недостаточно систематически. В частности, остаются дискуссионными вопросы о роли плазмонного поля в изменении скорости ИКК, соотношении радиационных и нерадиационных каналов релаксации, а также о возможности целенаправленного управления процессами замедленной флуоресценции и фосфоресценции в гибридных органо-неорганических системах.

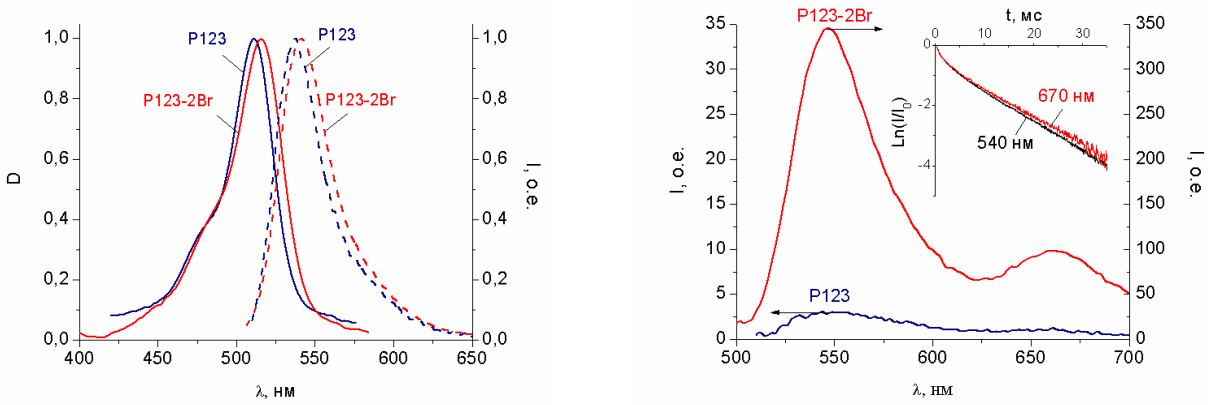
В связи с этим данная глава посвящена изучению влияния плазмонных НЧ на интеркомбинационный переход и люминесцентные свойства ксантеновых красителей в присутствии тяжелого атома. Полученные результаты позволяют углубить понимание механизмов взаимодействия в

плазмон-молекулярных системах и могут быть использованы при разработке новых функциональных люминесцентных материалов, плазмон-усиленных сенсоров и фотонных структур с управляемыми триплетными процессами.

Для изучения этого вопроса были выбраны хорошо изученные родаминовые красители: родамин 123 (P123) и 2Br-родамин 123 (P123-2Br). Полимерные пленки красителей были получены методом спинг-коутинга, который подробно описан в разделе 2.3, на кварцевых подложках и ОПС, синтезированных по методике раздела 2.2 настоящей работы.

3.1. Влияние тяжёлого атома на абсорбционные и люминесцентные свойства родаминовых красителей

Нормированные спектры поглощения и флуоресценции красителей P123 и P123-2Br, полученные для полимерных плёнок, представлены на рисунке 3.1а. Оба соединения характеризуются интенсивным поглощением в видимой области спектра в диапазоне 400–550 нм и выраженной флуоресценцией в области 500–650 нм, что типично для ксантеновых (родаминовых) красителей.



а б

Рисунок 3.1 – (а) Нормированные спектры поглощения (сплошные кривые) и флуоресценции (пунктирные кривые, $\lambda_{воз}$=490 нм), (б) спектры длительного свечения красителей P123 и P123-2Br в пленках ПВБ, T=77 K. На вкладке – кинетики ЗФ ($\lambda_{рег}$=540 нм) и фосфоресценции ($\lambda_{рег}$=670 нм) P123-2Br

Для красителя P123 максимум полосы поглощения расположен при λ_{abs}^{max} = 510 нм, тогда как максимум спектра флуоресценции наблюдается при λ_{fl}^{max} = 535 нм. Введение атомов брома в хромофорную систему приводит к батохромному сдвигу как полос поглощения, так и флуоресценции. Для P123-2Br максимум полосы поглощения смещается до λ_{abs}^{max} = 515 нм, а максимум флуоресценции – до λ_{fl}^{max} = 540 нм. Наблюдаемый сдвиг связан с увеличением поляризуемости молекулы и стабилизацией возбуждённого состояния вследствие ЭТА [32], а также с незначительным снижением энергетического зазора S_1–T_1 [217].

Форма спектров поглощения и флуоресценции для обоих красителей остаётся сходной, что свидетельствует об отсутствии существенных изменений

в характере электронных переходов и сохранении π–π* природы основного оптического перехода. Это указывает на то, что бромирование не нарушает планарность хромофорной системы, а лишь модифицирует её энергетические параметры [218,219].

Кинетика затухания флуоресценции была проанализирована методом время-разрешённой спектроскопии. Для красителя P123 время жизни флуоресценции составляет τ_{fl} = 3.48 ± 0.05 нс, что соответствует эффективному радиационному каналу дезактивации возбужденного состояния в полимерной плёнке. Для бромированного аналога P123-2Br наблюдается заметное сокращение времени жизни флуоресценции до τ_{fl} = 2.10 ± 0.05 нс (таблица 3.1). Уменьшение длительности флуоресценции при введении атомов брома обусловлено тем, что состояние S_1 распадается как в основное состояние S_0, так и в нижележащие триплетные состояния из-за большого СОВ [32], приводящего к более быстрым интеркомбинационным переходам и более высокой концентрации молекул в триплетном состоянии, что проявляется в более интенсивной замедленной флуоресценции (ЗФ) и фосфоресценции (ph) (рис. 3.1 б).

Таблица 3.1 – Спектрально-люминесцентные параметры P123 и P123-2Br в пленках ПВБ

	λ_{abs}^{max}, нм	λ_{fl}^{max}, нм	τ_{fl}, нс	φ_{fl}	$\tau_{ЗФ}$, мс	$\tau_{Фос}$, мс
P123	510	535	3,48±0,05	0,84	9,8±0,3	13,6±0,3
P123-2Br	515	540	2,10±0,05	0,40	6,3±0,3	7,5±0,3

В спектре длительного свечения пленок красителя проявляются две полосы свечения (рис. 3.1 б). Первая полоса по положению максимума полностью совпадает со спектром быстрой флуоресценции, что позволяет отнести её к ЗФ. Вторая полоса длительного свечения представляет собой широкое низкоэнергетическое излучение с максимумом в области около 680 нм и соответствует фосфоресценции исследуемых красителей, возникающей при радиационном переходе $T_1 \rightarrow S_0$. Кинетика затухания как ЗФ, так и фосфоресценции для обоих красителей описывается моноэкспоненциальным законом. При этом время жизни ЗФ ($\tau_{ЗФ}$) ниже, чем фосфоресценции (τ_{ph}) (таблица 3.1).

Сравнительный анализ интенсивностей компонент длительного свечения показывает, что для P123-2Br вклад фосфоресценции существенно выше, чем для P123. Так, отношение интенсивностей ЗФ к фосфоресценции составляет 3.6 для P123 и уменьшается до 2.6 для P123-2Br, что свидетельствует об усилении триплетных процессов при введении атомов брома. Более того, интенсивность длительного свечения P123-2Br почти на порядок превышает аналогичный сигнал для P123, что указывает на значительное увеличение заселённости триплетного состояния в бромзамещённом красителе.

Длительность всех видов свечения Br-замещенного красителя меньше, чем у его незамещенного аналога (таблица 3.1). Такое поведение является

характерным проявлением ЭТА [32]. Введение атомов брома усиливает СОВ, что приводит к росту вероятности ИКК из состояния S_1 в T_1, ускоряя распад синглетного возбуждённого состояния и увеличивая заселённость триплетного уровня. В результате возрастает вклад фосфоресценции и общей интенсивности длительного свечения, тогда как усиление радиационных и безызлучательных процессов в триплетном состоянии приводит к уменьшению времени жизни фосфоресценции. Совокупность спектральных и кинетических данных свидетельствует о перераспределении каналов дезактивации возбужденных состояний в пользу триплетных процессов вследствие проявления ЭТА [32].

Триплетная природа длительного свечения была подтверждена результатами температурных исследований, а также анализом влияния молекулярного кислорода. Установлено, что при напуске воздуха в откаченный объём криостата наблюдается эффективное тушение обеих полос длительного свечения. Интенсивность фосфоресценции обоих красителей возрастает при понижении температуры плёнок до 77 К и, напротив, уменьшается при её повышении до 360 К. В то же время интенсивность замедленной флуоресценции демонстрирует противоположную температурную зависимость (рис. 3.2).

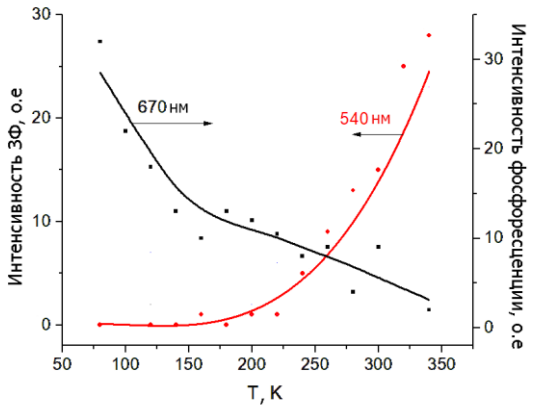


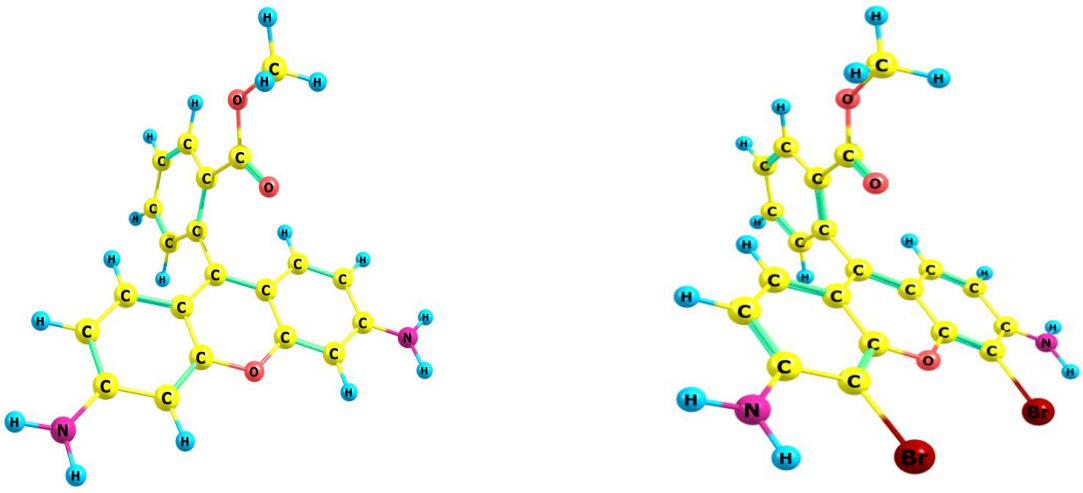
Рисунок 3.2 – Температурная зависимость ЗФ и фосфоресценции P123-2Br в полимерной пленке

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при фотовозбуждении родаминовых пленок в результате синглет-триплетной интерконверсии происходит образование триплетов, которые распадаются в результате прямого излучательного перехода – фосфоресценции ($h\upsilon_{ph}$) и обратной интерконверсии из триплетного в возбужденное синглетное S_1-состояние с последующим испусканием свечения ($h\upsilon_{ЗФ}$). Поскольку эффективность фосфоресценции прямо пропорциональна концентрации молекул в триплетном состоянии, то её время жизни должно совпадать с временем жизни ЗФ. В рассматриваемом случае данное соотношение соблюдается слабо. Это может свидетельствовать о незначительном вкладе в общий сигнал ЗФ свечения, связанного с дезактивацией триплет-возбужденных молекул красителей посредством триплет-триплетной аннигиляции. Этот

процесс вполне вероятен, если принять во внимание достаточно высокую концентрацию родамина в полимерной пленке.

Для интерпретации экспериментальных результатов и выяснения роли тяжёлого атома в фотофизических процессах родаминовых красителей были выполнены квантово-химические расчёты электронной структуры молекул в коллаборации с Валиевым Р.Р., научным сотрудником университета Хельсинки, Финляндия. Расчёты позволили оценить влияние галоген-замещения на энергетическое расположение синглетных и триплетных возбужденных состояний, а также на параметры СОВ, которое определяет эффективность интеркомбинационного перехода. Полученные теоретические данные находятся в качественном согласии с экспериментальными.

Методы оптимизации молекулярной структуры (рис. 3.3), расчёты второй производной поверхности потенциальной энергии (гессиана) синглетных и триплетных электронных состояний, а также матричных элементов неадиабатического сопряжения (non-adiabatic coupling matrix elements, NACME), а также расчётов энергетических уровней высших электронных состояний с различной спиновой мультиплетностью, включая матричные элементы СОВ и $\left\langle \psi(\tilde{T}_n)\middle|\vec{d}\middle|\psi(\tilde{S}_m)\right\rangle$ между ними были описаны в разделе 2.5.



а б

Рисунок 3.3 – Оптимизированные молекулярные структуры (а) P123 и (б) P123-2Br

Электронные переходы первого порядка

Константы скоростей электронных переходов ИКК (k_{ISC}), ВК (k_{IC}) и радиационного распада флуоресценции (k_r) были рассчитаны в рамках теоретической модели, разработанной Валиевым и др [201]. Более детальное описание модели можно найти в работах [26,35,37,201]. Ниже привены ключевые формулы.

Константа скорости k_r рассчитывается по уравнению Стриклера-Берга [220]:

$$k_r = \frac{1}{1.5} \cdot f \cdot E^2(S_1 \to S_0), \tag{3.1}$$

где f – сила осциллятора и $E(S_1 \to S_0)$ – энергия деактивации молекулы из состояния S_1 в S_0.

Константа скорости внутренней конверсии k_{IC} была рассчитана с использованием алгоритма, описанного в работе [221]:

$$k_{IC} = \frac{4}{\Gamma_f} \times \times \sum_{n_1, n_2, .., n_{3N-6}}^{E_{if} = n_1\omega_1 + n_2\omega_2 + .. n_{3N-6}\omega_{3N-6}} \left(\begin{array}{l} D \prod_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!}\right)^{1/2} \\ + \left[\sum_{j=1}^{3N-6} d_j \cdot t_j \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!}\right)^{1/2} \right] \\ + \sum_j \sum_{j'} t_j b_{j'} W_{jj'} \cdot \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j \\ k \neq j'}}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!}\right)^{1/2} \end{array} \right)^2, \tag{3.2}$$

где суммирование учитывает условие сохранения энергии и

$$W_{jj'} = -\sum_{\nu} \sum_{q} \sum_{\nu'} \sum_{q'} < \frac{\varphi_i(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R}) \partial^2 \varphi_f(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R})}{\partial R_{\nu q} R_{\nu' q'}} >|_{\vec{R} = \vec{R}_0} \times M_\nu^{-1/2} M_{\nu'}^{-1/2} L_{\nu q j} L_{\nu' q' j'}, \tag{3.3}$$

$$D = -\sum_{\nu} \sum_{q} (2M_\nu)^{-1} < \varphi_i(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R}) | \frac{\partial^2}{\partial R_{\nu q}^2} | \varphi_f(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R}) >|_{\vec{R} = \vec{R}_0}, \tag{3.4}$$

$$d_j = -\sum_{\nu} \sum_{q} M_\nu^{-1/2} L_{\nu q j} < \varphi_i(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R}) \frac{\partial \varphi_f(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R})}{\partial R_{\nu q}} >|_{\vec{R} = \vec{R}_0}, \tag{3.5}$$

$$y_j = \frac{1}{2} (\omega_j) \cdot | Q^f{}_{0_j} - Q^i{}_{0_j} |^2, \tag{3.6}$$

$$W_j = \left[\sum_{\nu} \sum_{q} \left(\frac{\partial (H_{SO}^{if})}{\partial R_{\nu q}} |_{\vec{R} = \vec{R}_0} M_\nu^{-1/2} L_{\nu q j} \right) \right], \tag{3.7}$$

где $< \varphi_i(\vec{r}, s, \vec{R}) \frac{\partial \varphi_f(\vec{r}, s, \vec{R})}{\partial R_{\nu q}} >|_{\vec{R} = \vec{R}_0}$ и $< \frac{\varphi_i(\vec{r}, s, \vec{R}) \partial^2 \varphi_f(\vec{r}, s, \vec{R})}{\partial R_{\nu q} R_{\nu' q'}} >|_{\vec{R} = \vec{R}_0}$ – матричные элементы неадиабатического сопряжения (NACME) первого и второго порядка соответственно; M_ν – масса *ν-го* атома, и $L_{\nu q j}$ являются коэффициентами линейной зависимости между декартовой (R) и нормальными координатами (Q): $R_{\nu q} - R_{0 \nu q} = M_\nu^{-1/2} L_{\nu q j} Q_j$; y_j – the Фактор Хуанга-Риса j:- ой промотивной моды; E_{if} – энергетический разрыв между начальным и конечным состояниями, и n_j и ω_j – число возбуждения и энергия j-й моды соответственно; b_j и t_j – матричные

элементы Q_j и d/dQ_j между ядерными функциями начального и конечного электронных состояний, которые рассчитываются путем рассмотрения ангармонических эффектов с использованием потенциала Морзе [35,221]

Константа скорости ИКК k_{ISC} рассчитана:

$$k_{ISC} = \frac{4}{\Gamma_f} \sum_{n}^{E_{if}=(\vec{n},\vec{\omega})} \left(H_{SO}^{if}\Big|_{\vec{R}=\vec{R}_0} \left[\prod_{k=1}^{3N-6} \sqrt{\frac{\exp(-y_k) y_k^{n_k}}{n_k!}} \right] + \sum_{j=1}^{3N-6} t_j W_j \left[\prod_{\substack{k=1 \\ k\neq j}}^{3N-6} \sqrt{\frac{\exp(-y_k) y_k^{n_k}}{n_k!}} \right]^2 \right), \quad (3.8)$$

где $W_j = \sum_{v,q} \frac{\partial H_{SO}^{if}}{\partial R_{vq}}\Big|_{\vec{R}=\vec{R}_0} M_v^{-1/2} L_{vqj}$, $4/\Gamma_f$ – фактор равный 1.6×10^9 с$^{-1}$/см^2 и H_{SO}^{if} – элементы матрицы оператора СОВ между электронными состояниями i и f.

Квантовый выход флуоресценции (φ_{fl}) молекулы можно записать как [201,222]·

$$\varphi_{fl} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}, \quad (3.9)$$

где константа скорости безызлучательного перехода (k_{nr}) представляет собой сумму констант скорости перехода ИКК из самого нижнего возбужденного синглетного состояния (S_1) в триплетные состояния (T_n) с меньшей энергией $\left(\sum k_{ISC}(S_1 \to T_n)\right)$ и константой скорости внутренней конверсии (IC) из S_1 в основное синглетное состояние (S_0) ($k_{IC}(S_1 \to S_0)$)[29,222]. Константы скоростей $\sum k_{ISC}(S_1 \to T_n)$, $k_{IC}(S_1 \to S_0)$, и $k_r(S_1 \to S_0)$ рассчитывались, как описано в [35,37,201].

Скорость обратной ИКК из T_1 в S_1 рассчитывается по формуле (3.10) [223]:

$$k_{RISC}(T_1 \to S_1) = k_{ISC}(S_1 \to T_1) \cdot \frac{\exp(-E_{S_1T_1}/kT)}{3} \quad (3.10)$$

То же выражение применяется для обратной IC из T_1 в T_2:

$$k_{RIC}(T_1 \to T_2) = k_{IC}(T_2 \to T_1) \cdot \frac{\exp(-E_{T_2T_1}/kT)}{3}, \quad (3.11)$$

где T – это температура и k – это константа Больцмана.

Электронные переходы второго порядка

В рамках теории возмущений с учётом СОВ могут быть получены спин-смешанные волновые функции синглетного основного S_0 и триплетного возбуждённого T_1 электронных состояний [32]:

$$\psi(\tilde{T}_1) = \psi(T_1) + \sum a_p \psi(S_p), \quad (3.12)$$

$$\psi(\tilde{S}_0) = \psi(S_0) + \sum b_m \psi(T_m), \quad (3.13)$$

где $a_p = \frac{\langle \psi(T_1) | \hat{H}_{SO} | \psi(S_p) \rangle}{E(T_1) - E(S_p)}$, $b_m = \frac{\langle \psi(S_0 | \hat{H}_{SO} | \psi(T_m) \rangle}{E(S_0) - E(T_m)}$.

Тогда константа скорости фосфоресценции будет равна:

$$k_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0) = \sum_p k_r(S_p \to S_0) |a_p|^2 \left(\frac{E(T_1)}{E(S_p)} \right)^3 + \sum_m |b_m|^2 k_r^m(T_m \to T_1) \left(\frac{E(T_1)}{E(T_1) - E(T_m)} \right)^3 . \quad (3.14).$$

Как видно из выражения (3.14) триплетные вклады будут уменьшать константу, а синглетные вклады, наоборот, увеличивать.

Аналогичное выражение можно получить и для IC между спин-смешанным T_1 и S_0 состояниями. Для этого необходимо расписать МЭ NACME:

$$\langle \psi(\tilde{T}_1) | \hat{\Lambda} | \psi(\tilde{S}_0) \rangle = \sum_m b_m \langle \psi(T_1) | \hat{\Lambda} | \psi(T_m) \rangle + \sum_p a_p \langle \psi(S_p) | \hat{\Lambda} | \psi(S_0) \rangle . \quad (3.15).$$

Для вычисления $\langle \psi(\tilde{T}_1) | \hat{\Lambda} | \psi(\tilde{S}_0) \rangle$ необходимо знать матричные элементы $\langle \psi(T_1) | \hat{\Lambda} | \psi(T_m) \rangle$ и $\langle \psi(S_p) | \hat{\Lambda} | \psi(S_0) \rangle$, расчет которых провести достаточно сложно и требуется опредения L_{vqj}-матриц для каждого электронного состояния. Также нетривиальной является и запись $\breve{k}_{IC}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$ через $E(T_1) - E(S_0)$, вибронные факторы [35]. Однако, можно использовать приближение X-H связей (X=C, N и O), где принимается, что основными промотирующими модами в процессе ВК являются X-H связи, а вклад акцептирующих мод можно получить с использованием возбуждений двух мод на 1400 см$^{-1}$ и 400 см$^{-1}$ [35,224]. Это приближение основано на экспериментальном факте, что дейтирование X-H уменьшает вероятность IC [225,226]. Это позволяет избегать вычисления $\langle \psi(T_1) | \hat{\Lambda} | \psi(T_m) \rangle$ и $\langle \psi(S_p) | \hat{\Lambda} | \psi(S_0) \rangle$ явно, так как они аппроксимируются в рамках данного приближения вкладами только X-H связей. Поэтому с использованием данного приближения $\breve{k}_{IC}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$ можно записать в виде:

$$\breve{k}_{IC}(\tilde{\mathrm{T}}_1 \to \tilde{\mathrm{S}}_0) = \frac{\left\langle \psi(\tilde{\mathrm{T}}_1)\middle|\hat{\Lambda}\middle|\psi(\tilde{\mathrm{S}}_0)\right\rangle^2}{E^2_{T_1S_0}} \cdot Q_{T_1S_0} = \frac{1.6\cdot 10^9 \cdot N_{XH} \cdot 6.25\cdot 10^6 \cdot e^{-E_{T_1S_0}/2.17}}{E^2_{T_1S_0}} \times \left\langle \psi(\tilde{\mathrm{T}}_1)\middle|\hat{\Lambda}\middle|\psi(\tilde{\mathrm{S}}_0)\right\rangle^2 \quad (3.16).$$

.

При этом $\left\langle \psi(T_1)\middle|\hat{\Lambda}\middle|\psi(T_m)\right\rangle$ и $\left\langle \psi(S_p)\middle|\hat{\Lambda}\middle|\psi(S_0)\right\rangle$ вычисляются как [35]

$$\left\langle \psi_p\middle|\hat{\Lambda}\middle|\psi_q\right\rangle^2 = \left[\sum_{\alpha=1}^{N_{XH}} P_\alpha^2\right] \cdot \frac{N_{XH}\cdot 6.25\cdot 10^6 \cdot e^{-E_{pq}/2.17}}{E^2_{pq}} \quad , \qquad (3.17)$$

где $P_\alpha^2 = 0.01\left|\sum_{iabkk'} A_{ia}^p A_{ib}^q c_a^k c_b^{k'} + \sum_{ijakk'} A_{ia}^p A_{ja}^q c_i^k c_j^{k'}\right|_\alpha^2$ – электронный фактор для каждого α-го X-H связи.

Здесь c_i^k, $c_j^{k'}$, c_a^k, $c_b^{k'}$, - это коэффициенты молекулярных орбиталей (МО) и A_{ia}^p, A_{jb}^q – коэффициенты конфигурационного взаимодействия. *a*, *b* индексы обозначают виртуальные МО и *i*, *j* являются индексами занятых МО. N_{XH} – это число X-H связей.

В работах Valiev et al показано, что в молекулах с энергетически низким расположением T_1 (ниже 12000 см$^{-1}$) процесс $k_{IC}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$ полностью определяет полное время жизни T_1 [201,227]**.** Поэтому он также учитывается.

Таким образом, если пренебречь межмолекулярными процессами, полное время жизни T_1 определяют следующие процессы: $\breve{k}_{\mathrm{IC}}(\tilde{\mathrm{T}}_1 \to \tilde{\mathrm{S}}_0)$, $k_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$, $k_{RISC}(T_1 \to S_n)$ и $k_{RIC}(T_1 \to T_n)$. Поэтому квантовый выход фосфоресценции можно записать как

$$\varphi_{phos} = \frac{k_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)}{k_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0) + k_{IC}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0) + k_{RISC}(T_1 \to S_n) + k_{RIC}(T_1 \to T_n)} . \qquad (3.18)$$

Рассчитанные значения энергии S_1 и T_1 состояний красителей, хорошо коррелируют с экспериментальными результатами (таблица 3.2). Для обоих красителей расхождение рассчитанных и экспериментальных энергий S_1 состояния не превышает 0,1 эВ, а T_1-состояния – 0,2 эВ.

Для молекул P123 и её бромированного производного P123-2Br в энергетическом интервале ниже первого возбужденного синглетного состояния S_1 располагается только одно триплетное состояние – T_1. Энергетический зазор между состояниями S_1 и T_1 ($\Delta E(S_1\text{-}T_1)$) составляет приблизительно 2661 и 1855 см$^{-1}$ для P123 и P123-2Br, соответственно.

Схематическое представление ключевых фотофизических процессов в молекулах P123 и P123-2Br, включающее соответствующие константы скоростей и задействованные энергетические уровни, приведено на рисунке 3.4.

Уменьшение $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ в P123-2Br, в сочетании с усилением СОВ, приводит к резкому возрастанию скорости ИКК $k_{ISC}(S_1 \to T_1)$: для P123-2Br данная величина превышает соответствующее значение для P123 примерно на

два порядка. Наблюдаемое увеличение $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ обусловлено, в первую очередь, ростом матричного элемента СОВ $\langle S_1|H_{SO}|T_1\rangle$, который для P123-2Br оказывается почти в два раза больше по сравнению с немодифицированным красителем (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Рассчитанные и экспериментальные значения (в скобках) энергии возбужденных состояний S_1 и T_1, операторы СОВ $\langle S_1|H_{so}|T_1\rangle$ и $\langle T_1|H_{SO}|S_0\rangle$, константы фотофизических процессов и квантовые выходы флуоресценции ($\varphi_{fl}(S_1 \rightarrow S_0)$) и фосфоресценции ($\varphi_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$) молекул

	P123	P123-2Br
S_1, eV	2,37 (2,32)	2,20 (2,30)
T_1, eV	2,04 (1,86)	1,97 (1,85)
$\langle S_1\|H_{SO}\|T_1\rangle$, cm^{-1}	0,26	0,55
$\langle T_1\|H_{SO}\|S_0\rangle$, cm^{-1}	0,33	1,09
$k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$, s^{-1}	$5 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$
$k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$, s^{-1}	$2 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$
$k_r(S_1 \rightarrow S_0)$, s^{-1}	$2 \cdot 10^8$ ($2{,}4 \cdot 10^8$)	$1 \cdot 10^8$ ($1{,}9 \cdot 10^8$)
$\varphi_{fl}(S_1 \rightarrow S_0)$, s^{-1}	0,90 (0,84)	0,55 (0,40)
$k_{IC}(T_1 \rightarrow S_0)$, s^{-1}	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$
$k_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$, s^{-1}	1,2	1,5
$k_{RISC}(T_1 \rightarrow S_1)$, s^{-1}	5	$5 \cdot 10^2$
$\tilde{k}_{IC}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$, s^{-1}	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$
$k_{RIC}(T_1 \rightarrow T_2)$, s^{-1}	$1 \cdot 10^{-9}$	90
$\varphi_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$	0,23	0,002

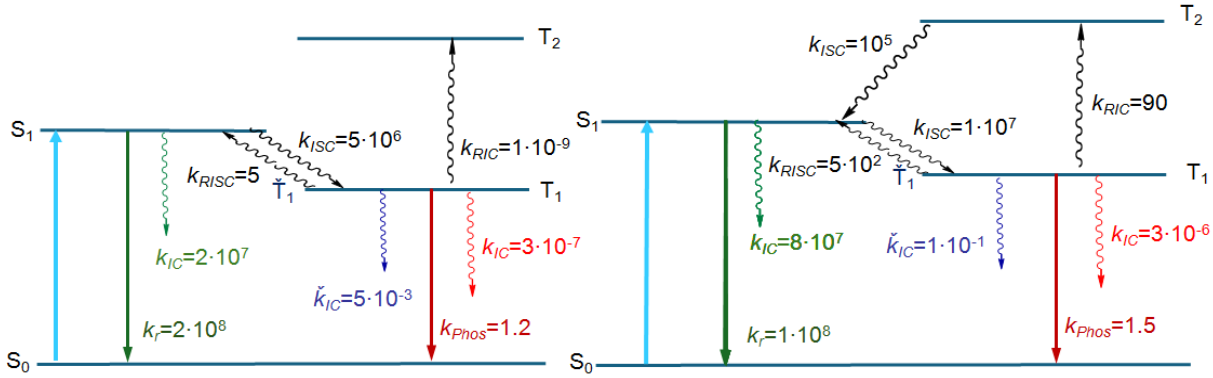


Рисунок 3.4 – Диаграмма Яблонского для молекул (а) P123 и (б) P123-2Br

ЭТА брома проявляется ещё более существенно в матричном элементе $\langle T_1|H_{SO}|S_0\rangle$, величина которого для P123-2Br примерно в три раза превышает соответствующее значение для P123, что свидетельствует о значительном

усилении спин-орбитального смешивания электронных состояний при введении тяжёлого заместителя.

Несмотря на возрастание матричных элементов СОВ, $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ для обеих молекул остаётся пренебрежимо малой. Это связано с наличием большого энергетического разрыва между состояниями T_1 и S_0, который существенно ограничивает вероятность такого перехода. Вследствие этого переход $T_1 \rightarrow S_0$ не вносит заметного вклада в суммарную скорость дезактивации триплетного состояния и, соответственно, не определяет полное время жизни T_1 для рассматриваемых красителей.

Константа скорости фосфоресценции $k_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$, оценённая с использованием выражения (3.14), равна 1.2 и 1.5 c^{-1} для P123 и P123-2Br, соответственно (таблица 3.2). Это соответствует временам фосфоресцентного распада $\tau_{phos} \approx 833$ и 666 мс, соответственно. Полученные значения находятся в диапазоне, характерном для органических молекул, для которых времена жизни триплетных состояний, как правило, измеряются в миллисекундной области.

Вместе с тем, сопоставление рассчитанных времен фосфоресценции с экспериментальными значениями показывает, что радиационный канал $T_1 \rightarrow S_0$ не может полностью определять суммарное время жизни состояния T_1. Следовательно, в дезактивации триплетного состояния, наряду с фосфоресценцией, существенную роль играют иные процессы.

Также были выполнены расчёты констант скоростей обратной ИКК $k_{RISC}(T_1 \rightarrow S_1)$ при комнатной температуре. Полученные значения равны 5 c^{-1} для P123 и $5 \cdot 10^2$ c^{-1} для P123-2Br. При температуре 77 К вклад обратной ИКК в дезактивацию состояния T_1 становится ещё менее значимым, поскольку термически активируемый характер процесса $T_1 \rightarrow S_1$ приводит к резкому снижению соответствующей скорости при понижении температуры. Данные величины не могут определять полное время жизни триплетного состояния T_1 в силу их малых значений.

Как известно, что при $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ между состояниями S_1 и T_1, меньшем 3000 $см^{-1}$ в органических флуорофорах может проявляться ТАЗФ, обусловленная обратной ИКК из T_1 в S_1 [194]. В рассматриваемых системах данное условие выполняется, что согласуется с наблюдаемым в эксперименте проявлением ТАЗФ.

Расчет также показал, что T_2 уровень для обоих красителей лежит выше S_1 состояния. При этом для P123-2Br возможна обратная ВК между $T_1 \rightarrow T_2$ состояниями с $k_{RIC}(T_1 \rightarrow T_2) \sim 90$ s^{-1}. Этот процесс также будет способствовать дополнительной дезактивации молекул красителя, находящихся в T_1-состоянии.

Рассчитанные квантовые выходы флуоресценции ($\varphi_{fl}(S_1 \rightarrow S_0)$) обеих молекул хорошо согласуются с экспериментально измеренными. Также по формуле (3.19) из отношения экспериментальных данных квантового выхода (φ_{fl}) и времени жизни флуоресценции (τ_{fl}) родаминовых красителей, рассчитаны значения константы скорости радиационного распада ($k_r(S_1 \rightarrow S_0)$) возбужденного синглетного состояния, которые совпадают с теоретически рассчитанными (таблица 3.2) [194].

$$k_r = \varphi_{fl}/\tau_{fl} \quad (3.19)$$

Основным каналом дезактивации триплетного возбуждённого состояния T_1 для рассматриваемых молекул является процесс обратной ИКК $k_{RISC}(T_1 \rightarrow S_1)$. При комнатной температуре эффективность данного процесса чрезвычайно чувствительна к величине энергетической щели $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$, поскольку его скорость определяется больцмановским фактором (формула 3.10). Рассчитанные значения $k_{RISC}(T_1 \rightarrow S_1)$ существенно различаются для исследуемых красителей и равны 5×10^2 c^{-1} для P123-2Br и 5 c^{-1} для Rh123 (таблица 3.2). Это приводит к значительно меньшему значению $\varphi_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$ для P123-2Br, чем для P123. К сожалению, экспериментальные значения $\varphi_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$ нам неизвестны. Однако, можно провести сравнение расчетного полного времени жизни T_1 $(\tau_{calc}(T_1))$ с экспериментальными значениями. Расчетное время $\tau_{calc}(T_1)$=1 мс and $\tau_{calc}(T_1)$= 192 мс для P123-2Br and P123, при этом измеренные значения составляют 7,5 мс и 13,5 мс соответственно. Таким образом, $\tau_{calc}(T_1)$ занижено в 7.5 раз для P123-2Br, в то время как оно завышено в 14 раз для P123. Занижение $\tau_{calc}(T_1)$ для P123-2Br можно объяснить тем, что основной процесс распада T_1 $k_{RISC}(T_1 \rightarrow S_1)$ имеет завышение, как правило завышается из-за сильной зависимости от $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$. Обычно ошибка вычисление энергий $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ не превышает 0.1 эВ [219], однако вариация в рамках этой ошибки $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$=1800±800 $см^{-1}$ изменяет $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ меньше, чем на порядок. В то же время эта погрешность приводит к значительной вариации в $k_{RISC}(T_1 \rightarrow S_1)$=$10^2..10^4$ c^{-1} более чем на два порядка для P123-2Br. Аналогичная ситуация и для P123, где $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$=2661±800 $см^{-1}$ приводит к $k_{RISC}(T_1 \rightarrow S_1)$ = $10^{-1}..10^2$ c^{-1}. Похожая ситуация должна быть и с $k_{RIC}(T_1 \rightarrow T_2)$. Таким образом, можно отметить, что расчет полной константы скорости распада T_1 состояния может приводить к ошибке в пределах двух-трех порядков в силу того, что ее составляющие (отдельные каналы) сильно зависят от Больцмановского фактора, который, в свою очередь, зависит от $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$.

3.2 Математическая модель молекулярных процессов вблизи поверхности наночастиц

При размещении молекулы непосредственно в поле плазмонной НЧ фотофизические свойства молекулы меняются, так как меняются величины констант скоростей электронных переходов, а также появляются дополнительные межмолекулярные каналы деактивации возбужденной электронной энергии.

Изменения значений k_r можно описать в рамках приближения диполь-дипольного взаимодействия между молекулой и НЧ с помощью функции Грина [228-230].

В работе [231] выявлено, что может происходить изменение $k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$. Такие изменения можно описать в рамках теории возмущений второго порядка,

где в качестве операторов возмущения может выступать NACME и $\vec{p}$ или только $\vec{p}$ [231,232]. $\vec{p}$ – это электрический дипольный момент перехода. В обоих случаях показано, что значительные изменения в ВК (более чем на порядок) могут происходить только при очень интенсивных электрических полях 10^9-10^{11} В/м.

В свою очередь, изменение в $k_{ISC}(S_1 \to T_1)$ может произойти только при крайне близком расположении молекулы к поверхности НЧ. В этом случае увеличение $k_{ISC}(S_1 \to T_1)$ происходит за счет изменения СОВ в силу ЭТА НЧ [233,234]. Однако в таком случае, процессы переноса возбужденной электронной энергии с молекулы на НЧ значительно доминируют и изменения в $k_{ISC}(S_1 \to T_1)$ уже не так важны. В этой связи ими можно пренебречь в данных задачах.

Рассмотрим формализм диадической функции Грина. Согласно этой теории, исходное электрическое поле напряженностью $\vec{E}_0(\omega)$ индуцирует дипольный момент ($\vec{P}(\omega)$) НЧ вследствие поляризации ее электронной плотности. Индуцированный дипольный момент можно выразить как произведение тензора поляризуемости ($\vec{\vec{\alpha}}(\omega)$) НЧ и напряженности электрического поля: $\vec{P}(\omega) = \vec{\vec{\alpha}}(\omega) \cdot \vec{E}_0(\omega)$. Используя теорию Зоммерфельда-Друде [235,236], можно получить выражение для частотно-зависимой поляризуемости $\vec{\vec{\alpha}}(\omega)$ сферических НЧ с радиусом R_{NP} [228,237,238]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} {R_{NP}}^3, \tag{3.20}$$

где $\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}$.ω – свободная угловая частота (в Гц); γ – скорость затухания (или столкновения электронов) (в $с^{-1}$); и $\omega_{pl} = 4\pi n_0 e^2 / m^*$ – плазменная частота газа свободных электронов; e – заряд электрона, n_0 – концентрация свободных электронов в единице ($м^{-3}$); m* – эффективная масса электрона; ε_m – диэлектрическая проницаемость среды, окружающей НЧ. Для молекулы вблизи НЧ полная напряженность электрического поля равна

$$\vec{E}\ (\omega) = \vec{E}_0(\omega) + \vec{\vec{G}}(\vec{r}) \cdot \vec{\vec{\alpha}}(\omega) \cdot \vec{E}_0(\omega). \tag{3.21}$$

$\vec{\vec{G}}(\vec{r})$ – диадическая функция Грина, которую в электрическом диполь-дипольном приближении можно выразить:

$$\vec{\vec{G}}(\vec{r}) = -\frac{1}{r^3}(\vec{\vec{I}} - 3\frac{\vec{r} \times \vec{r}}{r^2}), \tag{3.22}$$

где $\vec{\vec{I}}$ – единичный диадический тензор.

Когда известно полное электрическое поле (E), выражение для $k'(\vec{r})$ можно записать в следующем виде [230,239]:

$$k'_r = \frac{4\omega^3}{3c^3\hbar}\left|\vec{p}\cdot\vec{E}\right|^2 = \left[\, p^2 + p\left|\alpha(\omega)\mathbf{G}(\mathbf{r})\right|^2 p + 2\,\mathrm{Re}\, p\left(\alpha(\omega)\mathbf{G}(\mathbf{r})\right)p \right]. \quad (3.23)$$

Таким образом, $k'(\vec{r})$ состоит из трёх слагаемых, первое из которых является k_r в присутствии НЧ, второй член зависит от $1/d^6$ и третий перекрестный член может быть положительным или отрицательным и зависит от $1/d^3$, где d — это расстояние между молекулой и НЧ.

Изменение k_r на $k'(\vec{r})$ приводит к изменению в (3.14), что введет к тому, что $k'_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$ также будет зависеть от расстояния (d) до НЧ.

При близком расположении молекулы к НЧ ($d << R_{NP}$) будут происходить и процессы переноса энергии. В работе [239] было показано, что константу скорости $k_{transfer}$ от молекулы в S_1 состояния с p – дипольным моментом перехода ($\langle\psi(S_1)|\vec{p}|\psi(S_0)\rangle$) к НЧ можно записать следующим образом:

$$k_{transfer} = \frac{\vec{p}^{\,2}}{\hbar c^3 2\cdot(d)^3}\cdot \mathrm{Im}\left(\frac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)+1}\right). \quad (3.24)$$

На больших расстояниях, $k_{transfer}$ можно записать так [64,228-230]:

$$k_{transfer} = \frac{1}{2\hbar}\cdot \mathrm{Im}(\,\vec{p}\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\overleftrightarrow{\alpha}(\omega)\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\,\vec{p}\,). \quad (3.25)$$

Следует отметить, что, $k_{transfer}$ зависит от $1/r^6$ как и в случае резонансного механизма Фёрстера. Что касается $k'(\vec{r})$, два члена с зависимостью $1/d^3$ and $1/d^6$ также появляются в выражении $k_{transfer}$. Мы можем объединить оба члена в один $k_{transfer}(S_1)$.

$k_{transfer}(S_1)$ с двумя (3.24) и (3.25) легко преобразуется в $k_{transfer}(T_1)$, где p можно заменить на $\vec{d} = \langle\psi(\tilde{T}_1)|\vec{d}|\psi(\tilde{S}_0)\rangle$ в (3.24) и (3.25). Это позволяет рассматривать и перенос энергии с T_1 на НЧ.

Таким образом, измененный квантовый выход фосфоресценции можно записать как:

$$\varphi'_{phos} = \frac{k'_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)}{k'_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0) + k_{IC}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0) + k_{RISC}(T_1 \to S_n) + k_{RIC}(T_1 \to T_n) + k_{transfer}(T_1)} \quad (3.26)$$

Следует отметить, что $k_{IC}(S_1 \to S_0)$ выше может увеличиваться и за счет внешнего электрического поля [231,232]. Это приводит к изменениям в $\tilde{k}_{IC}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$.

Этот эффект оценили как для P123-2Br, так и для P123. В эксперименте образцы возбуждали лазером мощностью 0,004 Вт с площадью пятна 0,0785 см^2, что дает 10^7 В/м. Оценить влияние эффекта плазмонного усиления на внешнее электрическое поле можно с помощью уравнения (3.21). Суммарное внешнее поле может составлять $8 \cdot 10^7$ В/м при расстоянии 2–9 нм между молекулой и НЧ. Однако это электрическое поле еще достаточно слабое, чтобы сильно возрастать, по крайней мере, для рассматриваемых молекул. Расчет наведенного эффекта показывает, что эта величина может измениться более чем на порядок только при $5 \cdot 10^8$ В/м и 10^{10} В/м для P123-2Br и P123 соответственно. Для расчета индуцированных изменений $k_{IC}(S_1 \to S_0)$ использовали метод, основанный на приближении X-H, где NACME+ $\vec{p}$ или только $\vec{p}$, рассматривается как оператор возмущения во втором порядке теории возмущений [231]. Таким образом, мы можем пренебречь изменениями в $k_{IC}(S_1 \to S_0)$ и, наконец, в $k_{IC}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$.

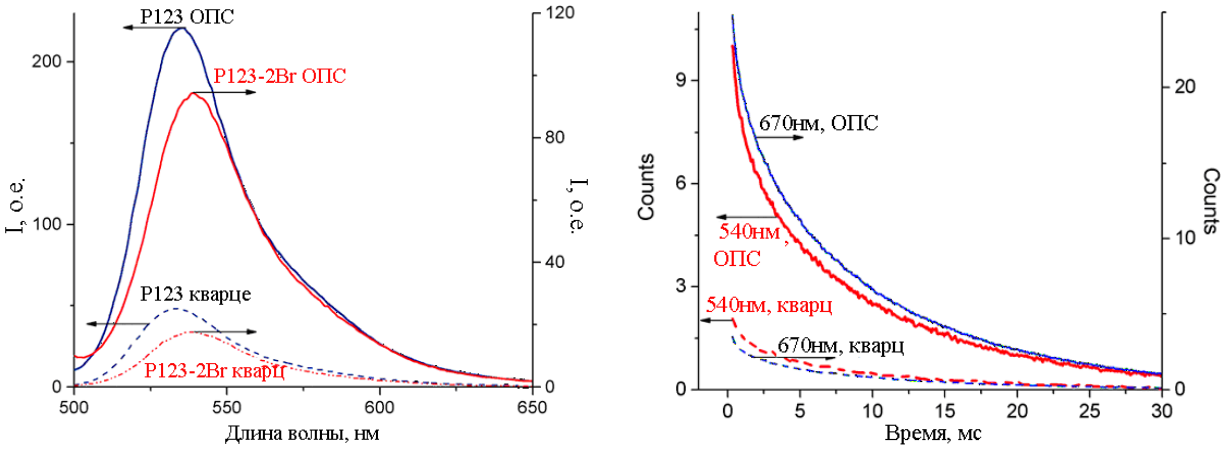
Для проведения расчета в рамках данной теоретической модели необходимо задать параметры сферической НЧ: R_{NP}, ε_m, γ, n_0. Их можно взять из экспериментального измерения. Мы установили для сферических НЧ серебра R_{NP} = 47,3 нм, ε_m = 3,5, γ = $2{,}5 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$, n_0 = $5{,}78 \cdot 10^{13}$ м$^{-3}$. Однако молекулярные параметры необходимо рассчитать. Для этого мы использовали квантово-химические методы, описанные выше.

3.3 Влияние плазмонных наночастиц серебра на абсорбционные и люминесцентные свойства родаминов

Проведённые спектроскопические исследования показали, что в присутствии плазмонных НЧ не наблюдается изменений формы спектров поглощения и флуоресценции, а также смещения максимумов соответствующих полос. Существенных изменений величины оптической плотности зарегистрировано не было. Вместе с тем, при введении плазмонных НЧ зафиксировано значительное увеличение интенсивности всех типов излучения красителей P123 и P123-2Br (рис 3.5 и таблица 3.3).

Влияние плазмонного эффекта на быструю флуоресценцию обоих красителей примерно одинаково и составляет 4.7 и 5.6 раз для P123 и P123-2Br, соответственно. Наблюдаемые изменения связаны с ростом скорости радиационного распада k_r синглетного состояния молекул красителей (таблица 3.4) [239].

В случае замедленной флуоресценции и фосфоресценции плазмон-индуцированное усиление свечения для P123-2Br выражено более значительно по сравнению с P123. При этом, относительный прирост интенсивности фосфоресценции у P123-2Br превышает увеличение интенсивности замедленной флуоресценции. Вероятно, данное различие обусловлено механизмом формирования замедленной флуоресценции, представляющим собой двухстадийный процесс, в котором излучательный акт реализуется через тот же электронный переход $S_1 \to S_0$, что и при быстрой флуоресценции.



а б

Рисунок 3.5 – (а) Спектры флуоресценции P123 и P123-2Br на поверхностях кварца и ОПС; (б) зависимость от времени затухания ЗФ ($\lambda_{рег}$ = 540 нм) и фосфоресценции ($\lambda_{рег}$ = 670 нм) P123-2Br на поверхностях кварца и ОПС.

Таблица 3.3 – Изменения интегральной интенсивности флуоресценции (I_{Fl}), ЗФ (I_{DF}) и фосфоресценции (I_{Phos}), а также их соответствующих времен жизни (τ_{Fl}, τ_{DF}, τ_{Phos}) P123 и P123-2Br в полимерных пленках под действием плазмонного эффекта

	$I_{Fl}^{SIF}/I_{Fl}^{glass}$	$\tau_{Fl}^{SIF}/\tau_{Fl}^{glass}$	$I_{DF}^{SIF}/I_{DF}^{glass}$	$\tau_{DF}^{SIF}/\tau_{DF}^{glass}$	$I_{Phos}^{SIF}/I_{Phos}^{glass}$	$\tau_{Phos}^{SIF}/\tau_{Phos}^{glass}$
P123	4,7	0,89	3,8	0,70	3,5	0,74
P123-2Br	5,6	1,00	5,4	1,00	8,2	1,00

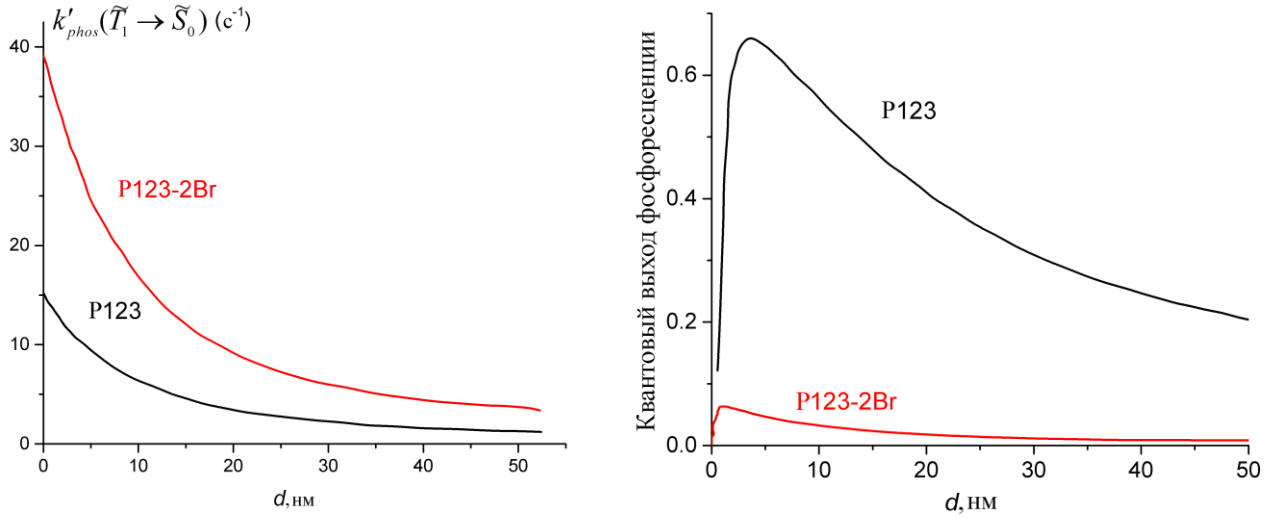
Таблица 3.4 – Данные об изменении констант скорости флуоресценции (k_r) и фосфоресценции (k_{phos}) оцененные с использованием экспериментальных параметров (уравнение 3.19) в присутствии и без НЧ Ag, а также максимальные рассчитанные значения $k_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$ и $\varphi_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$

	k_r^{glass}, s^{-1}	k_r^{SIF}, s^{-1}	k_r^{SIF}/k_r^{glass}	k_{phos}^{glass}, s^{-1}	k_{phos}^{SIF}, s^{-1}	$k_{phos}^{SIF}/k_{phos}^{glass}$
Experimental						
P123	$2,4\cdot10^8$	$12,7\cdot10^8$	5,3	1,2	5,7	4,8
P123-2Br	$1,9\cdot10^8$	$10,6\cdot10^8$	5,0	$1,04\cdot10^2$	$8,84\cdot10^2$	8,5
Calculations						
	$k_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$	$k'_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$	$\frac{k_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)}{k'_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)}$	$\varphi_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$	$\varphi'_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)$	$\frac{\varphi_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)}{\varphi'_{phos}(\tilde{T}_1 \to \tilde{S}_0)}$
P123	1,2	15,2	12,7	0,23	0,66	2,9
P123-2Br	1,5	39,1	26,1	0,002	0,064	32,0

В присутствии ОПС наблюдается сокращение времени жизни всех типов свечения для P123, тогда как для его бромированного аналога данный параметр остаётся практически неизменным. Это указывает на различия в механизмах радиационной и безызлучательной релаксации исследуемых молекул в ближнем поле плазмонной НС [240,241].

Из экспериментальных данных следует, что плазмонный эффект сильнее проявляется для P123-2Br, чем у P123. Это можно объяснить тем, что эффект заимствования интенсивности для $T_1 \rightarrow S_0$ перехода из разрешенных $S_n \rightarrow S_0$ переходов выше у молекулы с тяжелым атомом (Br) [32].

Вычисленные зависимости $k'_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$ и φ'_{phos} от расстояния между молекулой красителя и поверхностью НЧ приведены на рисунке 3.6.



а б

Рисунок 3.6 – Зависимость (а) $k'_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$ и (б) $\varphi'_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$ от расстояния до НЧ Ag для исследуемых красителей

Из рисунка 3.6 и таблицы 3.4 видно, что в присутствии плазмонных НЧ как константа скорости фосфоресценции, так и ее квантовый выход являются дистанционно зависимыми. Константа скорости $k'_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$ для P123 увеличилась в 12,7 раз. Для P123-2Br данный параметр изменился в 26,1 раза. При этом на расстоянии 10 нм от поверхности НЧ эффект увеличения скорости излучения уменьшается почти в 2 раза. Характер изменения рассчитанных значений $k_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$ в присутствии плазмонных НЧ коррелирует с изменением констант скорости фосфоресценции, полученных с использованием экспериментальных данных.

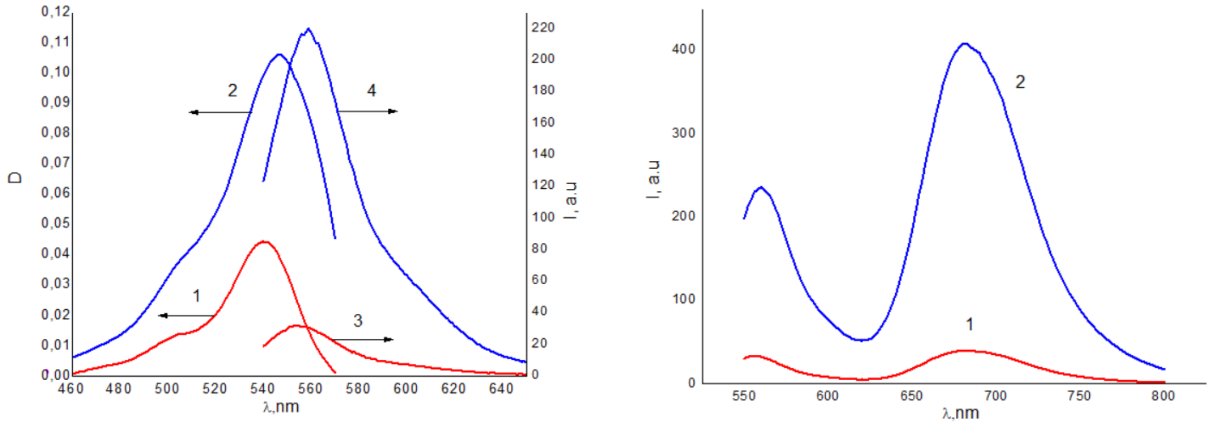
Как видно из рисунка 3.6 максимальное значение φ'_{phos} наблюдается на расстоянии от НЧ 4 нм для P123 и 2 нм для P123-2Br. При этом φ'_{phos} увеличивается в 32 раза для P123-2Br и в 2.9 раза для P123. В точке максимума φ'_{phos} $k'_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow \tilde{S}_0)$ возрастает в 30 раз для P123-2Br и в 10 раз для P123. Это согласуется с экспериментальными измерениями, где показано, что плазмонный эффект на фосфоресценции значительно выше для P123-2Br, чем для P123.

Важно также отметить, что расстояние до НЧ, при котором φ'_{phos} достигает максимума, значительно меньше 10-12 нм, при котором наблюдается значения максимума для $\varphi_{fl}(S_1 \rightarrow S_0)$ [65,239]. Это связано с тем, что процессы переноса

энергии с T_1 состояния молекулы на НЧ значительно менее эффективны, чем с S_1 поскольку в формулах (3.24)-(3.25) фигурирует $\vec{d} = \langle \psi(\tilde{T}_1) | \vec{d} | \psi(\tilde{S}_0) \rangle$, а не $\langle \psi(S_1) | \vec{p} | \psi(S_0) \rangle$. Величина $\langle \psi(S_1) | \vec{p} | \psi(S_0) \rangle$ почти на два-три порядка меньше, чем $\vec{d} = \langle \psi(\tilde{T}_1) | \vec{d} | \psi(\tilde{S}_0) \rangle$. Однако, в действительности, при сближении молекулы и НЧ квантовый выход с S_1 в T_1 будет уменьшаться за счет появления более эффективного процесса переноса энергии с S_1 к НЧ Ag уже на расстояниях 10-12 нм. Этот процесс может достигать скоростей 10^{10}-10^{11} s^{-1} [239], который будет полностью доминировать над процессом $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ на расстояниях 5-6 нм. Поэтому, эффективность усиления фосфоресценции на данных расстояниях должна также уменьшаться в силу меньшей вероятности заселения T_1 состояния по сравнению с переносом энергии с S_1-состояния красителя на НЧ.

3.4 Плазмонный эффект наночастиц серебра на абсорбционные и люминесцентные свойства бенгальской розы

На рисунке 3.7 представлены спектры поглощения, флуоресценции и длительного свечения БР на чистом стекле и на ОПС. Оптическая плотность возросла в 3,3 раза на ОПС. Интенсивность флуоресценции на ОПС увеличилась в 8,5 раз (рис. 3.7а).



а б

Рисунок 3.7 – (а) Спектры поглощения (1,2) и флуоресценции (3,4) БР в пленке ПВБ на стекле (1,3) и на ОПС (2,4); (б) Спектры длительного свечения БР на стекле (1) и на ОПС (2) ($\lambda_{воз}$ = 530нм)

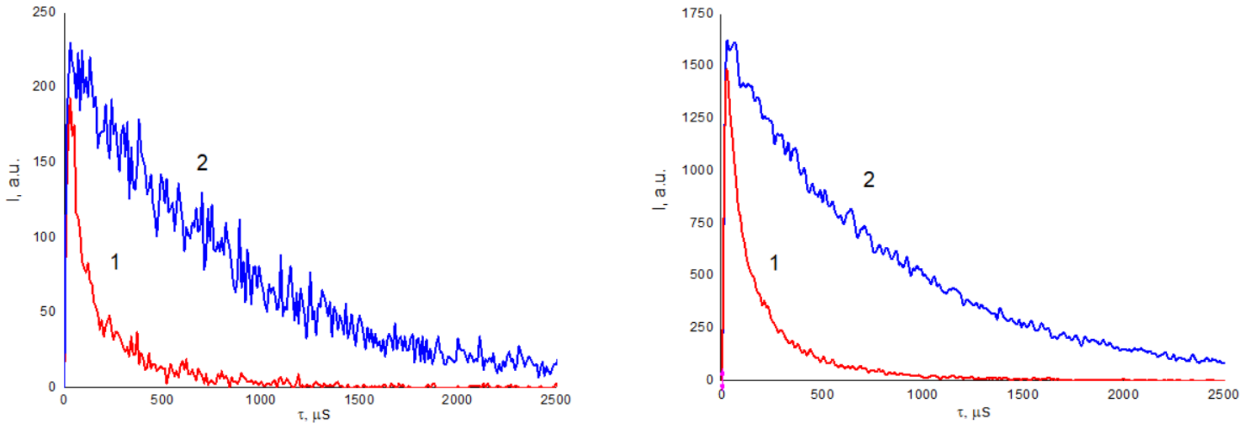
В спектре длительной люминесценции БР (рис. 3.7б) наблюдаются 2 полосы: ЗФ и фосфоресценция. Максимум ЗФ приходится на 560 нм, а фосфоресценции – на 685 нм. В присутствии НЧ Ag происходит увеличение интенсивности ЗФ в 7,08 раз, а интенсивности фосфоресценции – в 10,21 (таблица 3.5).

Кинетики затухания фосфоресценции БР на стекле и на ОПС на воздухе (кривые 1) и в дегазированном состоянии при давлении в криостате 10^{-3} мБар (кривые 2) представлены на рисунке 3.8. Время жизни долгоживущего свечения

в присутствии плазмона незначительно уменьшается как для ЗФ, так и для фосфоресценции (таблица 3.5). Наблюдаемый рост интенсивности свечения с одновременным сокращением продолжительности длительной люминесценции БР на ОПС является следствием увеличения скорости радиационного распада [94,242].

Таблица 3.5 – Интенсивность, время жизни ЗФ и фосфоресценции БР при давлении воздуха в криостате 10^{-3} мБар на стекле и ОПС ($\lambda_{воз}$ = 530 нм).

	На стекле		На ОПС		I/I_0	τ/τ_0
	I_0, о.е.	τ_0, мс	I, о.е.	τ, мс		
ЗФ	33,41	0,85±0,1	236,49	0,81±0,1	7,08	0,95
Фос	40,06	0,80±0,1	408,82	0,78±0,1	10,21	0,98



а б

Рисунок 3.8 – Кинетики затухания фосфоресценции БР на стекле (а) и на ОПС (б) с кислородом (1) и без него (2). ($\lambda_{воз}$ = 530 нм, $\lambda_{рег}$ = 680 нм)

Плазмонное поле ОПС существенно модифицирует фотофизические свойства бенгальской розы в матрице поливинилбутираля. Показано, что увеличение оптической плотности составило в 3,3 раза, интенсивности флуоресценции – в 8,5 раза, ЗФ – в 7,08 раза и фосфоресценции – в 10,21 раза. Наблюдаемые эффекты обусловлены как усилением вероятности оптического возбуждения, так и увеличением констант скоростей радиационной релаксации возбужденных синглетных и триплетных состояний в плазмонном поле металлических наночастиц [202,208,239].

4 ФОТОНИКА ПИРИЛОКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Пирилокарбоцианиновые (PyrC) красители относятся к классу катионных симметричных цианиновых соединений, характеризуются двумя азотсодержащими гетероциклическими кольцами, где один атом азота окислен до иминиевой формы, и соединены через π-сопряженную полиметиновую цепь [243]. Цианиновые красители представляют собой важный класс органических люминесцентных соединений, широко используемых в фотонике [244,245], биовизуализации [180,246] и фотодинамической терапии [168] благодаря высоким коэффициентам поглощения и интенсивной флуоресценции в видимой и ближней ИК-области. Для большинства цианиновых красителей константы скоростей ИКК относительно невелик, поскольку СОВ в органических молекулах обычно слабое [247]. Однако эффективность интеркомбинационного перехода может значительно возрастать под влиянием структурных факторов, таких, как введение тяжелых атомов или модификация электронной структуры хромофора [248,249]. Формирование триплетных состояний играет ключевую роль в процессах фотосенсибилизации, генерации синглетного кислорода и замедленной флуоресценции, что делает контроль ИКК важной задачей современной фотофизики.

Большое внимание уделяется влиянию локализованных поверхностных плазмонов металлических НЧ на фотонные процессы в органических молекулах. Плазмонное поле способно существенно изменять кинетику возбужденных состояний, увеличивая скорость поглощения, модифицируя вероятности радиационных и безызлучательных переходов и влияя на заселение триплетных состояний [25-28].

Поэтому изучение интеркомбинационного перехода в PyrC красителях вблизи плазмонного поля металлических НЧ представляет значительный интерес, как для фундаментальной фотофизики, так и для разработки эффективных фотосенсибилизаторов и оптических сенсоров.

Данный раздел посвящен исследованию фотофизических свойств пирилкарбоцианиновых красителей [185-187] с различными халькогенами и изучению их поведения в плазмонном поле НЧ Ag и Au. Особое внимание уделено механизмам усиления флуоресценции и долгоживущего свечения красителей.

Для изучения этого вопроса были подготовлены растворы в ацетонитриле с итоговой концентрацией красителей 10^{-6} М, как указано в разделе 2.3. А также были изготовлены полимерные пленки с PyrC красителями методом спинг-коутинга, который описан в разделе 2.3, на кварцевых подложках, ОПС и ОПЗ, синтезированных по методике из раздела 2.2.

4.1 Спектрально-люминесцентные свойства пирилокарбоцианиновых красителей при замещении гетероатома

Для исследования абсорбционных и флуоресцентных свойств красителей были приготовлены их растворы в ацетонитриле с концентрацией 10^{-6} М

(раздел 2.3). Анализ спектров поглощения (рис. 4.1) показывает, что для красителя O-PyrC полоса поглощения, соответствующая переходу $S_0 \rightarrow S_1$, имеет максимум при 676 нм, тогда как переход $S_0 \rightarrow S_2$ наблюдается при 389 нм. Для красителя S-PyrC максимум полосы $S_0 \rightarrow S_1$ смещается в длинноволновую область до 752 нм, а максимум перехода $S_0 \rightarrow S_2$ составляет 394 нм. Для Se-PyrC наблюдается дальнейший батохромный сдвиг спектров поглощения: максимум перехода $S_0 \rightarrow S_1$расположен при 793 нм, а максимум перехода $S_0 \rightarrow S_2$ – при 409 нм.

Таким образом, при переходе от O- к S- и Se-замещённым производным наблюдается последовательное смещение длинноволновой полосы поглощения в красную область спектра. Данный эффект связан с увеличением атомной массы и поляризуемости гетероатома, что приводит к изменению электронной структуры молекулы и уменьшению энергетического зазора между граничными орбиталями HOMO и LUMO. Сужение энергетической щели HOMO–LUMO приводит к снижению энергии электронного перехода $S_0 \rightarrow S_1$, что и обусловливает наблюдаемый батохромный сдвиг спектров поглощения [250,251].

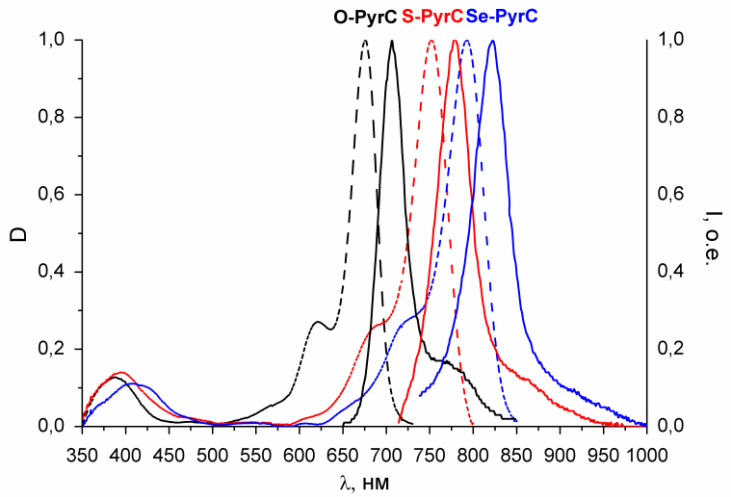


Рисунок 4.1 – Нормированные спектры поглощения (пунктирные кривые) и флуоресценции (сплошные кривые) O-PyrC, S-PyrC и Se-PyrC (10^{-6} М) в ацетонитриле ($\lambda_{воз}$=650, 730, 770 нм, соответственно)

Максимумы спектров флуоресценции O-PyrC, S-PyrC и Se-PyrC находятся на 795, 778 и 830 нм, соответственно (рис. 4.1). PyrC, относящиеся к классу полиметиновых соединений, демонстрируют узкие полосы поглощения и флуоресценции, что обусловлено их молекулярной структурой и электронной конфигурацией [252]. Ключевым фактором является наличие жёсткой и квази-планарной π-сопряжённой системы, включающей пирилиевое кольцо, которое ограничивает колебательные и вращательные степени свободы молекулы. Это приводит к уменьшению числа вибрационных подуровней, участвующих в электронных переходах, и, соответственно, к сужению спектральных полос.

Это будет подтверждаться оптимизированной геометрией молекулы DFT, описанной в следующем разделе 4.2. Полиметиновая цепь в этих молекулах

практически плоская; отклонения около 2° соответствуют двугранным углам сопряжения с пирилиевыми гетероциклами и небольшому внеплоскостному искажению связи C-H в центральной метиновой группе полиметиновой цепи.

Основой цианиновых красителей и их основным хромофорным фрагментом является полиметиновая цепь, т.е. сопряженная углеводородная цепь с нечетным числом метиновых групп (рис. 2.2). Ее планарность и характерная π-система являются существенными особенностями исследуемых красителей в сопряжении с основными ауксохромными – пирилиевыми кольцами. Такое сопряжение подтверждается оптимизацией DFT.

Дополнительным вкладом в узость спектральных полос является высокая степень делокализации π-электронов вдоль полиметиновой цепи. Как следует из расчетов TD DFT (раздел 4.2), такая делокализация способствует доминированию одного электронного перехода (π–π*), минимизируя перекрытие с другими переходами и обеспечивая интенсивные, узкие полосы в спектре. Кроме того, незначительные геометрические изменения между основным S_0 и возбуждённым S_1 состояниями молекулы приводят к минимальному стоксовскому смещению, что делает спектры поглощения и флуоресценции зеркально симметричными и узкими [253].

Таблица 4.1 – Спектрально-люминесцентные параметры PyrC в ацетонитриле.

Краситель	λ_{abs}^{max}, нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$, л/моль×см	λ_{fl}^{max}, нм	I, о.е	Φ_{fl}	τ_{fl}, нс
O-PyrC	676	25,12	695	78,30	0,050	0,72
S-PyrC	752	24,55	778	42,23	0,020	0,26
Se-PyrC	793	25,0	822	36,93	0,005	0,09

ЭТА отражает реальные различия в спектрально-люминесцентных свойствах красителей. Наблюдается уменьшение квантового выхода и времени жизни флуоресценции красителей с увеличением массы гетероатома (таблица 4.1). Кинетики затухания флуореценции S-PyrC и Se-PyrC красителей описываются одноэкспонециальным законом, в то время как у O-PyrC – двухэкспонециальным (рис. 4.2). Согласно литературным данным, симметричная молекула полиметина при возбуждении релаксирует в основное состояние по двум различным колебательным модам: (1) симметричный путь с уравненными длинами связей и симметричным распределением заряда и (2) несимметричный путь, сопровождающийся несимметричными вибропреобразованиями вдоль полиметиновой цепи. При несимметричном пути возникает чередование длин связей от одной терминальной группы к другой (так называемая полиеновая форма донорно-акцепторного состояния). В то же время появление удлиненной C=C связи закономерно приводит к снижению барьера для внутренних вращательных колебаний. [253-256]. В работе [257] приводятся диапазоны времен жизни первого симметричного состояния τ_1= 30 – 600 пс и второго несимметричного состоянияτ_2= 1,5 – 3,0 нс. В случае O-PyrC τ_1=0.68 нс, τ_2=2.23 нс, а τ_{av}=0,72 нс.

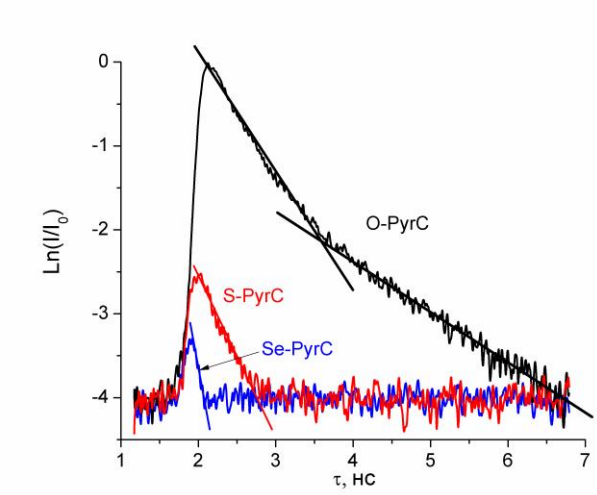


Рисунок 4.2 – Кинетики затухания флуоресценции O-PyrC, S-PyrC и Se-PyrC (10^{-6} М) в ацетонитриле ($\lambda_{воз}$=375 нм)

При повышении концентрации O-PyrC красителя наблюдается увеличение среднего времени жизни флуоресценции (таблица 4.2). Данные измерения были проведены в кварцевой 1 мм кювете, так как в 1 см кювете наблюдалось батохромное смещение максимумов спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, связанное с эффектом перепоглощения.

Таблица 4.2 – Время жизни флуоресценции O-PyrC в ацетонитриле при различной концентрации ($\lambda_{воз}$=375 нм)

C, M	λ_{fl}^{max}, нм	*I, o.e.*	τ_1, нс	A_1, %	τ_2, нс	A_2, %	τ_{fl}, нс
10^{-6}	695	72	0,684	77,55	2,230	22,45	0,720
$5 \cdot 10^{-6}$	695	394	0,504	64,30	2,201	35,70	1,109
10^{-5}	696	769	0,502	42,95	2,196	57,05	1,468

В рамках модели релаксации возбужденных молекул в основное состояние, описанной в [253-256], двухэкспоненциальный характер затухания флуоресценции для O-PyrC отражает вклад двух указанных выше каналов релаксации. Увеличение концентрации красителя приводит к ограничению конформационной подвижности полиметиновой цепи вследствие межмолекулярных взаимодействий, что подавляет несимметричный канал, связанный с полиеновой формой, и способствует стабилизации симметричного возбужденного состояния. Это проявляется в увеличении вклада долгоживущей компоненты в кинетику затухания флуоресценции и, соответственно, росте среднего времени жизни (таблица 4.2). Подобное влияние среды и агрегации на подавление внутримолекулярных вращательных мод и увеличение времени жизни флуоресценции ранее наблюдалось для цианиновых и родственных красителей [258]. В отличие от O-PyrC, для S- PyrC и Se-PyrC красителей усиленная СОВ, обусловленная ЭТА, приводит к эффективной ИКК, которая становится доминирующим каналом релаксации и нивелирует вклад конкурирующих колебательных путей [34]. В результате кинетика затухания

флуоресценции для этих соединений становится менее чувствительной к изменению концентрации (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Время жизни флуоресценции S-PyrC и Se-PyrC в ацетонитриле при различной концентрации ($\lambda_{воз}$=375 нм)

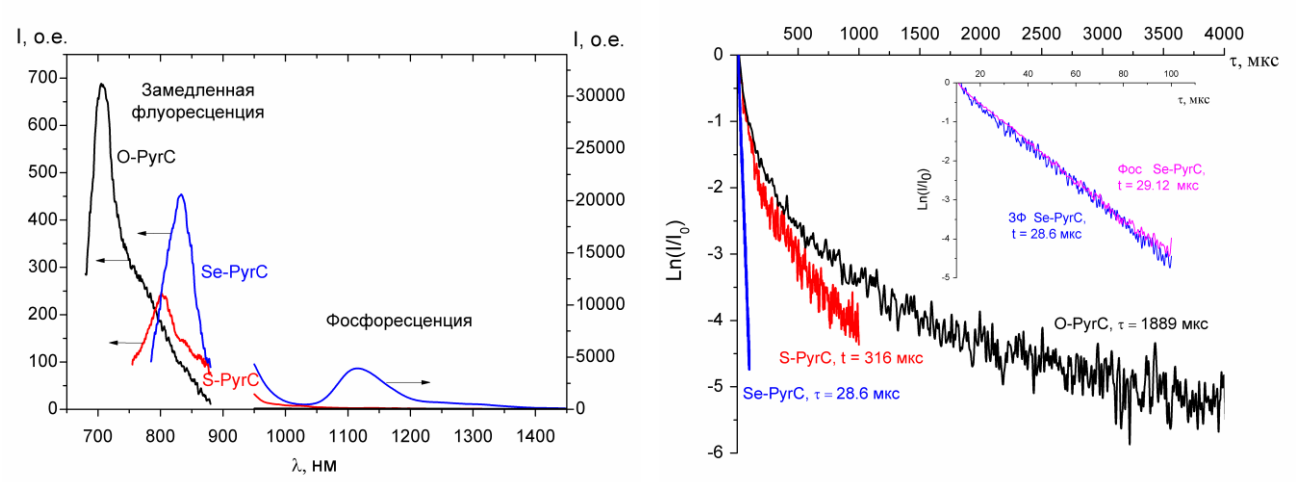
C, M	λ_{fl}^{max}, нм	*I, o.e.*	τ_{fl}, нс	λ_{fl}^{max}, нм	*I, o.e.*	τ_{fl}, нс
	S-PyrC			Se-PyrC		
10^{-6}	778	20	0,264 ± 0,003	822	9	0,090 ± 0,002
$5 \cdot 10^{-6}$	779	71	0,267 ± 0,005		15	0,091± 0,002
10^{-5}	779	142	0,266 ± 0,004		48	0,090 ± 0,001

Для проведения люминесцентных исследований, направленных на идентификацию триплетных энергетических уровней, были приготовлены полимерные плёнки, содержащие PyrC, нанесённые на кварцевые подложки. Основной целью данных экспериментов являлось определение энергетического положения триплетных состояний на основе анализа спектров фосфоресценции.

У полученных образцов наблюдается батохромный сдвиг спектров поглощения и флуоресценции красителей при переходе от ацетонитрила к ПВБ. Это объясняется совокупным действием нескольких факторов. Во-первых, изменение полярности среды приводит к различной степени стабилизации основного и возбужденного состояний, уменьшая $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ между ними [23]. Во-вторых, в полимерной среде усиливаются вандерваальсовы и диполь-дипольные взаимодействия между π-системой красителя и сегментами полимера, что способствует понижению энергии π→π* переходов [259]. В-третьих, ограниченная конформационная подвижность и повышенная вязкость полимерной среды препятствуют безызлучательной релаксации возбужденного состояния [260].

Максимумы полос поглощения красителей в матрице ПВБ наблюдаются при 694, 774 и 816 нм для O-, S- и Se-PyrC соответственно. Спектры флуоресценции характеризуются максимумами излучения на 707 нм для O-PyrC, 796 нм для S-PyrC и 840 нм для Se-PyrC. При переходе в твёрдую фазу регистрируется существенное увеличение времени жизни флуоресценции, что обусловлено подавлением безызлучательных каналов дезактивации в полимерной матрице. В частности, время жизни флуоресценции составляет 2,71 нс для O-PyrC, 1,52 нс для S-PyrC и 0,91 нс для Se-PyrC.

В спектре длительного свечения пленок Se-PyrC красителя проявляются две полосы (рис. 4.3а). Положение и максимум коротковолновой полосы свечения совпадает со спектром быстрой флуоресценцией и ее следует отнести к ЗФ красителя. Вторая полоса с максимумом на 1115 нм предположительно является фосфоресценцией красителя. У O-PyrC, S-PyrC красителей в спектре длительного свечения только один максимум, который совпадает с максимумом их быстрой флуоресценции.



а б

Рисунок 4.3 – (а) Спектры длительного свечения O-, S- и Se-PyrC ($\lambda_{воз}$= 690, 760, 800 nm, соответственно) в пленке ПВБ. Левая шкала Vis-PMT , правая шкала NIR-PMT; (б) кинетика затухания ЗФ O-, S- и Se-PyrC ($\lambda_{воз}$= 690, 760, 800 нм, $\lambda_{рег}$=705, 795, 840 нм, соответственно) в пленке ПВБ. На вставке кинетика затухания ЗФ и фосфоресценции Se-PyrC. Данные измерены при температуре 77 К в вакууме.

При одинаковых условиях эксперимента максимальная интенсивность ЗФ наблюдается у O-PyrC, а минимальная – у S-PyrC. Кинетика затухания ЗФ O- и S-PyrC описывается двухэкспоненциальным законом, а кинетика затухания ЗФ и фосфоресценции Se-PyrC красителя – с помощью моноэкспоненциального закона. При этом время жизни ЗФ (τ_{DF}) Se-PyrC совпадает с временем жизни фосфоресценции (τ_{Phos}) (рис. 4.3б). Время жизни ЗФ в ряде красителей O-, S- и Se-PyrC уменьшается с увеличением массы замещенного атома и, соответственно, равно 1,89 мс, 316 мкс и 28,6 мкс.

Рассмотрим природу ЗФ красителей. Интенсивность ЗФ Se-PyrC возрастает с ростом температуры (рис. 4.4), а τ_{DF} уменьшается. Такая зависимость интенсивности свечения характерна для термической активации обратной интерконверсии молекул с $\Delta E(S_1\text{-}T_1) < 5000$ см$^{-1}$ (0,61 эВ) из T_1 в S_1 состояние. [34,261]. Поведение интенсивности и времени жизни ЗФ от температуры в случае с O-PyrC и S-PyrC аналогичное. Уменьшение τ_{DF} с ростом температуры можно объяснить ростом скорости внутренней конверсии k_{IC} (безызлучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$), которая не столь эффективна, как скорость ИКК k_{ISC} (безызлучательный переход $T_1 \rightarrow S_0$) согласно закону энергетической щели.

Фосфоресцентная природа полосы длительного свечения с максимумом на 1115 нм Se-PyrC была подтверждена как температурными измерениями, так и влиянием молекул кислорода. Интенсивность свечения тушилась при напуске воздуха в откачиваемый объем криостата и возрастала при понижении температуры пленок до 77 К (рис. 4.5).

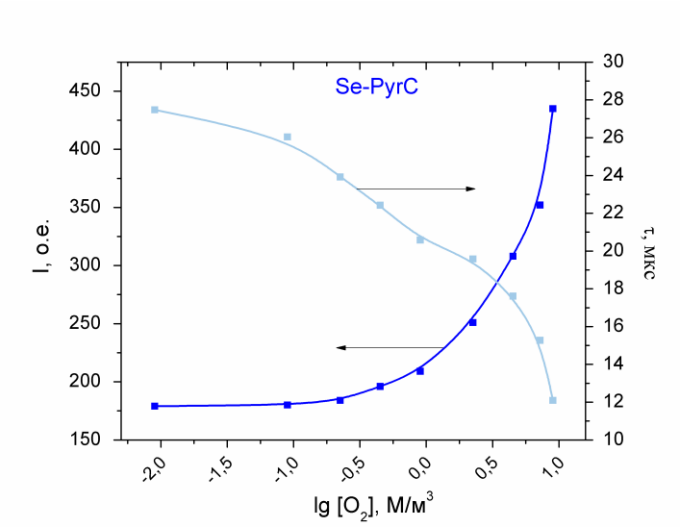
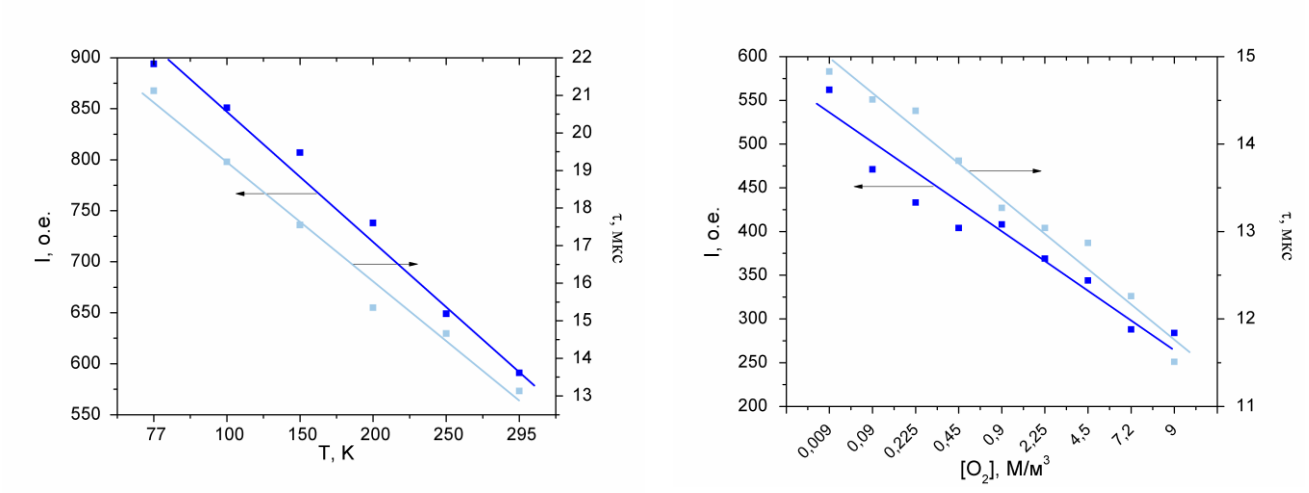


Рисунок 4.4 – Зависимость интенсивности свечения (темная линия) и времени жизни (светлая линия) ЗФ Se-PyrC в ПВБ ($\lambda_{воз}$= 800нм, $\lambda_{рег}$= 840 нм,) от температуры.



а б

Рисунок 4.5 – Зависимость интенсивности свечения (темная линия) и времени жизни (светлая линия) фосфоресценции Se-PyrC красителя в ПВБ на кварце ($\lambda_{воз}$=800нм, $\lambda_{рег}$=1115нм) от (а) температуры и (б) концентрации кислорода

Дегазированные растворы PyrC

Изучено долгоживущее свечение PyrC в дегазированном растворе и в присутствии кислорода. Краситель был растворен в ацетонитриле, а затем переведен в этанол, Отношение ацетонитрила к этанолу 1 к 9. Итоговая концентрация красителя в растворе $5*10^{-6}$ М. Методика получения более подробно описана в разделе 2.3.

В дегазированных растворах PyrC наблюдается увеличение интенсивности ЗФ (рис. 4.6, 4.7).

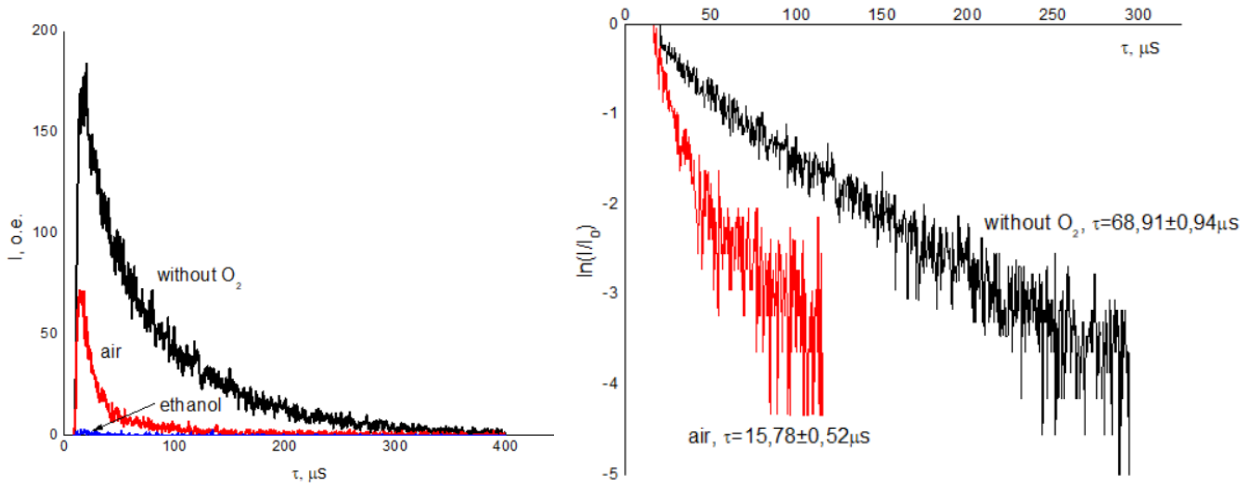


Рисунок 4.6 – Кинетика затухания замедленной флуоресценции S-PyrC ($5*10^{-6}$ М) ($\lambda_{воз}$ = 750 нм, $\lambda_{рег}$ = 790 нм, $t_{накоп}$ = 120 сек)

Время жизни ЗФ S-PyrC в дегазированном растворе увеличилось и составило 68,91 мкс (рис. 4.6). Это показывает, что молекулы кислорода приводят к тушению триплетных состояний красителя.

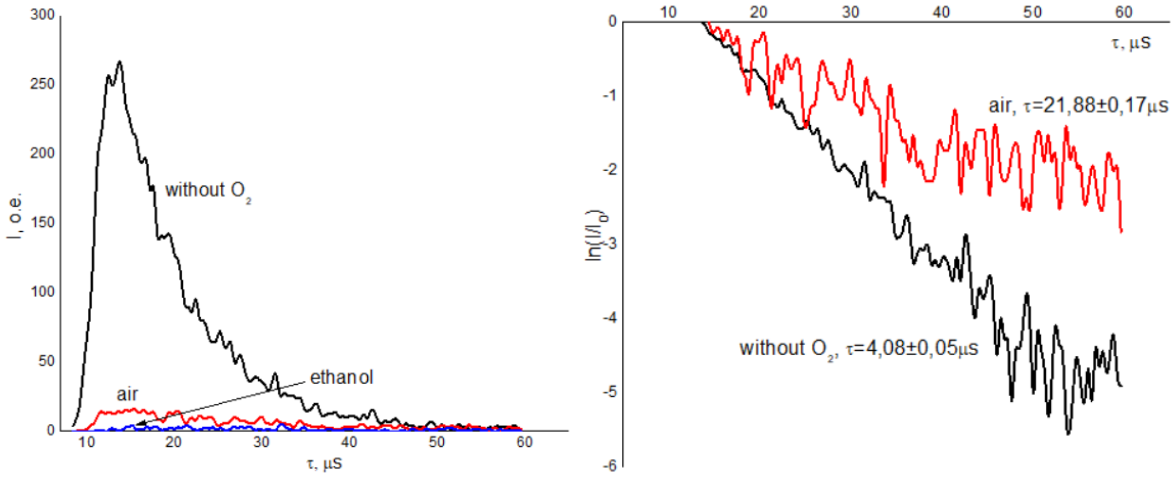


Рисунок 4.7 – Кинетика затухания замедленной флуоресценции Se-PyrC ($5*10^{-6}$ М) ($\lambda_{воз}$ = 790 нм, $\lambda_{рег}$ = 830 нм, $t_{накоп}$ = 120 сек)

Тривиально ведет себя время жизни ЗФ Se-PyrC при напуске кислорода, где наблюдается увеличение его значения до 21,88 мкс (рис. 4.7). В дегазированных растворах времена жизни ЗФ и фосфоресценции Se-PyrC совпадают и равны 4,08 мкс и 3,48 мкс, соответственно (рис. 4.7, 4.8). В присутствии кислорода сигнал фосфоресценции полностью не потушен. Возможно, это связано с перекрытием спектра фосфоресценции красителя и синглетного кислорода. Время жизни синглетного кислорода в спирте составляет 10-14 мкс [262].

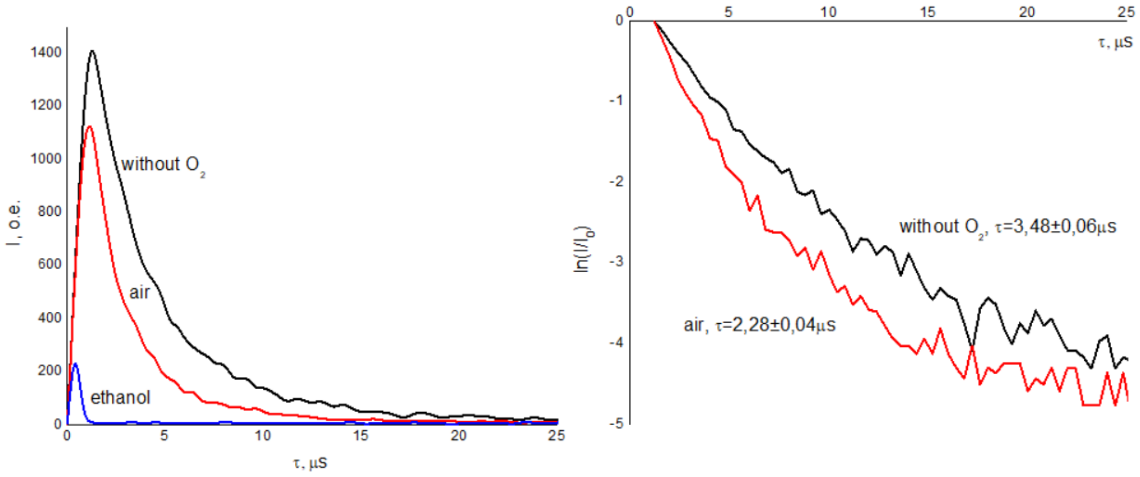


Рисунок 4.8 – Кинетика затухания фосфоресценции Se-PyrC (5*10^{-6} М) ($\lambda_{воз}$ = 790 нм, $\lambda_{рег}$ = 1115 нм, $t_{накоп}$ = 60 сек)

4.2 Квантово-химический расчет электронных свойств пирилокарбоцианиновых красителей в основном и возбужденном электронных состояниях

Для интерпретации фотофизических свойств изученных пирилкарбоцианиновых красителей на основе их электронной структуры был проведен ряд квантово-химических расчетов в коллаборации с Минаевым Б.Ф., доктором химических наук, профессором Черкасского национального университета им. Богдана Хмельницкого, Украина.

Структурные особенности исследуемых соединений требуют отдельного рассмотрения. На рисунке 4.6 представлены оптимизированные в рамках метода DFT геометрии молекул X-PyrC, а также рассчитанные дипольные моменты их основного состояния и характерные межатомные расстояния.

С целью оценки влияния противоиона проведены квантово-химические расчёты для серии комплексов X-PyrC с анионом BF_4^-, а также дополнительно рассмотрен комплекс Se-PyrC с анионом ClO_4^- (рис. 4.9). Полученные значения дипольных моментов в вакууме свидетельствуют о высокой полярности молекул, обусловленной их цвиттер-ионной природой: для O-PyrC |μ| = 15.95 D, для S-PyrC |μ| = 16.06 D и для Se-PyrC |μ| = 19.76 D. Вектор μ ориентирован от зарядов «–» к зарядам «+» вдоль положительного направления своей оси. Учёт растворителя (ацетонитрил) приводит к существенному увеличению дипольных моментов, достигающих 20.31, 20.34 и 25.23 D соответственно, что указывает на дополнительную стабилизацию поляризованного состояния молекул в полярной среде. Анион ClO_4^- вызывает более сильную поляризацию в противоположном направлении по сравнению с его аналогом BF_4^- (рис. 4.9).

Длина связи C–O, C–S, C–Se существенно увеличивается для более тяжелых халькогенных заместителей (рис. 4.9). Следует отметить, что координированные анионы BF_4^- и ClO_4^- создают небольшое, но существенное асимметричное возмущение; таким образом, весь цвиттер-ион не обладает элементами симметрии. Эти молекулы известны, как симметричные красители, учитывая их химическую симметрию чистого органического фрагмента. Между

тем, неорганические противоионы BF_4^- и ClO_4^- координируются таким образом, что вся симметрия нарушается. Были предприняты попытки оптимизации структур красителей в рамках симметрий C_{2v} и C_s; однако появление мнимых частот указывает на отсутствие устойчивых минимумов на соответствующих поверхностях потенциальной энергии. В дальнейшем анализ был сосредоточен на степени асимметрии, индуцируемой катион-анионным взаимодействием. Показано, что утяжеление халькогенного заместителя приводит к более выраженному искажению симметрии молекулярной структуры. Рисунок 4.9 иллюстрирует это в длинах связей Se-C, S-C и O-C.

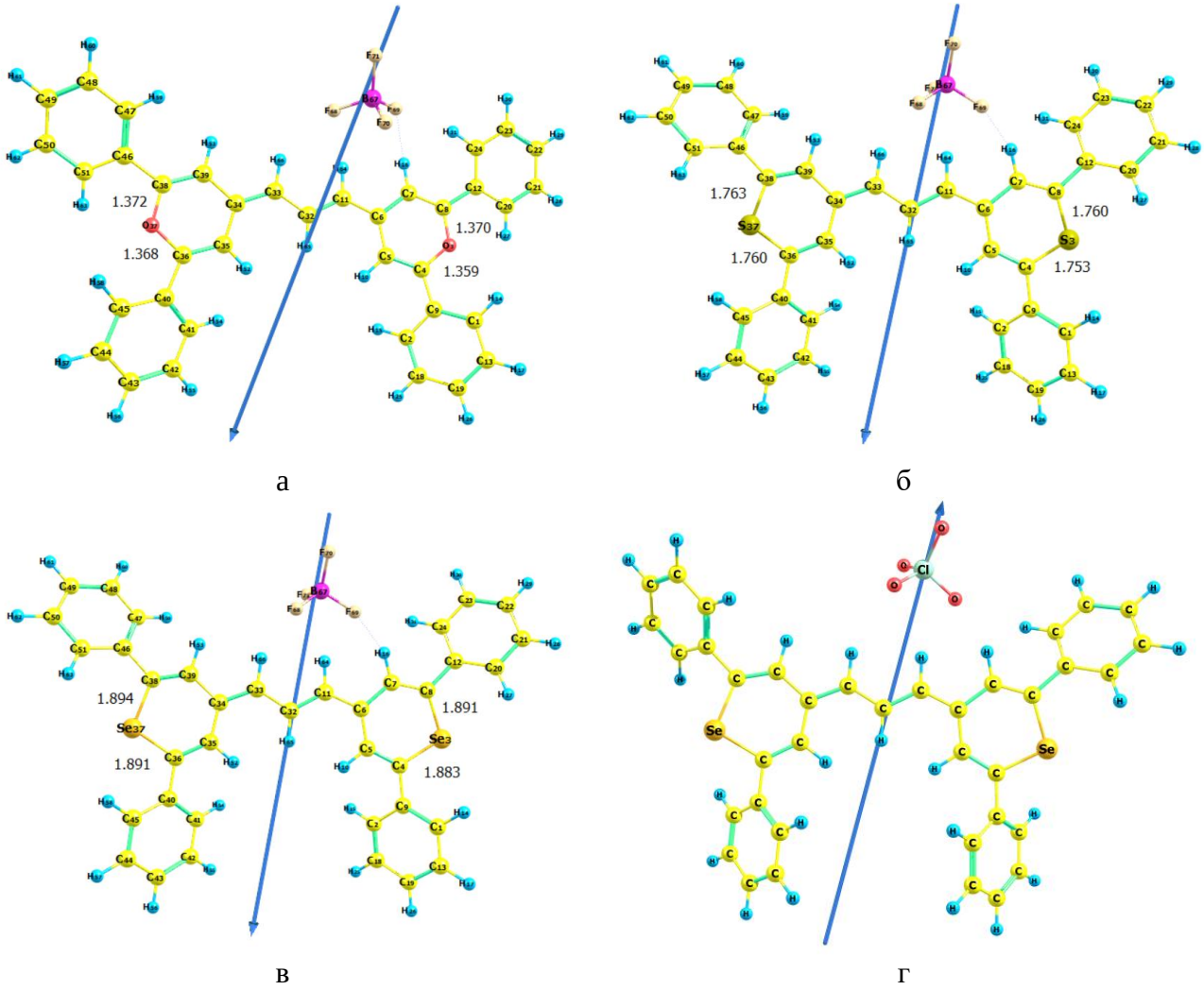


Рисунок 4.9 – Оптимизированные структуры молекул (а) O-PyrC, (б) S-PyrC и (в) Se-PyrC с противоионом BF_4^- и (г) Se-PyrC с противоионом ClO_4^- ().

Более важными являются деформации двугранных углов, определяющих взаимную ориентацию фенильных колец. Например, двугранный угол <(X3-4-9-1) равен 24.2º, 42.5º and 40.4º для халькогенов X=O, S и Se соответственно (таблица 4.4). Нумерация атомов приведена на рисунке 4.10 и она одинакова для анионов BF_4^- и ClO_4^-. Эти углы определяют отклонения от копланарной ориентации фенильного кольца, находящегося в дальнем левом положении от противоионов. Ближайшее к аниону кольцо демонстрирует меньшие искажения

-11.2º, -26.1º и -34.2º для халькогенов X=O, S и Se соответственно. В то же время, фенильные кольца в правой части рис. 4.10 не так сильно различаются; их двугранные углы близки к первому набору цифр (таблица 4.4). Таким образом, противоион оказывает поляризующее действие на ближайшее фенильное кольцо, поддерживая его компланарность и сопряжение посредством водородной связи CH-F. Наконец, угол ориентации остальных фенильных колец увеличивается для более тяжелых атомов халькогенов; эффективный объем соответствующих молекул растет. Это, в свою очередь, влияет на световое сечение, вязкость и жесткость молекул. Очевидно, что более скрученная молекула Se-PyrC обеспечивает более прочное межмолекулярное взаимодействие с полярной матрицей ПВБ, которая обладает широко разветвленными связями.

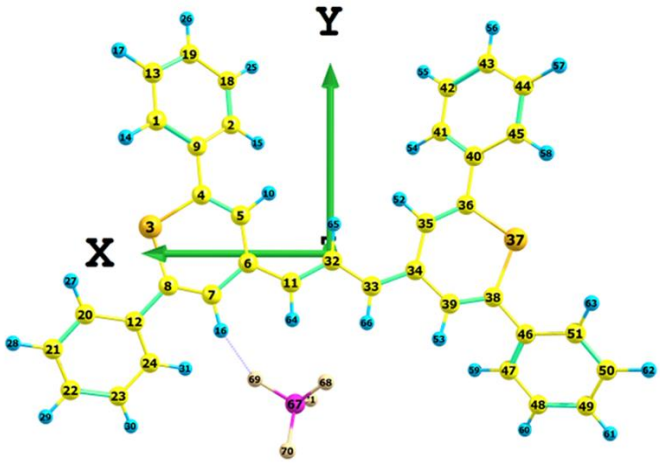


Рисунок 4.10 – Выбор осей и нумерация атомов для всех молекул X-PyrC (X=O, S, Se).

Таблица 4.4 – Двугранный угол (в градусах) между ароматическими кольцами, а также угол в полиметиновой цепи для молекул X-PyrC с противоионом BF_4^-. (В скобках – с противоионом ClO_4^-).

	O-PyrC	S-PyrC	Se-PyrC
Двугранный угол			
3-4-9-1	24,2	42,5	44,3 (40,4)
3-8-12-20	-11,2	-26,1	-28,2 (-34,2)
37-36-40-45	-23,3	-41,9	-43,9 (-42,1)
37-38-46-51	19,9	38,7	39,6 (40,8)
Полиметиновая цепь			
5-6-11-32	-2,6	-3,2	-3,5 (-0,8)
35-34-33-32	2,0	3,0	3,3 (2,4)

Характерные структурные особенности низшего триплетного состояния в ряду пирилкарбоцианиновых красителей были проанализированы посредством оптимизации геометрии в состоянии T_1 с использованием метода UB3LYP/6-31G(d,p) в неограниченном формализме. В качестве иллюстративного примера рассмотрена молекула O-PyrC: в таблице 4.5 приведены изменения длин связей

C–C (Å) полиметиновой цепи при переходе из основного синглетного состояния S_0 в триплетное состояние T_1. Установлено, что триплетное состояние характеризуется усилением межмолекулярного взаимодействия с противоионом BF_4^-. В частности, в состоянии T_1 для молекулы O-PyrC формируются две укороченные водородные связи типа C–H···F (C–H_{16}···F_{69} и C–H_{64}···F_{68}).

Таблица 4.5 – Изменения расстояний C-C связей (Å) полиметиновой цепи в состояниях T_1 и S_0 молекулы O-PyrC

State\bond	34-33	33-32	32-11	11-6
T_1	1,4307	1,3875	1,4043	1,4183
S_0	1,3923	1,4071	1,3814	1,4138

В таблице 4.6 представлены выбранные атомные заряды, рассчитанные по методу Малликена в основном состоянии всех молекул, а также данные по триплетному состоянию T_1 для красителя O-PyrC. Чистый пирилкарбоцианиновый катион несет положительный заряд +e, который распределен по всему карбоцианиновому фрагменту. Все атомы фенильных колец в таблице 4.6 опущены, поскольку они сохраняют обычную поляризацию: около -0,1 и +0,1 у атомов C и H соответственно. Атом H_{16} демонстрирует экстремально положительный заряд (около +0,18 e) из-за водородной связи C-H_{16}…F_{69}. Заряд атома H_{17} представлен в таблице 4.6 для сравнения с типичными ароматическими протонами. Все атомы хромофора полиметиновой цепи представлены из-за сильной поляризации цепи, включая сравнение зарядов атомов в состояниях S_0 и T_1. Наибольшие различия наблюдаются только для атомов полиметиновой цепи.

Таблица 4.6 – Атомные заряды (по Малликену) молекул X-PyrC с противоионом BF_4^- и Se-PyrC с противоионом ClO_4^-, оптимизированные в основном синглетном состоянии S_0 и в возбужденном триплетном состоянии T_1 (X=O) с добавлением спиновой плотности.

Номер атома	Тип атома	Атомный заряд, O-PyrC (S_0)	Атомный заряд, S-PyrC (S_0)	Атомный заряд, Se-PyrC... BF_4 (S_0)	Атомный заряд, O-PyrC (T_1)	Плотность спина O-PyrC (T_1)	Атомный заряд, Se-PyrC... ClO_4 (S_0)
3	O/S/Se	–0,5142	0,3156	0,1285	–0,5242	0,1061	0,1558
4	C	0,3068	–0,1956	–0,0620	0,3011	0,0930	–0,0557
5	C	–0,1446	–0,0764	–0,0986	–0,1380	0,0020	–0,1034
6	C	0,1383	0,1056	0,1213	0,1043	0,1592	0,1354
7	C	–0,1295	–0,0928	–0,1237	–0,1232	0,0233	–0,1308
8	C	0,2915	–0,2057	–0,0597	0,2875	0,1751	–0,0557
9	C	0,0507	0,0861	0,0652	0,0520	–0,0212	0,0629
11	C	–0,1351	–0,1611	–0,1616	–0,0781	–0,3144	–0,1895
12	C	0,0378	0,1087	0,0807	0,0434	–0,0412	0,0735
16	H	0,1743	0,1811	0,1781	0,1751	–0,0008	0,1515
17	H	0,1018	0,1016	0,1012	0,0995	0,0001	0,1166
32	C	–0,0601	–0,0644	–0,0633	–0,1051	0,0843	–0,0466

33	C	–0,1730	–0,1732	–0,1735	–0,1062	0,2281	–0,1847
34	C	0,1552	0,1215	0,1349	0,1143	0,2570	0,1806
35	C	–0,1447	–0,0771	–0,0989	–0,1353	–0,0363	–0,1032
36	C	0,2997	–0,1957	–0,0638	0,2991	0,1514	–0,0597
37	O/S/Se	–0,5261	0,2965	0,1139	–0,5299	0,1171	0,1613
38	C	0,3036	–0,2011	–0,0653	0,2975	0,2092	–0,0601
39	C	–0,1624	–0,0945	–0,1211	–0,1504	–0,0483	–0,1207
64	H	0,1548	0,1716	0,1723	0,1578	–0,0113	0,1390
65	H	0,0706	0,0732	0,0751	0,0741	–0,0051	0,1179
66	H	0,1395	0,1548	0,1571	0,1569	–0,0102	0,1241
67	B/Cl	0,6768	0,6181	0,6184	0,6769	0,0001	1,4178
68	F/O	–0,3731	–0,3631	–0,3631	–0,3731	–0,0013	–0,5886
69	F/O	–0,3704	–0,3670	–0,3658	–0,3704	0,0004	–0,5899
70	F/O	–0,3866	–0,3373	–0,3376	–0,3866	0,0035	–0,5857
71	F/O	–0,3335	–0,3421	–0,3424	–0,3335	0,0002	–0,5850

Из таблицы 4.6 видно, что в красителе O-PyrC связи C-X гораздо сильнее поляризованы, чем в более тяжелых молекулах. Заряды кислорода велики и отрицательны, в то время как атомы серы и селена несут меньшие положительные заряды. Левая и правая части каждой молекулы не сильно различаются по степени поляризации. Например, левый атом O_3 красителя O-PyrC имеет заряд (-0,514 e), а правый атом O_{37} – (-0,526 e). В то же время в молекуле Se-PyrC соответствующие электрические заряды на атомах селена положительные (+0,128 e) и (+0,114 e) соответственно. Эти различия компенсируются в общем электрическом балансе сильной поляризацией химических связей C-O по сравнению со связями C-Se.

Анион BF_4^- имеет практически одинаковый электрический заряд (около -0,79 e) во всех красителях. Таким образом, он отдает часть электронной плотности пирилкарбоцианиновому фрагменту (таблица 4.6), увеличивая способность хромофоров взаимодействовать со светом и общую полярность красителя. Анион ClO_4^- является менее сильным донором. Суммарный заряд иона ClO_4^- составляет всего -0,932 e; таким образом, он отдает 0,068 части электронного заряда селенопирилиевому красителю. В то же время связи Cl-O более поляризованы, чем связи B-F.

В молекуле Se-PyrC с противоионом ClO_4^- поляризация противоиона увеличивается по сравнению с молекулой Se-PyrC с противоионом BF_4^- и усиливает перенос заряда на хромофор. Суммарный заряд иона ClO_4^- составляет всего –0,932 e; таким образом, он отдает 0,068 части электронного заряда селенопирилиевому красителю. Атомные заряды распределены следующим образом: q(Se)=1,418, $q(O_{71})$= –0,585, $q(O_{70})$= –0,586, $q(O_{69})$= –0,590, $q(O_{68})$= –0,589. В молекуле Se-PyrC с противоионом BF_4^- суммарный заряд аниона составляет -0,786 e; таким образом, он является более сильным донором и отдает 0,214 единиц электронного заряда π-системе красителя (таблица 4.6, рис. 4.6).

В таблице 4.7 представлены результаты расчета возбужденных состояний молекулы Se-PyrC в ацетонитриле методом TD DFT. Они типичны для всех PyrC красителей и показывают низколежащее триплетное (T_1) состояние. Для

вертикальных переходов из основного состояния S_0 Se-PyrC энергетический зазор $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ уменьшается с 1,245 до 1,025 эВ в ацетонитриле. Предсказанный сольватохромный эффект на энергетический зазор $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ противоположен рассчитанному спектру фосфоресценции $T_1 \rightarrow S_0$. Энергия состояния T_1 увеличивается в растворителе. Учитывая общую тенденцию полярности и жесткости окружения, мы можем предсказать дальнейшее уменьшение зазора $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ в матрице ПВБ. Это может частично объяснить расхождение между рассчитанным и наблюдаемым зазором $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ в таблице 4.8, где мы собрали энергии вертикальных переходов для всех молекул, рассчитанные методом TD DFT в ацетонитриле, вместе с имеющимися экспериментальными данными. Расчеты для таблицы 4.8 были выполнены в базисном наборе DEF2-SVPD [263] с использованием кода ORCA [264]. Результаты в Таблице 4.8 включают расчеты СОВ.

Таблица 4.7 – Расчет вертикального УФ-видимого спектра поглощения Se-PyrC (с противоионом ClO_4^-) в ацетонитриле методом DFT с использованием теории функционала плотности (TD DFT)

Ψ_n	E_n, eV	λ, nm	f [а)]	Wave function	Nature [б)]	R [в)]	E-M	Angle, °
T_1	0,893	1388,5		0,72(183→184)+0,13(183←184)	$^3\pi\pi^*$			
S_1	1,840	673,90	1,831	0,71(183→184)-0,13(183←184)	$^1\pi\pi^*$		+7,71	84,6 °
T_2	2,231	535,4		0,68(183→185)-0,11(182→185)	$^3\pi\pi^*$			
S_2	2,923	424,0	0,153	0,67(182→184)-0,19(181-184)	$^1\pi\pi^*$ CT(L→π*)		+7,63	88,8°
S_3	2,943	421,7	0,294	0,67(181→184)-0,14(182→184)	$^1\pi\pi^*(R_B\text{-}L)$		+15,42	86,9 °
S_4	3,155	393,0	0,007	0,62(183→186)	$^1\pi\pi^*(R_B\rightarrow\pi^*)_{CT}$		+8,11	80,8 °
S_5	3,174	390,6	0,017	0,69(183→187)	$^1\pi\pi^*(\pi\rightarrow R)_{CT}$		-0,41	90,4 °
S_6	3,261	380,0	0,003	0,51(183→185)-0,17(183→186)	$^1\pi\pi^*(R_B\rightarrow L)_{CT}$		-1,31	105,6 °
S_7	3,302	375,0	0,004	0,68(175→184)	$^1\pi\pi^*(L\rightarrow R)$		+0,90	76,7 °
S_8	3,361	369,5	0,002	-0,3(174→184)+0,41(172→184)	$CT(BF_4\rightarrow\pi^*)$		-6,61	107,5 °
S_{10}	3,380	367,0	0,001	0,63(173→184)+0,24(174→184)	$^1\pi\pi^*$CT		-1,01	96,4 °

[а)] Сила осциллятора, [б)] Орбитальная природа возбужденного состояния, [в)] R - вращательная сила кругового дихроизма (10-40 эрг·сГс·см/Гаусс), Э-М - угол между моментами магнитного и электрического дипольного перехода.

Все методы предсказывают, что только одно триплетное состояние находится ниже возбужденного синглета S_1, а энергетический зазор $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ составляет около 1 эВ (Таблица 4.8). При замене легкого атома халькогена (O) на более тяжелый (Se) энергия как состояний S_1, так и T_1 уменьшается, а значение $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ изменяется с 0,94 до 0,92 эВ.

Таблица 4.8 – Расчетные и экспериментальные (в скобках) энергии возбужденных состояний S_1, T_1, их энергетический зазор $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$, МЭ СОВ $\langle S_1|H_{so}|T_1\rangle$ ($см^{-1}$) и константы скорости ИКК (ISC) и внутренней конверсии (IC) исследуемых молекул ($с^{-1}$). Расчетные данные получены методом TDDFT/B3LYP/DEF2-SVPD с использованием кода ORCA.

	O-PyrC	S-PyrC	Se-PyrC
$S_{1\,CAL}$ ($S_{1\,EXP}$), eV	2,15 (1,84)	1,95 (1,65)	1,80 (1,56)
$T_{1\,CAL}$ ($T_{1\,EXP}$), eV	1,21	1,01	0,88 (1,11)
$\Delta E(S_1\text{-}T_1)_{CAL}$ ($\Delta E(S_1\text{-}T_1)_{EXP}$), eV	0,94	0,94	0,92 (0,45)

$<S_1\|H_{SO}\|T_1>$, cm^{-1}	0,01	0,20	1,27
$k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$, s^{-1}	$2*10^{-1}$	$1*10^{2}$	$3*10^{3}$
$k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$, s^{-1}		10^{9}	

Таким образом, все методы DFT, использованные в данной работе, воспроизводят качественную особенность состояний S_1 и T_1 в исследуемой серии пирилкарбоцианинов (низкая энергия состояний T_1 с фосфоресценцией Se-PyrC в ближней ИК-области и интенсивная узкая полоса вблизи красной границы спектра поглощения). Однако методы DFT переоценивают энергию состояния S_1 и обменное взаимодействие самого низкого π-π* возбуждения во всех цианиновых красителях, что приводит к большому энергетическому зазору $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$. Это хорошо известный артефакт время-зависимой теории функционала плотности, такой как подход линейного отклика [255,256], который не учитывает должным образом специфические динамические корреляционные эффекты в цианиновой цепи. Методы CASPT2 и связанных кластеров больше учитывают корреляцию и обеспечивают лучшее соответствие для первой полосы поглощения в простых цианиновых красителях [226,256], но такие трудоемкие методы сложно применять для более крупных молекул.

Расчеты TD DFT воспроизводят правильную тенденцию к уменьшению энергии перехода в ряду O, S, Se, но наблюдается сдвиг между расчетными и экспериментальными квантами около 0,3 эВ. Это расхождение является хорошо известным артефактом методов функционала DFT и CASSCF, которые не полностью учитывают динамическую корреляцию многоэлектронных систем. Необходимо подчеркнуть, что необычно низкая энергия состояния T_1 в исследованных пирилкарбоцианиновых красителях качественно воспроизводится в наших расчетах (таблица 4.8). Важное расхождение значений $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ для красителя Se-PyrC может быть дополнительно объяснено тем фактом, что фосфоресценция наблюдалась в замороженной пленке ПВБ. Эта твердая матрица не только скрывает колебательное движение, но и создает сильные электростатические возмущения на высокополяризуемом красителе Se-PyrC с его низколежащим состоянием S_1 и очень большим электрическим дипольным моментом перехода S_0 - S_1. Последние препятствия определяют высокую поляризуемость красителя. Свойство электрического дипольного перехода определяет высокую расчетную изотропную поляризуемость (α_{iso} = 174,1 см³) красителя.

Межмолекулярные взаимодействия между пирилкарбоцианиновым красителем и его окружением важны для многих аспектов нашего исследования. В таблице 4.9 представлены компоненты электрического квадрупольного тензора (ЭКТ) и электрического диполя (ЭД) для всех красителей, рассчитанные в вакууме и в растворителе ацетонитриле. Все значения ЭКТ и ЭД очень велики для исследованных пирилкарбоцианиновых красителей и значительно увеличиваются в полярном растворителе. Эта высокая чувствительность к электростатическим взаимодействиям может объяснить сильную зависимость люминесцентных свойств исследуемых

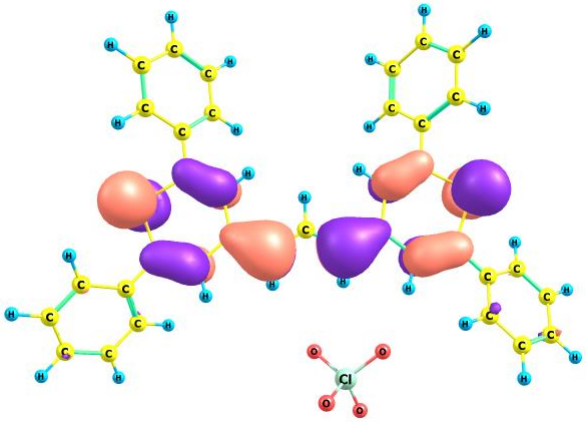
красителей от параметров конденсированной фазы и давления кислорода (особенно перехода жидкость-твердое тело).

Таблица 4.9 – Компоненты тензора электрического квадруполя (DÅ), электрического дипольного момента (D) и дипольной поляризуемости (10^{-24} $см^3$), рассчитанные для свободной молекулы в газовой фазе при нулевом давлении и для растворителя ацетонитрила методом B3LYP/6-31G(d,p).

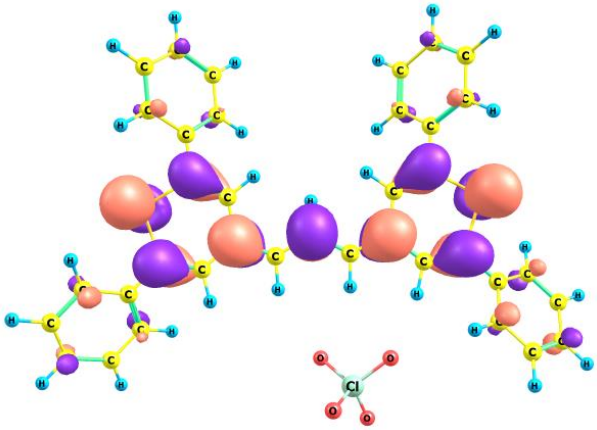
	O-PyrC			S-PyrC			Se-PyrC		
Квадруполь, DÅ	Q_{xx}	Q_{yy}	Q_{zz}	Q_{xx}	Q_{yy}	Q_{zz}	Q_{xx}	Q_{yy}	Q_{zz}
Газовая фаза	67,9	-29,6	-38,1	64,5	-30,6	-33,9	76,5	-32,9	-34,8
Ацетонитрил	79,4	-33,6	-45,8	75,7	-35,0	-40,7	91,6	-57,8	-33,8
Диполь, D	μ_x	μ_y	μ_z	μ_x	μ_y	μ_z	μ_x	μ_y	μ_z
Газовая фаза	-5,48	14,89	1,64	-3,27	15,68	-1,21	-3,51	18,56	-1,09
Ацетонитрил	7,74	18,69	-1,84	-4,69	19,74	-1,39	-6,46	24,32	-1,73
$\lvert\mu_{gas}\rvert/\lvert\mu_{acn}\rvert$	15,95/20,31=0,785			16,06/20,34=0,789			18,91/25,23=0,750		
Поляризуемость, 10^{-24} $см^3$	α_x	α_y	α_z	α_x	α_y	α_z	α_x	α_y	α_z
Газовая фаза	123,2	77,7	109,1	128,0	99,1	101,3	212,3	164,2	145,7
Ацетонитрил	123,2	77,7	109,1	128,0	99,1	101,3	212,2	164,2	145,7
$\lvert\alpha_{iso,}\rvert$		101,3			109,5			174,1	

На рисунке 4.11 видно сильное отклонение атомных орбиталей 4p атомов Se от оси z. Это важно для расчета СОВ, поскольку это означает π-σ смешение на тяжелом атоме селена и его участие в создании сильного магнитного момента. Отклонение от оси z оси 4p приводит к СОВ-смешению между преимущественно состояниями 3(ππ*) и 1(ππ*), что вызывает вклад орбитального углового момента в матричные элементы СОВ (МЕ). После изучения общих тенденций в серии комплексов X-PyrC с противоионом BF_4^- (X=O, S, Se) был выполнен DFT расчет для конкретной системы Se-PyrC с противоионом ClO_4^-. Молекулярные орбитали этой системы, рассчитанные методом DFT в ацетонитриле, показаны ниже на рисунке 4.11.

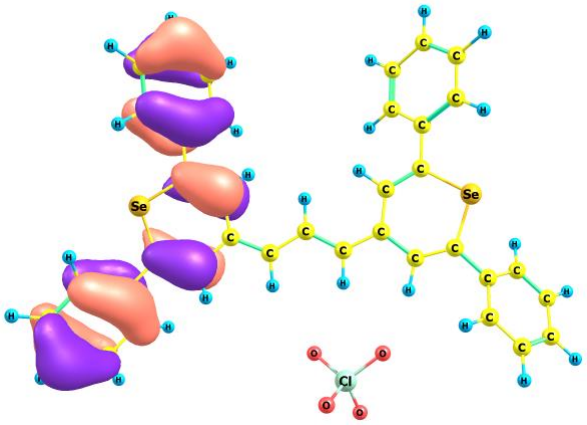
Расчет МЭ СОВ $\langle S_1|H_{so}|T_1\rangle$ предсказывает довольно низкие значения, типичные для идеальных π-π*-состояний [226,265]. Между тем, значение СОВ для Se-PyrC превышает результат для O-PyrC на два порядка, и причина такого ЭТА не очевидна. Как следует из рисунка 4.11, как HOMO, так и LUMO являются почти чистыми π и π*-орбиталями, которые охватывают хромофор (полиметиновую цепь) и ауксохром (пирилиевые кольца). Таким образом, они имеют большой π-вклад на атомах халькогенов. Для молекул Se-PyrC это означает большой коэффициент на обеих атомных орбиталях $4p_z$(Se), которые дают важные вклады в матричные элементы СОВ между состояниями S и T, определяющими фосфоресценцию красителя. Однако для чистой $4p_z$ атомной орбитали идеальной π МО значение МЭ СОВ равно нулю, поскольку при переходе S-T не происходит изменения орбитального углового момента.



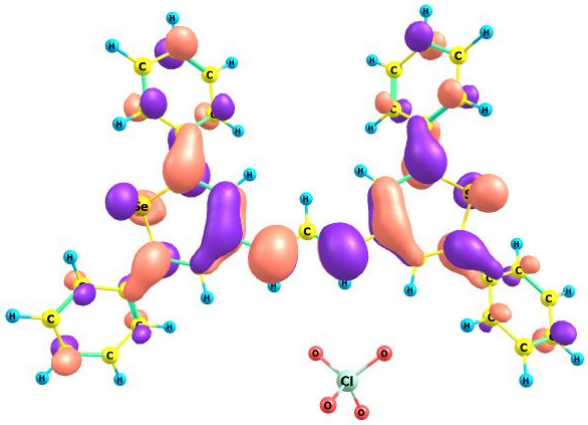
HOMO (183)



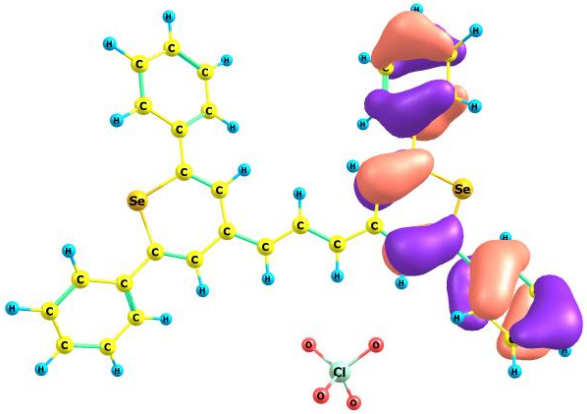
LUMO (184)



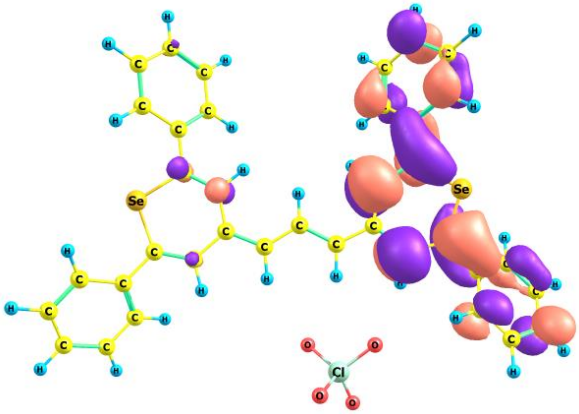
HOMO-1 (182)



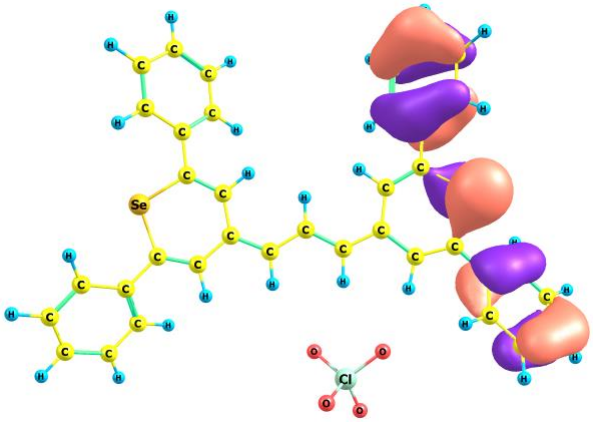
LUMO+1 (185)



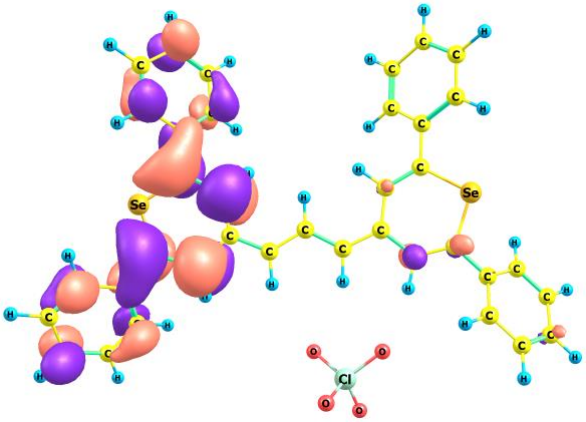
HOMO-2 (181)



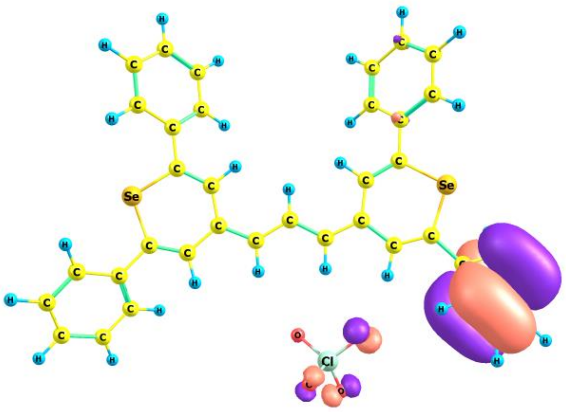
LUMO+2 (186)



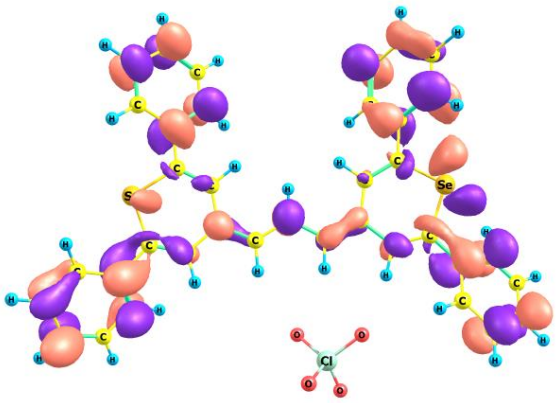
HOMO-3 (180)



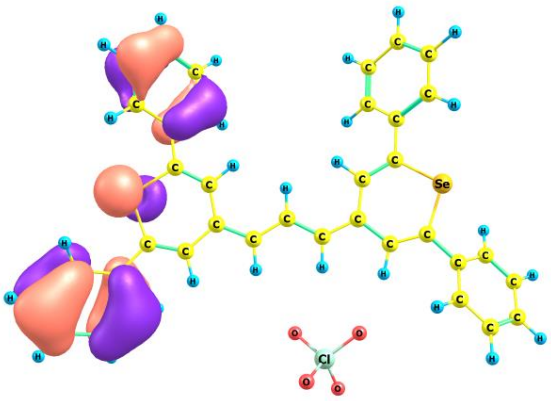
LUMO+3 (187)



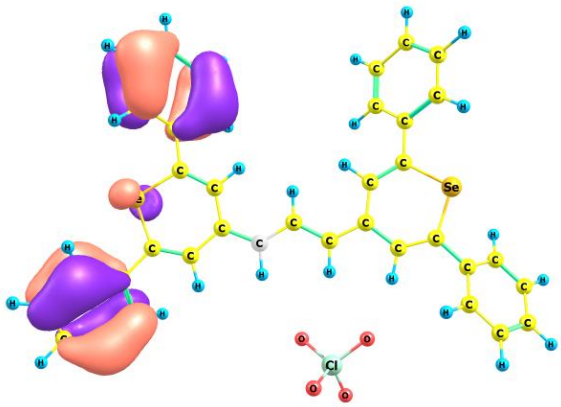
HOMO-4 (179)



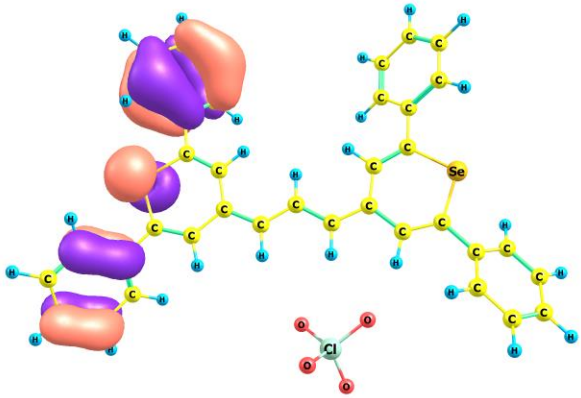
LUMO+4 (188)



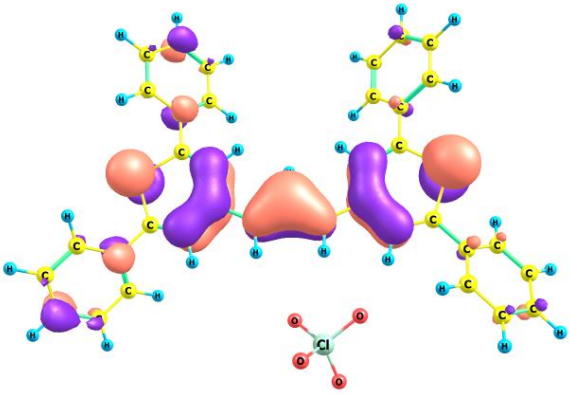
HOMO-5 (178)



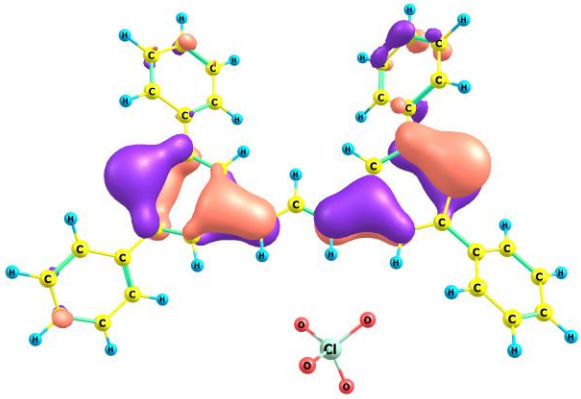
HOMO-6 (177)



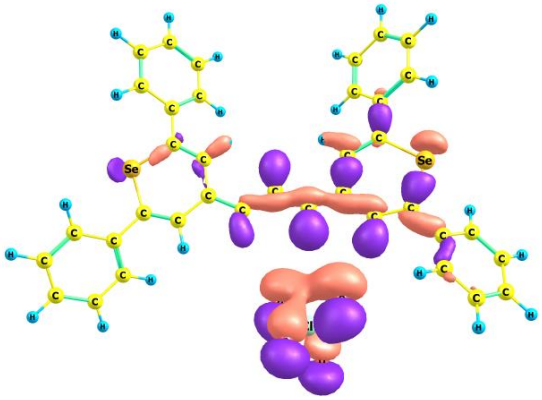
HOMO-8 (175)



HOMO-12 (171)



HOMO-14 (169)



HOMO-16 (167)

Рисунок 4.11 – Молекулярные орбитали Se-PyrC с противоионом ClO_4^-, рассчитанные в ацетонитриле.

Небольшое различие в ориентациях атомных орбиталей (АО) халькогенов относительно оси z наблюдается для орбиталей как HOMO, так и LUMO. Особенно сильный наклон от оси z 4p-атомных орбиталей на атомах Se очевиден для LUMO+1, LUMO+4 and HOMO-3 (рис. 4.11). Это важно для расчета СОВ, поскольку это означает π-σ смешивание на тяжелом атоме селена и его участие в создании 4p-орбитального вращения и сильного магнитного момента. Этот наклон оси $4p_z$ АО создает СОВ смешивание между преимущественно $^3(\pi\pi^*)$ и $^1(\pi\pi^*)$ состояниями, что приводит к вкладу орбитального углового момента в МЭ СОВ. Отклонения от планарности для боковых фенильных колец увеличиваются с увеличением массы более тяжелого халькогена (таблица 4.4), и это препятствие, безусловно, влияет на π-σ смешивание, МЭ СОВ и наблюдаемый ЭТА.

Электрический дипольный момент перехода (EDTM), который определяет константу скорости радиационного распада фосфоресценции, был рассчитан в рамках теории возмущений (РТ) согласно уравнению (4.1) [266].

$$M_{T-S} = \left\langle \tilde{S}_0 \middle| \sum_i er_i \middle| \tilde{T}_1^{\,a} \right\rangle = \sum \frac{\left\langle S_0 \middle| \sum_i er_i \middle| S_n \right\rangle \left\langle S_n \middle| \hat{H}_{SO}^{\,a} \middle| T_1^{\,a} \right\rangle}{E(T_1) - E(S_n)} \qquad (4.1)$$

где $\tilde{T}_1^{\,a}$ обозначает спиновый подуровень первого триплетного возбужденного состояния с нулевой проекцией спина на ось a, рассчитанный с учетом СОВ в рамках РТ [266]. Все остальные символы состояний соответствуют нерелятивистским волновым функциям, рассчитанным с помощью теории функционала плотности Кона-Шэма [267]. Значения EDTM $\left\langle S_0 \middle| \sum_i er_i \middle| S_n \right\rangle$ для разрешенных по спину переходов S_0 - S_n использовались для расчета интенсивности поглощения через силы осцилляторов в таблицах 4.7.

Рассчитанные значения МЭ СОВ для Se-PyrC, связывающие триплет T_1 со всеми синглетными состояниями, представлены в таблице 4.10. Основной вклад в константу скорости излучения фосфоресценции Se-PyrC вносит МЭ СОВ $\langle S_1|H_{so}|T_1\rangle$ из-за большой интенсивности перехода S_1 - S_0; фосфоресценция T_1 - S_0 заимствует интенсивность из перехода S_1 - S_0 [265,266]. Переход S_2 - S_0 также вносит вклад в это послесвечение из-за большого значения МЭ СОВ 28 $см^{-1}$ (таблица 4.10).

Между тем, тот же самый <S1|Hso|T1> МЭ СОВ определяет скорость ИКК и обратной ИКК, являясь критическим параметром всей проблемы люминесценции. Интересно, что более высокие возбужденные состояния (S_3-S_6) демонстрируют более сильные связи СОВ с триплетом T_1. Эти возбужденные состояния обладают некоторым характером переноса заряда; таким образом, они включают большее смешение π-σ вблизи атомов Se (таблицы 4.7 и рис. 4.11). Их энергии находятся в узком диапазоне 2,9-3,2 эВ, где также встречается множество триплетных состояний. Согласно спин-вибронной теории ИКК [34], все состояния могут вносить вклад в безызлучательные S-T взаимопревращения.

Таблица 4.10 – МЭ СОВ $\langle T_1 | H_{soc}^{\alpha} | S_n \rangle$ для Se-PyrC (см$^{-1}$), где α=x, y, z, рассчитаны с помощью кода ORCA [264].

n	z	x	y
0	0,24	-0,35	2,02
1	0,34	1,03	-0,31
2	4,28	28,06	2,39
3	5,29	-14,52	-13,76
4	-3,59	13,04	17,82
5	-5,58	31,97	0,09
6	-1,42	2,64	7,27
7	-0,01	1,79	1,82
8	0,41	2,17	-6,41
9	0,80	-2,43	15,35
10	-0,94	12,51	-12,29

Расчет TD DFT с базисным набором DEF2-SVPD [264] предсказывает для красителя Se-PyrC силу осциллятора $T_1 \leftarrow S_0$, равную 3,35*10^{-8}, что соответствует излучательному времени жизни фосфоресценции τ_{ph}^{r} = 0,56 с. Очевидно, что наблюдаемое время жизни фосфоресценции определяется константой скорости безызлучательного тушения k_{nr}.

$$\tau_{ph} = \frac{1}{k_{ph} + k_{nr}} \tag{4.2}$$

$$\Phi_{ph} = \frac{k_{ph}\Phi_{ISC}}{k_{ph} + k_{nr}} \tag{4.3}$$

В уравнениях (4.2) и (4.3) k_{ph} и k_{nr} являются константами скорости радиационного и безызлучательного распада триплетного состояния T_1 соответственно. Определенно, k_{nr} намного превышает константу скорости k_p, являясь основным фактором для измеренного значения τ_{ph}, равного 29 мкс (рис. 4.3б), что примерно в 10^4 раз короче расчетного значения. Учитывая $k_{ph}=1/\tau_{ph}^{r}=1,78$ с$^{-1}$, получаем $k_{nr}=3,4\times10^4$ с$^{-1}$.

Параметр Φ_{isc} в уравнении (4.3) определяет квантовый выход релаксации ИКК $S_1 \rightarrow T_1$. Поскольку нам удалось обнаружить состояние T_1 красителя Se-PyrC по фосфоресценции и замедленной флуоресценции, выход Φ_{isc} нельзя пренебрегать. Учитывая общее соотношение [257], можно прийти к выводу, что ненулевой СОВ (таблица 4.8) в сочетании с наблюдаемым относительно небольшим энергетическим зазором S_1-T_1 ($\Delta E(S_1\text{-}T_1)_{EXP}$ = 0,42 эВ) может обеспечить значительное увеличение константы скорости ИКК, что приводит к увеличению детектируемой фосфоресценции с τ_p = 29 мкс.

Существует вероятность, что рассчитанного значения МЭ СОВ (2.02 см$^{-1}$) недостаточно для того, чтобы сделать константу скорости ИКК настолько большой, чтобы она могла конкурировать с другими процессами опустошения состояния S_1 (такими как флуоресценция и внутренняя конверсия). Наши расчеты в рамках теории безызлучательных переходов [203,226] показывают

константы скорости $3 \cdot 10^3$ $с^{-1}$, $1 \cdot 10^2$ $с^{-1}$ и $2 \cdot 10^{-1}$ $с^{-1}$ для молекул, содержащих Se, S и O. (Здесь были учтены теоретические значения $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$, которые, безусловно, занижают скорость ИКК для Se-PyrC). Следует отметить, что аналогичный расчет теории внутренней конверсии [226] предсказывает ее константу скорости около 10^9 $с^{-1}$. К сожалению, неизвестная экспериментальная энергия состояния T_1 для всех красителей не позволяет получить более точные и согласованные оценки констант скорости безызлучательного процесса.

Тушение фосфоресценции Se-PyrC индуцируется безызлучательной релаксацией $T_1 \rightarrow S_0$, скорость которой определяется интегралом МЭ СОВ $\langle T_1^y|H_{so}|S_0\rangle$ = 2,02 $см^{-1}$ (таблица 4.10). Таким образом, наибольшая скорость тушения фосфоресценции предсказывается для одного спинового подуровня T_1^y, в то время как наиболее активный излучательный подуровень соответствует другому спиновому подуровню T_1^x. При низкой температуре в пленке, когда спин-решеточная релаксация (SLR) в состоянии T_1 замораживается, спиновый подуровень T_1^x будет светиться без тушения, и интенсивность фосфоресценции (и квантовый выход) должны увеличиваться [266]. Температура 77 К достаточно низка для обеспечения тушения SLR.

Из таблицы 4.10 видно, что $\langle T_1^x|H_{so}|S_2\rangle$ = 28,06 $см^{-1}$. Согласно таблице 4.7, этот интеграл МЭ СОВ $\langle T_1^x|H_{so}|S_2\rangle = \langle 184|L^x\ B|185\rangle$, поскольку оба состояния различаются заселенностью орбиталей LUMO и LUMO+1. Здесь оператор B включает радиальную зависимость, L^x – оператор орбитального углового момента вдоль оси x. Из рисунка 4.11 видно, что 4p-атомная орбиталь атома Se в разложении 185 МО сильно деформирована и наклонена вдоль оси x. Эта орбитальная деформация обеспечивает большой вклад СОВ в магнитное смешение между состояниями T_1^x и S_2.

Аналогичный анализ можно провести для МЭ СОВ $\langle T_2^x|H_{so}|S_1\rangle$ = 19,11 $см^{-1}$, который получается аналогичным интегралом $\langle 185|L^x\ B^x|184\rangle$ (таблица 4.7). И снова мы имеем сильный магнитный момент для перехода между квантовыми состояниями T_2 и S_1. Поскольку они близки по энергии (таблица 4.7), переход T_2 - S_1 может вносить вклад в процесс возврата ИКК в соответствии с известной спин-вибронной схемой механизма RISC ТАЗФ [34], где триплетные состояния могут смешиваться за счет вибронной связи.

На рис. 4.12, 4.13, 4.14 представлен ряд важных колебательных мод, активных в ИК-спектрах поглощения молекул O-PyrC и Se-PyrC. Все эти моды были проанализированы с точки зрения их важности для нерадиационного потока энергии в различных процессах ИКК. На рис. 4.14 показана одна из интенсивных ИК-мод колебаний O-PyrC (ν_{140} = 1276,5 $см^{-1}$, I = 527 км/моль) в возбужденном состоянии T_1. Это деформационные колебания CCH (в плоскости) в полиметиновой цепи; связь C_{34}-C_{33} сжата, связь C_{32}-C_{33} растянута на этой фазе колебаний CCH. Оценка фактора Хуанга-Риса согласно теории [226] показывает важную роль этой вибрации ν_{140} в содействии релаксации состояния T_1 и принятии части энергии (S_{140} = 0,32). Приблизительно, фактор Хуанга-Риса S_0 определяет количество фононов, сопровождающих переход T-S [226]. Это безразмерная константа электронно-вибрационной связи, обычно

используемая в качестве меры электрон-фононного взаимодействия в твердых полимерных матрицах.

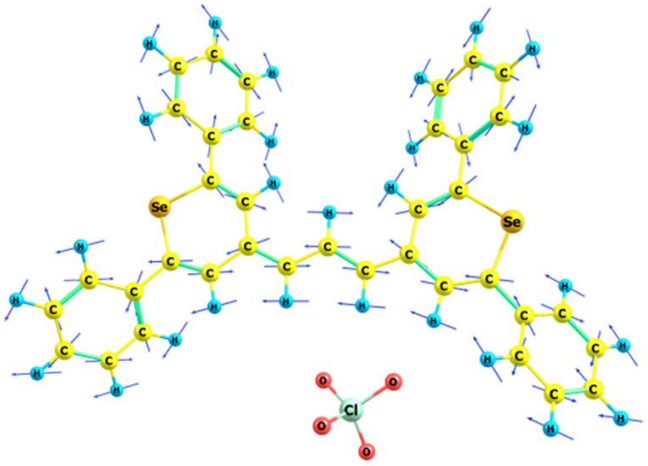


Рисунок 4.12 – Одна из наиболее интенсивных ИК-мод Se-PyrC: ν_{163}=1524,1 см$^{-1}$ (I=11730 км/моль) в состоянии S_0. Деформационные колебания CCH (в плоскости), включая полиметиновую цепь.

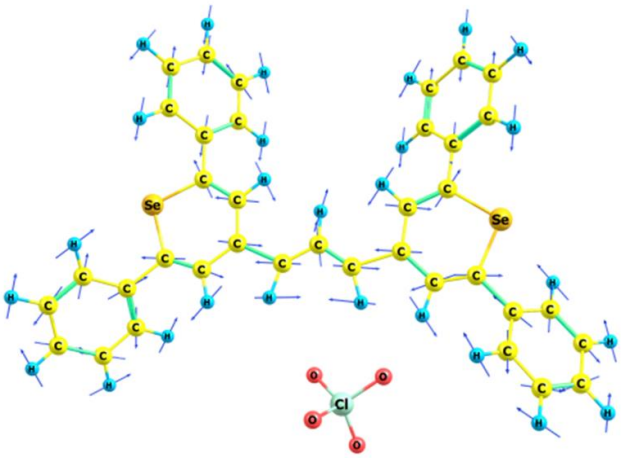


Рисунок 4.13 – Интенсивные ИК-моды Se-PyrC: ν_{170}=1527,0 см$^{-1}$ (I=3345 км/моль) в состоянии S_0. Деформационные колебания CCH (в плоскости), включая симметричную моду в полиметиновой цепи.

Установлено, что константа скорости фосфоресценции (k_{ph}) пирилкарбоцианинов преимущественно определяется внутримолекулярными параметрами красителя, включая энергетический зазор $\Delta E(S_1–T_1)$ и МЭ СОВ. В то же время нерадиационная константа скорости (k_{nr}) в большей степени обусловлена вибронными и электростатическими межмолекулярными взаимодействиями между молекулой красителя и твёрдой матрицей. Поляризованная плёнка ПВБ представляет собой эффективную среду для стабилизации цвиттерионной формы пирилкарбоцианинового соединения и подавления межмолекулярного переноса энергии. Это обусловлено высокой поляризуемостью красителя, а также значительными значениями его дипольного и квадрупольного моментов (таблица 4.9).

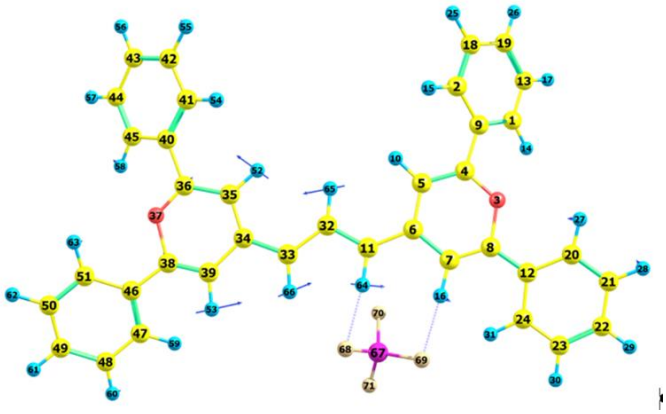


Рисунок 4.14 – Одна из интенсивных ИК-мод O-PyrC: ν_{140}=1276,5 см$^{-1}$ (I=527 км/моль) в состоянии T_1. Деформационные колебания CCH (в плоскости) в полиметиновой цепи; связь C_{34}-C_{33} сжата, связь C_{32}-C_{33} растянута на фазе колебаний CCH.

Таким образом, исследованные красители PyrC представляют собой перспективный класс фотосенсибилизаторов в ближнем инфракрасном диапазоне. Структурная модификация этих соединений путем замены гетероатома (O, S или Se) увеличивает вероятность перехода $S_1 \rightarrow T_1$ ИКК за счет усиления СОВ. Причиной относительно большого значения МЭ СОВ является не только высокий ядерный заряд атома Se, но и специфический наклон плоскостей боковых фенильных колец, который влияет на планарность хромофорного фрагмента и увеличивается с увеличением веса гетероатома.

4.3 Влияние плазмонных наночастиц Ag и Au на интеркомбинационные переходы в пирилокарбоцианиновых красителях

Для изучения влияния плазмонного поля на абсорбционные и флуоресцентные свойства PyrC красителей были подготовлены НЧ Ag и Au методом лазерной абляции, ОПС и ОПЗ методом химического осаждения (раздел 2.2).

Влияние НЧ Ag и Au, полученных методом лазерной абляции, на абсорбционные и флуоресцентные свойства PyrC красителей

К 2,970 мл PyrC красителей, растворенных в ацетонитриле с концентрацией 5*10^{-6} М, добавляли по 30мкл НЧ Ag диаметром 24.2±7.1 нм или НЧ Au диаметром 34.7±9.6 нм. Итоговая концентрация НЧ в растворе составила 10^{-14}, 10^{-13}, 10^{-12} М.

Из таблицы 4.11 видно, что оптическая плотность растворов не изменяется при добавлении НЧ. Лучше показатели усиления свечения были достигнуты при концентрации НЧ 10^{-13} М. Зарегистрировано увеличение интенсивности флуоресценции в присутствии НЧ Ag на 4,9%, 4,4% и 2,4% для O-PyrC, S-PyrC и Se-PyrC, соответственно. В присутствии НЧ Au усиление меньше.

Таблица 4.11 – Спектрально-люминесцентные параметры PyrC в ацетонитриле в присутствии НЧ Ag и Au

	Концентрация НЧ Ag/Au, М	λ_{abs}, нм	D	λ_{em}, нм	I_{Ag}, о.е	I_{Ag}/I_0	I_{Au}, о.е	I_{Au}/I_0
O-PyrC	0	676	1,32	700	708,43	-	708,13	-
	10^{-14}		1,32		708,47	1,00	716,43	1,012
	10^{-13}		1,30		743,66	1,049	719,94	1,017
	10^{-12}		1,30		711,03	1,004	707,53	0,999
S-PyrC	0	752	1,26	785	248,82	-	248,71	-
	10^{-14}		1,27		257,26	1,034	251,48	1,011
	10^{-13}		1,26		259,81	1,044	252,57	1,016
	10^{-12}		1,26		257,79	1,036	251,24	1,010
Se-PyrC	0	792	1,36	830	177,34	-	177,75	-
	10^{-14}		1,35		177,87	1,003	178,44	1,004
	10^{-13}		1,36		181,63	1,024	180,12	1,013
	10^{-12}		1,36		164,83	0,93	169,23	0,95

Таблица 4.12 – Значения интегральных интенсивностей замедленной флуоресценции PyrC в ацетонитриле в присутствии НЧ Ag и Au

	Концентрация НЧ Ag/Au, М	$\lambda_{ЗФ}$, нм	$S_{I\,Ag}$, о.е	$S_{I\,Ag}/S_{I\,0}$	$S_{I\,Au}$, о.е	$S_{I\,Au}/S_{I\,0}$
S-PyrC	0	785	147,59	-	147,60	-
	10^{-14}		157,8	1.069	160,00	1,088
	10^{-13}		170,11	1.153	172,80	1,171
	10^{-12}		141	0.955	133,20	0,902
Se-PyrC	0	840	193,2	-	195,20	-
	10^{-14}		205	1.061	208,00	1,066
	10^{-13}		234	1.211	227,20	1,169
	10^{-12}		199,2	1.031	152,80	0,783

В присутствии плазмона максимальное увеличение интенсивности ЗФ красителей также происходит при концентрации НЧ Ag 10^{-13}М (таблица 4.12). Во время эксперимента было установлено, что присутствие НЧ Ag и Au (10^{-13} М) увеличивает свечение ЗФ S-PyrC на 15,3% и 21,1% и ЗФ Se-PyrC на 21,1% и 16,9% соответственно. Время жизни ЗФ уменьшается с увеличением концентрации НЧ.

Влияния ОПС, полученных методом химического осаждения, на абсорбционные и флуоресцентные свойства PyrC красителей

В таблице 4.15 и 4.16 представлены данные по влиянию ЛПР на ОПС на абсорбционные и флуоресцентные свойства PyrC красителей. Измерения показали, что в присутствии плазмонных НЧ изменений формы или положения полос поглощения и флуоресценции не наблюдается.

Таблица 4.15 – Изменения оптической плотности (D), интенсивности флуоресценции (I_{Fl}) и ее времени жизни (τ_{Fl}) O-, S-, Se-PyrC в пленке ПВБ на ОПС

Dye	D^{glass}	D^{SIF}	D^{SIF}/D^{glass}	I_{Fl}^{glass}, o.e.	I_{Fl}^{SIF}, o.e.	$I_{Fl}^{SIF}/I_{Fl}^{glass}$	τ_{Fl}^{glass}, ns	τ_{Fl}^{SIF}, ns	$\tau_{Fl}^{SIF}/\tau_{Fl}^{glass}$
O-PyrC	0,139	0,221	1,59	141	364	2,58	2,71	2,61	0,96
S-PyrC	0,165	0,232	1,41	91	182	2,01	1,69	1,65	0,97
Se-PyrC	0,155	0,216	1,39	63	78	1,24	0,91	0,82	0,90

Сравнение оптических плотностей (D) окрашенных пленок ПВБ на стекле и ОПС в максимумах спектров поглощения показывает увеличение D в 1,59, 1,41 и 1,39 для O-, S-, Se-PyrC красителей, соответственно (рис. 4.15). Полученную зависимость можно объяснить степенью перекрытия спектров поглощения красителей со спектром поглощения ОПС. Перекрытие спектров уменьшается в ряду O-, S- и Se-PyrC, что проявляется в изменении скорости поглощения красителей на ОПС.

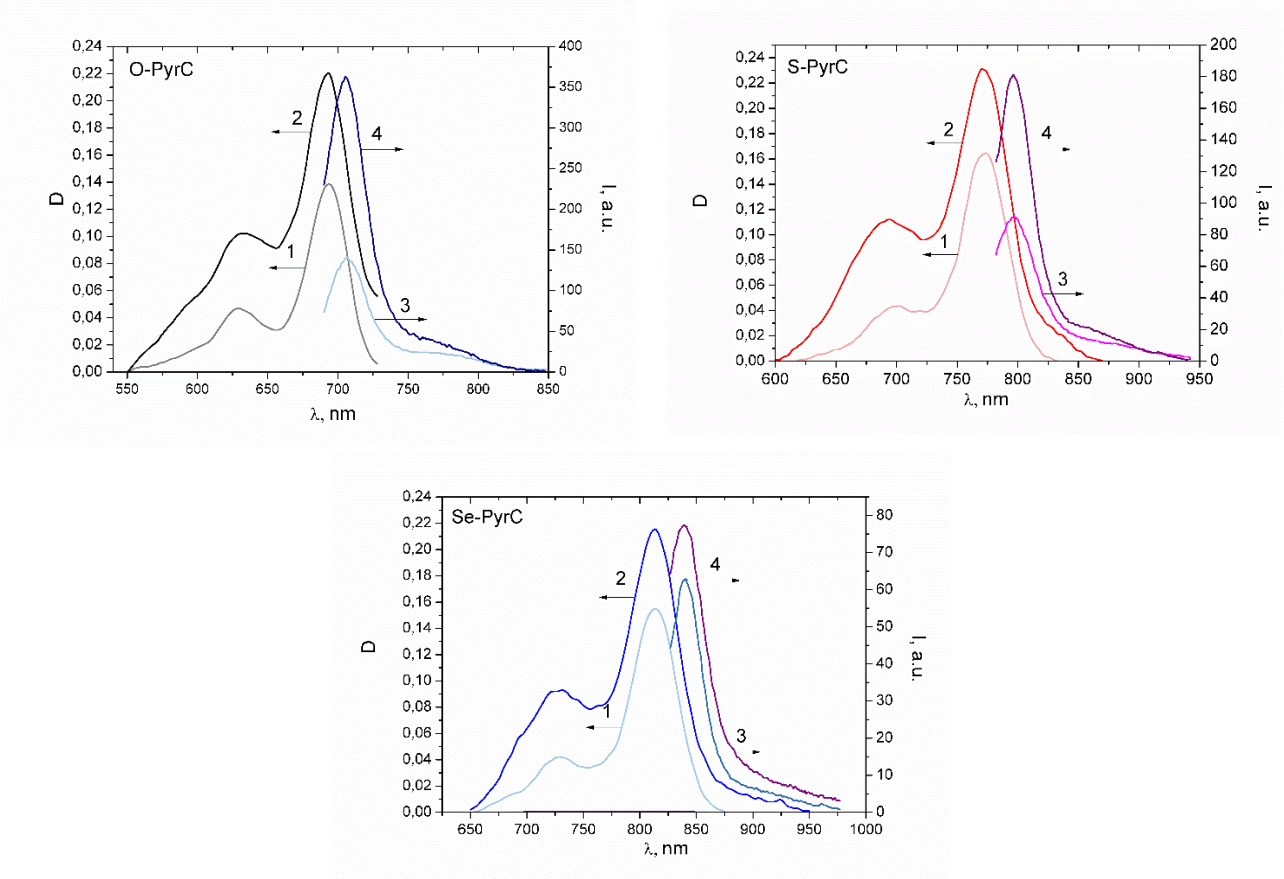


Рисунок 4.15 – Спектры поглощения (1,2) и флуоресценции (3,4) PyrC красителей в ПВБ без плазмонных НЧ (1,3) и в их присутствии (2,4).

Степень плазмонного усиления флуоресценции красителей различается в зависимости от гетероатома. Наименьшее относительное усиление наблюдается для Se-PyrC красителя (увеличение в 1.24 раза), тогда как для O- и S-PyrC красителей оно составляет 2,58 и 2,01 соответственно (рис. 4.15, таблица 4.13). Это согласуется с тем, что краситель с тяжёлым атомом демонстрирует более слабое усиление флуоресценции за счёт большей вероятности перехода в триплетное состояние посредствам усиления ИКК канала [268]. Что касается времени жизни флуоресценции, то ее длительность для всех красителей уменьшается на поверхности ОПС, что является следствием увеличения скорости радиационного распада S_1-состояния [62,94]. Кроме того на интенсивность флуоресценции также оказывает влияние степень перекрытия спектров свечения красителей со спектром поглощения НЧ Ag.

В присутствии плазмонных НЧ отмечается усиление ТАЗФ (рис. 4.16). Такое поведение связано с плазмонным увеличением радиационных переходов и изменением соотношения скоростей ИКК/обратной ИКК процессов, что способствует более эффективной конверсии триплетных состояний в синглетные. Усиление локального поля способствует росту интенсивности ЗФ: у O-PyrC – в 2,14 раза, S-PyrC – 2,8 раза, Se-PyrC – 2,09 раза (рис. 4.16, таблица 4.14).

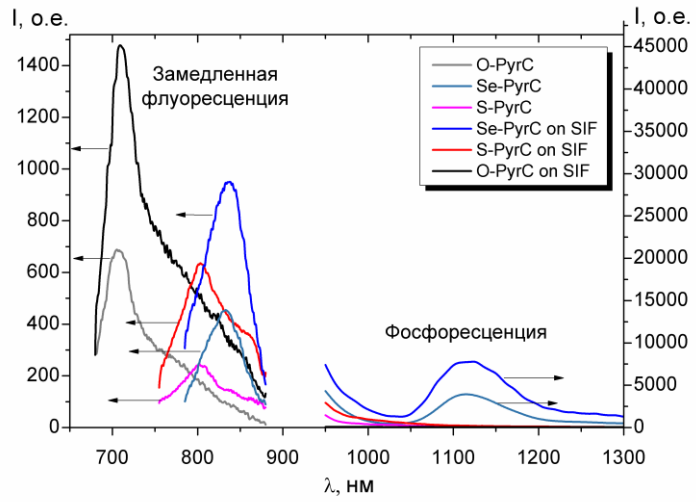


Рисунок 4.16 – Спектры длительного свечения PyrC красителей в ПВБ без плазмонных НЧ и в их присутствии

Аналогичное усиление наблюдается для фосфоресценции Se-PyrC в 1,81 раза. Это указывает на плазмонное усиление радиационных переходов из триплетных состояний. (рис. 4.16, таблица 4.14).

Таблица 4.14 – Влияние плазмонного эффекта на ЗФ (I_{DF},τ_{DF}) и фосфоресценцию (I_{Phos}, τ_{Phos}) красителей в пленке ПВБ на ОПС

Dye	I_{DF}^{glass}, о.е.	I_{DF}^{SIF}, о.е.	$I_{DF}^{SIF} / I_{DF}^{glass}$	I_{Phos}^{glass}, о.е.	I_{Phos}^{SIF}, о.е.	$I_{Phos}^{SIF} / I_{Phos}^{glass}$
Интенсивности						
O-PyrC	689	1478	2,14	–	–	–
S-PyrC	246	689	2,80	–	–	–
Se-PyrC	455	951	2,09	43225	78193	1,81
Время жизни						
Dye	τ_{DF}^{glass}, μs	τ_{DF}^{SIF}, μs	$\tau_{DF}^{SIF} / \tau_{DF}^{glass}$	τ_{Phos}^{glass}, μs	τ_{Phos}^{SIF}, μs	$\tau_{Phos}^{SIF} / \tau_{Phos}^{glass}$
O-PyrC	1889	1663	0,88	–	–	–
S-PyrC	316	304	0,96	–	–	–
Se-PyrC	28,60	26,49	0,93	29,12	27,08	0,93

Влияние ОПЗ, полученных методом химического осаждения, на абсорбционные и флуоресцентные свойства PyrC красителей

В таблицах 4.15 и 4.16 приведены экспериментальные данные, характеризующие влияние ЛПР, возбуждаемого в ОПЗ, на абсорбционные и флуоресцентные свойства PyrC красителей. Установлено, что в присутствии плазмонных НЧ существенных изменений спектральной формы, а также сдвигов максимумов полос поглощения и флуоресценции не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии значимого влияния ЛПР на энергетическое положение электронных переходов исследуемых молекул.

Таблица 4.15 – Изменения оптической плотности (D), интенсивности флуоресценции (I_{Fl}) и ее времени жизни (τ_{Fl}) O-, S-, Se-PyrC в пленке ПВБ на ОПЗ

Dye	D^{glass}	D^{SIF}	D^{SIF} / D^{glass}	I_{Fl}^{glass}, о.е.	I_{Fl}^{SIF}, о.е.	$I_{Fl}^{SIF} / I_{Fl}^{glass}$	τ_{Fl}^{glass}, ns	τ_{Fl}^{SIF}, ns	$\tau_{Fl}^{SIF} / \tau_{Fl}^{glass}$
O-PyrC	0,139	0,208	1,50	141	270	1,92	2,71	2,46	0,91
S-PyrC	0,165	0,241	1,46	91	152	1,67	1,69	1,48	0,88
Se-PyrC	0,155	0,227	1,46	63	77	1,22	0,91	0,77	0,85

Усиление оптических плотностей (D) окрашенных пленок ПВБ на стекле и ОПЗ в максимумах спектров поглощения схожи и равны 1,5, 1,46 и 1,46 для O-, S-, Se-PyrC красителей, соответственно (таблицах 4.15).

Из таблицы 4.15 видно, что степень плазмонного усиления флуоресценции уменьшается с ростом массы гетероатома: максимальное усиление наблюдается для O-PyrC (1,92 раза), далее S-PyrC (1,67 раза) и минимальное – для Se-PyrC (1,22 раза). Такая тенденция обусловлена усилением СОВ при переходе от O к Se, что приводит к увеличению вероятности ИКК $S_1 \rightarrow T_1$ и, как следствие, росту безызлучательных каналов

дезактивации синглетного возбужденного состояния. Как показано в [269], наблюдаемая интенсивность флуоресценции определяется соотношением радиационных и безызлучательных констант (k_r и k_{nr}), причём усиление локального поля увеличивает k_r, но не компенсирует рост ИКК при сильном СОВ.

В плазмонном поле НЧ высокая вероятность ИКК может ограничивать эффективность усиления флуоресценции, поскольку возбуждённое состояние S_1 быстрее переходит триплетное. Это особенно характерно для молекул с тяжёлыми атомами, где ИКК становится доминирующим каналом релаксации возбуждённого синглетного состояния [234]. Таким образом, уменьшение коэффициента усиления от 1,92 для O-PyrC до 1,22 для Se-PyrC отражает усиление конкурирующего триплетного канала.

В противоположность этому, усиление интенсивности ЗФ возрастает с увеличением массы гетероатома: в 1,38 раза для O-PyrC, 1,68 раза для S-PyrC и 1,95 раза для Se-PyrC. Это указывает на то, что плазмонное поле эффективно усиливает процессы, связанные с триплетными состояниями. Усиление локального электромагнитного поля вблизи металлических НС увеличивает как скорость заселения триплетного состояния (через ИКК), так и вероятность обратного перехода (обратная ИКК), лежащего в основе замедленной флуоресценции. Согласно нашим опубликованным данным [202], плазмонное взаимодействие может существенно увеличивать вклад долгоживущих состояний (T_1), усиливая ЗФ и фосфоресценцию.

Более того, показано, что для молекул с тяжёлыми атомами плазмонное поле сильнее увеличивает интенсивность долгоживущей люминесценции по сравнению с лёгкими аналогами за счёт «заимствования интенсивности» запрещённых переходов и повышения эффективности обратной ИКК [202]. Это полностью согласуется с данными, так как максимальное усиление ЗФ (в 1,95 раза) наблюдается для Se-PyrC, обладающего наибольшим СОВ.

Таблица 4.16 – Влияние плазмонного эффекта на ЗФ (I_{DF},τ_{DF}) и фосфоресценцию (I_{Phos}, τ_{Phos}) красителей в пленке ПВБ на ОПЗ

Dye	I_{DF}^{glass}, о.е.	I_{DF}^{SIF}, о.е.	$I_{DF}^{SIF} / I_{DF}^{glass}$	I_{Phos}^{glass}, о.е.	I_{Phos}^{SIF}, о.е.	$I_{Phos}^{SIF} / I_{Phos}^{glass}$
Интенсивности						
O-PyrC	689	951	1,38	–	–	–
S-PyrC	246	413	1,68	–	–	–
Se-PyrC	455	887	1,95	43225	76076	1,76
Время жизни						
Dye	τ_{DF}^{glass}, μs	τ_{DF}^{SIF}, μs	$\tau_{DF}^{SIF} / \tau_{DF}^{glass}$	τ_{Phos}^{glass}, μs	τ_{Phos}^{SIF}, μs	$\tau_{Phos}^{SIF} / \tau_{Phos}^{glass}$
O-PyrC	1889	1567	0,83	–	–	–
S-PyrC	316	288	0,91	–	–	–
Se-PyrC	28,60	25,17	0,88	29,12	26,73	0,92

Аналогичное усиление наблюдается для фосфоресценции Se-PyrC в 1,76 раза (таблица 4.16). Это указывает на плазмонное усиление радиационных переходов из триплетных состояний.

5 ГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ

5.1 Влияние наночастиц Ag на фосфоресценцию синглетного кислорода, сенсибилизированного ксантеновыми красителями

В соответствии с работой [76] в комплексах столкновения молекулярного кислорода $O_2(^3\Sigma_g^-)$ и триплетов (T) сенсибилизатора могут протекать следующие процессы:

$$T + {}^3\Sigma_g^- \rightarrow [T\ {}^3\Sigma_g^-]^{1,3,5} \rightarrow S_0 + {}^1\Delta_g \quad (5.1)$$

$$T + {}^1\Delta_g \rightarrow [T\ {}^1\Delta_g]^3 \rightarrow S_1 + {}^3\Sigma_g^- \rightarrow S_0 + {}^3\Sigma_g^- + h\upsilon_{DF} \quad (5.2)$$

$${}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^- + h\upsilon_{ph} \quad (5.3)$$

где 5.1 – реакция сенсибилизации $O_2(\quad)$; 5.2 – реакция синглет–триплетной аннигиляции; 5.3 – генерация фосфоресценции $O_2(\quad)$.

При низких концентрациях кислорода число триплетных ФС еще достаточно, чтобы образовывались пары $[T_{ФС...}\ {}^3\Sigma_g^-]$, которые, распадаясь с образованием S_1 состояний ФС, дополнительно генерируют его ЗФ [270]. Это приводит к разгоранию интенсивности ЗФ. С повышением концентрации кислорода происходит более сильное тушение триплетов ФС. Вследствие этого эффективность процессов как синглет–триплетной, так и собственной анигиляции падает, что приводит к падению интенсивности свечения ФС.

При фотовозбуждении в полосе поглощения P123-2Br наблюдалась фосфоресценция синглетного кислорода, в то время как P123 не способствует его образованию. Под воздействием плазмонного поля ОПС генерации синглетного кислорода, сенсибилизированного P123-2Br, увеличивается в 2,49 раз (рис. 5.1).

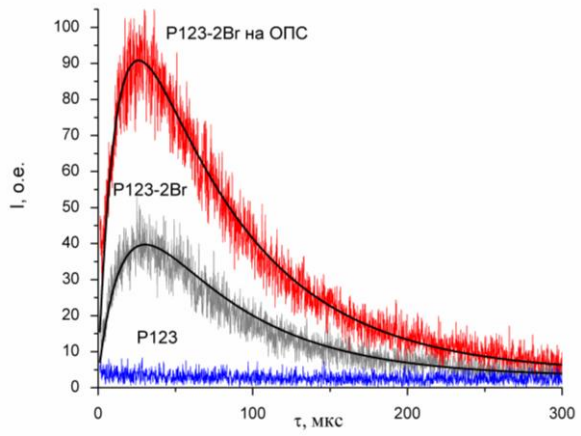


Рисунок 5.1 – Кинетика затухания фосфоресценции синглетного кислорода ($\lambda_{рег}$ = 1270 нм), сенсибилизированного красителями P123 и P123-2Br на стекле и ОПС при атмосферном давлении ($\lambda_{воз}$ = 510 нм)

Кинетики затухания фосфоресценции синглетного кислорода представлены двумя фазами – нарастания и затухания (рис. 5.1) [99] и могут быть апроксимированы в соответствии с двухэкспоненциальным уравнением (2.6).

Фаза нарастания определяется скоростью образования синглетного кислорода в результате переноса энергии от триплетов P123-2Br на $O_2(^3\Sigma_g^-)$, фаза затухания – процессом дезактивации синглетного кислорода.

По результатам фитирования экспериментально измеренных кривых была оценена длительность фазы нарастания, которая составила 16,13 мкс, а длительность фазы тушения – 75,60 мкс. Под действие плазмона длительность этих фаз уменьшилась на 24% и 5%, соответственно (таблица 5.1). Уменьшение времени жизни фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ связано с усилением радиационнго перехода $^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$.

Таблица 5.1 – Плазмонное влияние на интенсивность и время жизни фосфоресценции синглетного кислорода ($\lambda_{воз}$ = 510 нм, $\lambda_{рег}$ = 1270 нм при атмосферном давлении)

	I, о.е.	τ_{rise}, мкс	τ_{decay}, мкс	I/I_0	$\tau_{rise}/\tau_{rise\ 0}$	$\tau_{decay}/\tau_{decay\ 0}$
$O_2(^1\Delta_g)$ на стекле	60	16,13±0,77	75,60±0,91	-	-	-
$O_2(^1\Delta_g)$ на ОПС	112	12,25±1,61	71,89±0,61	2,49	0,76	0,95

Стоит отметить, что процесс дезактивации триплетных состояний более выражен для P123-2Br в присутствии плазмона. Для этого были рассчитаны константы тушения фосфоресценции молекулами кислорода на основе уравнения Штерна-Фольмера (5.4) [194]:

$$\frac{I_{ph}^0}{I_{ph}} = 1 + k_q \tau_0 \cdot [Q], \tag{5.4}$$

где I_{ph}^0 – интенсивность фосфоресценции в отсутствие $O_2(^3\Sigma_g^-)$, I_{ph} – интенсивность фосфоресценции в присутствии $O_2(^3\Sigma_g^-)$, k_q – коэффициент тушения, τ_0 – время жизни фосфоресценции в отсутствие $O_2(^3\Sigma_g^-)$, а $[Q]$ – концентрация $O_2(^3\Sigma_g^-)$.

Расчеты показали, что на зависимости относительного уменьшения интенсивности фосфоресценции красителя в присутствии плазмона и без него от концентрации O_2 (рис. 5.2) прямая линия, которая представляет зависимость с плазмонами, имеет более крутой наклон. Это связано с усилением взаимодействия между флуоресцентным веществом и плазмонами, что приводит к большему коэффициенту тушения.

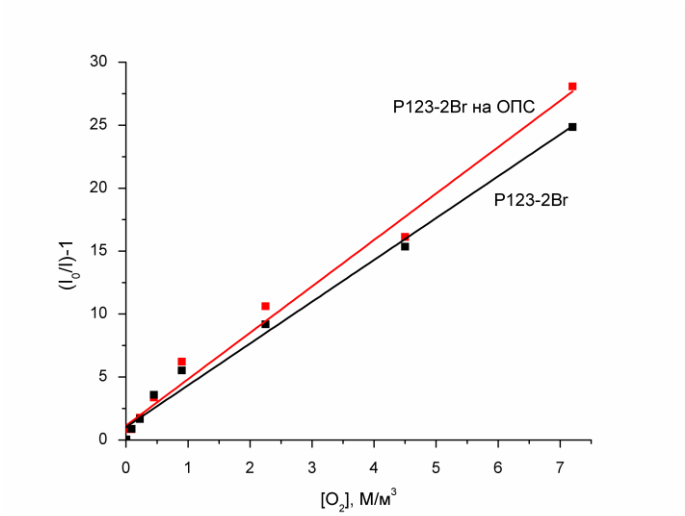


Рисунок 5.2 – Штерн-Фольмеровские константы тушения фосфоресценции P123-2Br молекулами $O_2(^3\Sigma_g^-)$ на стекле (черная линия) и ОПС (красная)

Величина коэффициента тушения (k_q) может быть использована как индикатор эффективности генерации $O_2(^1\Delta_g)$. Для пленок красителя P123-2Br на стекле k_q = 6,2*10^2 М$^{-1}$s^{-1}, а на ОПС k_q = 9,1*10^2 М$^{-1}$s^{-1}. Поскольку k_q отражает, насколько эффективно кислород тушит триплетное состояние красителя - сенсибилизатора, его значение можно косвенно связать с выходом синглетного кислорода. Чем выше k_q, тем больше триплетных состояний сенсибилизатора переносят свою энергию на молекулы кислорода в результате гетероаннигиляции, что ведет к увеличению выхода $O_2(^1\Delta_g)$.

Так же было исследовано влияние плазмонного эффекта на генерации $O_2(^1\Delta_g)$, сенсибилизированного известным ФС – БР. Под воздействием НЧ Ag происходит увеличение генерации $O_2(^1\Delta_g)$, сенсибилизированного БР, в 4,8 раз (рис. 5.3, таблица 5.2).

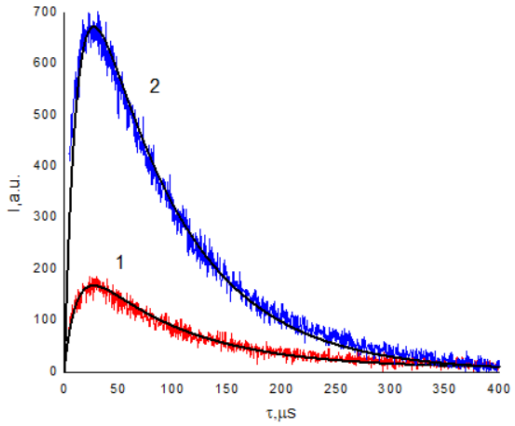


Рисунок 5.3 – Кинетика затухания фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ ($\lambda_{рег}$ = 1270 нм), сенсибилизированного БР, на стекле (1) и на ОПС (2) при атмосферном давлении ($\lambda_{воз}$ = 530 нм)

По результатам фитирования τ_{rise} составило 12,4 мкс, а τ_{decay} – 86,46 мкс. Длительность фаз нарастания и тушения фосфоресценции$O_2(^1\Delta_g)$ под действием плазмона уменьшилась на 14% и 3% соответственно.

Таблица 5.2 – Влияние ОПС на интегральные интенсивности и время жизни синглетного кислорода ($\lambda_{рег}$ = 1270 нм при атмосферном давлении ($\lambda_{воз}$ = 530 нм)

	$S \bullet 10^4$, о.е.	τ_{rise}, мкс	τ_{decay}, мкс	S/S_0	$\tau_{rise}/\tau_{rise\ 0}$	$\tau_{decay}/\tau_{decay\ 0}$
$O_2(^1\Delta_g)$ на стекле	7,77	12,40±0,93	86,46±1,1	-	-	-
$O_2(^1\Delta_g)$ на ОПС	1,63	10,61±2,31	84,23±2,44	4,8	0,86	0,97

На основе графиков Штерна-Фольмера произведен расчет констант тушения фосфоресценции БР молекулами $O_2(^3\Sigma_g^-)$ (рис. 5.4). Для пленок красителя на стекле k_q=4,99 $\bullet 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$, а на ОПС k_q=6,48 $\bullet 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$.

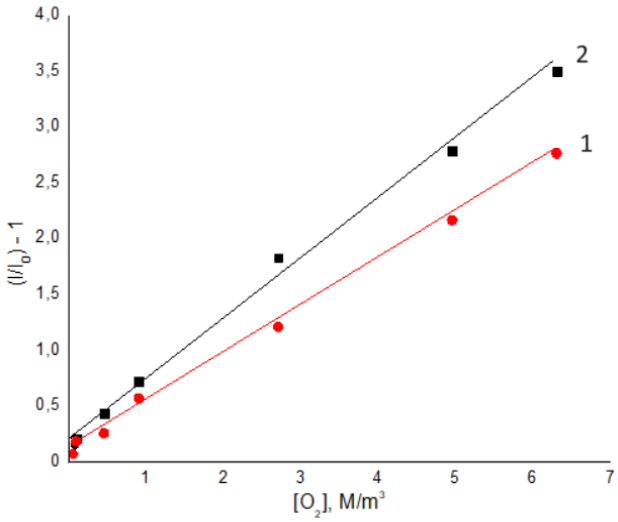


Рисунок 5.4 – Штерн-Фольмеровские константы тушения фосфоресценции БР молекулами $O_2(^3\Sigma_g^-)$ на стекле (1) и на ОПС (2)

Полученные данные свидетельствуют о том, что в плазмонном поле происходит усиление тушения триплетных молекул БР молекулярным кислородом. Плазмонный эффект способствует передаче энергии от триплетов красителя к $O_2(^3\Sigma_g^-)$ в комплексах столкновения $[T_{ФС}...^3\Sigma_g^-]$ в результате гетероаннигиляции. В последующем триплетная пара распадается с образованием молекулы синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ и $S_{0\ ФС}$.

5.2 Генерация синглетного кислорода, сенсибилизированного пирилокарбоцианиновыми красителями в присутствии плазмонных наночастиц Ag и Au

Измерения свечения $O_2(\ )$ проводили в ацетонитриле, где при атмосферном давлении длительная люминесценция красителя отсутствует. Приготовление растворов описано в разделе 2.3.

Полученные кинетики фосфоресценции $O_2(\ )$ (рис. 5.5) соответствуют экспоненциальному затуханию с характерным временем жизни ~80 мкс, что совпадает с литературными данными для ацетонитрила [271]. Фаза нарастания отсутствует. Возможно, это связано с малым временем жизни триплетов сенсибилизатора [272].

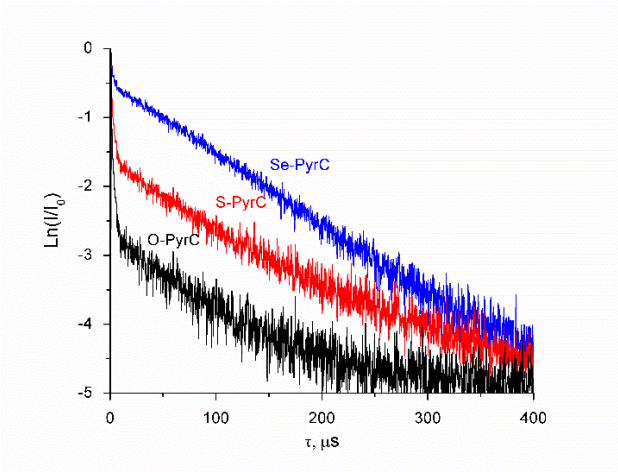


Рисунок 5.5 – Кинетики затухания фосфоресценции $O_2(\ )$, сенсибилизированного O-PyrC, S-PyrC и Se-PyrC (10^{-6} М) в ацетонитриле ($\lambda_{воз}$=650, 730, 770 нм, соответственно, $\lambda_{рег}$=1270 нм)

Se-PyrC демонстрирует максимальную эффективность за счёт наиболее сильного СОВ. Для количественной оценки был рассчитаны квантовые выходы фосфоресценции синглетного кислорода при сенсибилизации O-, S- и Se-PyrC (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Интенсивность (I_Δ), время жизни (τ_Δ) и квантовый выход (Φ_Δ) фосфоресценции $O_2(\ )$, сенсибилизированного O-, S- и Se-PyrC ($\lambda_{воз}$=650, 730, 770 нм, соответственно, $\lambda_{рег}$=1270 нм) в ацетонитриле.

	I_Δ, о.е.	τ_Δ, мкс	Φ_Δ	Φ_Δ (аналоги) [251]
O-PyrC	15	79,53±7,39	0,0077	0,0004
S-PyrC	48	80,86±4,78	0,0105	0,006
Se-PyrC	204	79,07±2,39	0,0309	0,013

Таким образом, полученные результаты показывают влияние природы гетероатома PyrC на эффективность сенсибилизации $O_2(\ )$. Несмотря на то, что при сенсибилизации PyrC наблюдается невысокий квантовый выход $O_2(\ )$, их преимуществом является более глубокое проникновение в ткани возбуждающего излучения и низкая фототоксичность [273].

НЧ Ag и Au способствуют небольшому увеличению генерации O_2( ) при концентрации НЧ 10^{-13} М (таблица 5.4). Интегральные интенсивности фосфоресценции O_2( ) в присутствии НЧ больше на 1,2% и 4,8%, сенсибилизированной красителями S-PyrC и Se-PyrC соответственно.

Таблица 5.4 – Интегральные интенсивности фосфоресценции O_2( ), сенсибилизированной S-PyrC ($\lambda_{воз}$ = 730 нм) и Se-PyrC ($\lambda_{воз}$ = 770 нм) красителями, в присутствии НЧ Ag и Au различной концентрации ($\lambda_{рег}$ = 1270 нм).

	Концентрация НЧ, М	S_{O2}, о.е	$S_{O2\ Ag}/S_{O2}$	S_{O2}, о.е	$S_{O2\ Au}/S_{O2}$
S-PyrC	0	9627	-	9432,75	-
	10^{-14}	9733,25	1,011	9470,5	1,004
	10^{-13}	9741,5	1,012	9495,75	1,007
	10^{-12}	9181,25	0,954	9440,25	1,001
Se-PyrC	0	44197,5	-	46640	-
	10^{-14}	45262,75	1,024	47887	1,027
	10^{-13}	46342	1,048	50530	1,090
	10^{-12}	44292,5	1,002	46983,25	1,007

Временя жизни фосфоресценции O_2( ) уменьшается с увеличением концентрации НЧ (таблица 5.5). Наблюдается снижение времени жизни O_2( ). Это связано с добавлением этанольного спирта, в котором аблировались НЧ Ag и Au. Время жизни O_2( ) в этаноле составляет 10-14 мкс.

Таблица 5.5 – Время жизни O_2( ), сенсибилизированного Se-PyrC ($\lambda_{рег}$=770 нм) и S-PyrC ($\lambda_{рег}$=730 нм) в присутствии плазмона ($\lambda_{рег}$=1270 нм).

Концентрация НЧ, М	Se-PyrC			S-PyrC		
	τ, мкс	χ^2	τ_{Ag}/τ_0	τ, мкс	χ^2	τ_{Ag}/τ_0
НЧ Ag						
0	71,59±0,64	1,05	-	69,22±3,36	1,13	-
10^{-14}	71,10±0,72	1,03	0,993	68,77±4,04	1,17	0,993
10^{-13}	70,52±0,47	1,07	0,985	67,88±4,19	1,09	0,980
10^{-12}	70,05±0,63	1,05	0,978	65,17±3,48	1,10	0,941
НЧ Au						
0	72,17±0,53	1,02	-	70,16±3,93	1,16	-
10^{-14}	71,43±0,61	0,99	0,99	69,72±4,11	1,10	0,994
10^{-13}	70,52±0,57	1,03	0,977	68,62±4,08	1,14	0,978
10^{-12}	70,05±0,63	1,08	0,971	66,17±4,16	1,11	0,943

В полимерных плёнках, допированных красителями S-PyrC и Se-PyrC на ОПС наблюдается увеличение генерации синглетного кислорода (рис. 5.6, таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Влияние плазмонного эффекта на фосфоресценцию $O_2(^1\Delta_g)$ (I_{O_2} τ_{O_2}) в пленке ПВБ

	$I_{O_2}^{glass}$, о.е.	$I_{O_2}^{SIF}$, о.е.	$I_{O_2}^{SIF} / I_{O_2}^{glass}$	$\tau_{O_2}^{glass}$, мкс	$\tau_{O_2}^{SIF}$, мкс	$\tau_{O_2}^{SIF} / \tau_{O_2}^{glass}$
S-PyrC	598	1835	3,07	35,44	33,67	0,95
Se-PyrC	1421	3867	2,71	12,39	9,30	0,75

Максимальные коэффициенты усиления интенсивности фосфоресценции $O_2($ $)$ составляют 3,07 раза для S-PyrC и 2,71 раза для Se-PyrC (рис. 5.6, таблица 5.6).

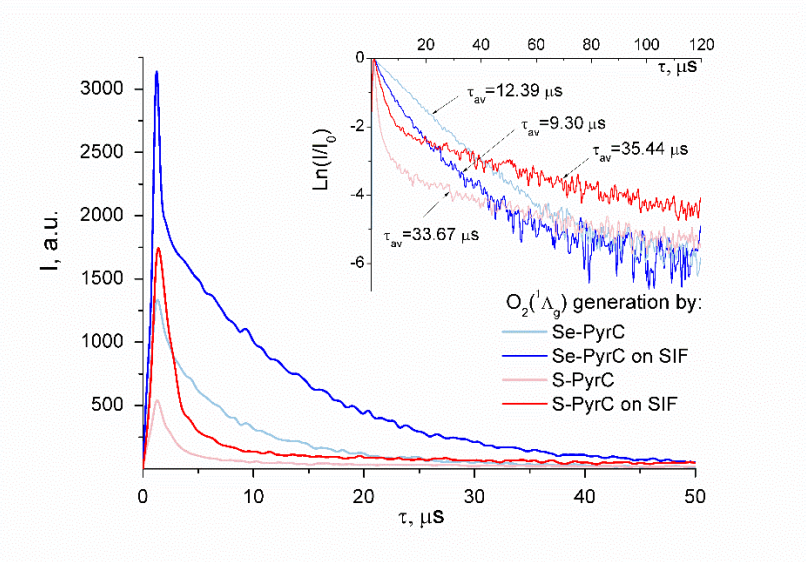


Рисунок 5.6 – Кинетики затухания фосфоресценции $O_2($ $)$ ($\lambda_р$=1270 нм), сенсибилизированного S-PyrC ($\lambda_в$=760 нм) и Se-PyrC ($\lambda_в$=800 нм) красителями в ПВБ без плазмонных НЧ и в их присутствии. На вкладке представлены кинетики фосфоресценции $O_2($ $)$ в логарифмических координатах.

Обращает на себя внимание зависимость времени жизни фосфоресценции синглетного кислорода в пленке ПВБ от вида сенсибилизатора (таблица 5.6). Для S-PyrC τ_{O_2} = 35,44 μs, а для Se-PyrC τ_{O_2} = 12,39 μs. В плазмоном поле для обоих красителей τ_{O_2} уменьшаются, что согласуется с общим механизмом влияния плазмонов на радиационные переходы в молекулярных системах [62,94,268,274]. В жидких средах, как правило, τ_{O_2} определяется свойствами растворителя и не зависит от природы сенсибилизатора и полностью согласуется с теорией [266,274,275] на основе передачи электронной энергии $O_2($ $)$ к колебаниям растворителя. Полученные результаты τ_{O_2} в пленках ПВБ

пока не удается объяснить и это будет предметом наших дальнейших исследований.

5.3 Влияние концентрации кислорода на ЗФ красителей с различным временем жизни трипленых состояний молекул органических красителей

Изучено влияние концентрации кислорода на ЗФ красителей с различным временем жизни трипленых состояний молекул органических красителей.

Выделяют несколько механизмов ЗФ. ЗФ типа Е возникает в результате термической активации триплетного состояния (T_1) хромофора, приводящей к возбужденному синглетному состоянию хромофора (S_1): $T_1 \xrightarrow{t} S_1$. ЗФ типа Е сильно зависит от температуры и имеет первый порядок по концентрации хромофора. Впервые она наблюдалась в эозине [194]. ЗФ типа Р, с другой стороны, возникает в результате столкновения двух состояний T_1, приводящего к появлению S_1 и хромофора в основном состоянии (S_0): $T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$. Интенсивность ЗФ типа Р является второго порядка по концентрации хромофора. Впервые она наблюдалась у пирена и фенантрена [194].

Кроме того, в системах, содержащих $O_2(\ )$, можно наблюдать замедленную флуоресценцию, сенсибилизированную синглетным кислородом (singlet oxygen-sensitized delayed fluorescence, SOSDF). SOSDF может возникать в результате механизма, при котором две молекулы $O_2(\ )$ передают энергию в состояние S_0 хромофора, вызывая переход в состояние S_1 ($O_2(\ )$ димолекулярная сенсибилизация ЗФ [276]. Этот механизм SOSDF наблюдался в растворе виолантрона в присутствии $O_2(\ )$ [277] или в многочисленных исследованиях интенсивного SOSDF некоторых фталоцианинах [99,278]. Было обнаружено, что скорость образования SOSDF имеет зависимость второго порядка от концентрации $O_2(\ )$. Было высказано предположение, что состояние T_1 PS действует как промежуточное, и что процесс является ступенчатым [277-280]:

$$O_2(\ ) + S_0 \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-) + T_1\ , \qquad (5.4)$$

$$T_1 + O_2(\ ) \rightarrow S_1 + O_2(^3\Sigma_g^-). \qquad (5.5)$$

Тем не менее, эксперименты [99,277-280] не позволили рассмотреть второй этап (5.5) реакции отдельно. Первый этап (5.4) энергетически невыгоден в случае ФС (тех, которые генерируют $O_2(\ )$ путем переноса энергии из состояния T_1), чья энергия триплета должна лежать выше энергии возбуждения $O_2(\ )$ (94 кДж/моль).

Напротив, реакция (5.5) является экзотермической для многих ФС. Реакция SOSDF (5.5) в основном является обратной реакцией к гашению состояния S_1 кислородом

$$S_1 + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow T_1 + O_2(\quad), \tag{5.6}$$

которая была описана для ряда флуорофоров (*например,* рубрена, диметилантрацена) в неполярных растворах, у которых энергетическая щель ΔE_{ST} больше энергии возбуждения $O_2(\quad)$ (94 кДж/моль) с константами скорости > 1×10^{10} M^{-1} s^{-1}, что близко к пределу диффузии [281].

SOSDF, образующийся непосредственно в результате реакции (5.5), иногда называют ЗФ типа Каутского-Мюллера [282,283]. С учетом процесса фотосенсибилизации вместе с реакцией (5.5), в простом кислородсодержащем растворе ФС после возбуждения коротким лазерным импульсом возможны различные процессы образования и деактивации $O_2(\quad)$ и возбужденных состояний ФС (реакции 5.1-5.3). Некоторые из реакций иллюстрируются на рисунке 5.7.

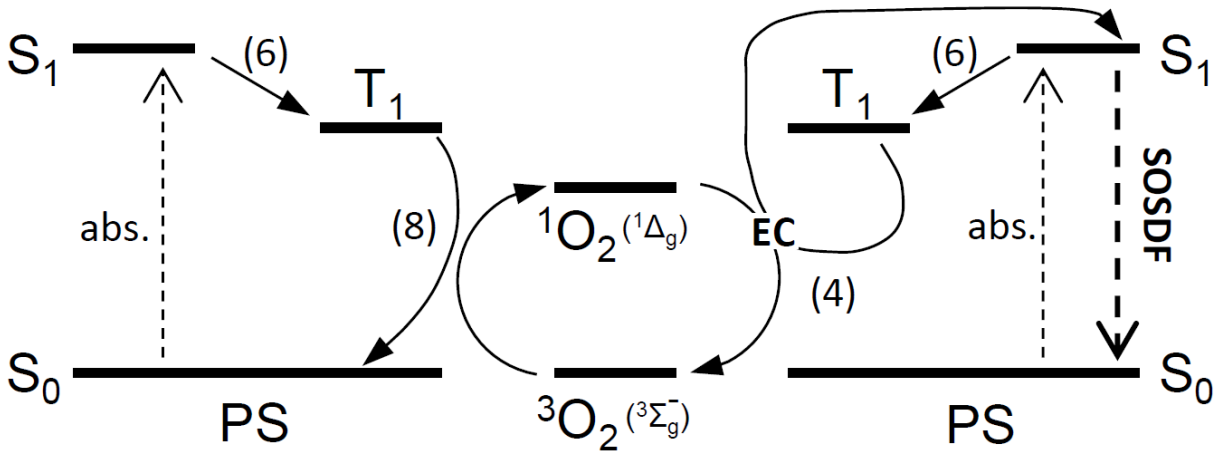


Рисунок 5.6 – Схема образования SOSDF в результате реакции (5.5) в кислородосодержащих растворах ФС после возбуждения лазерным импульсом. Нарисовано по данным [284]

Реакция (5.5) была разделена на последовательность реакций:

$$T_1 + O_2(\quad) \rightarrow [T\ ^1\Delta_g]^3, \tag{5.7}$$

$$[T\ ^1\Delta_g]^3 \rightarrow S_1 + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow S_0 + O_2(^3\Sigma_g^-) + h\upsilon_{DF}, \tag{5.8}$$

$$[T\ ^1\Delta_g]^3 \rightarrow T_1 + O_2(^3\Sigma_g^-), \tag{5.9}$$

$$[T\ ^1\Delta_g]^3 \rightarrow S_0 + O_2(^3\Sigma_g^-), \tag{5.10}$$

где $[T\ ^1\Delta_g]^3$ – комплекс столкновения возбужденных состояний ФС и $O_2(\quad)$.

Рассматривая только процессы (5.1) и (5.3), соответствующие дифференциальные уравнения дают моноэкспоненциальное распадание концентрации T_1

$$[T_1](t) = [T_1](0)\exp(-t/\tau_T) \tag{5.11}$$

с триплетным временем жизни τ_T, тогда концентрация $O_2(\ )$ может быть описана биэкспоненциальной функцией [285]

$$[O_2(^1\Delta_2)](t) = g[T_1](0)\frac{\tau_\Delta}{\tau_\Delta - \tau_T}[\exp(-t/\tau_\Delta) - \exp(-t/\tau_T)], \tag{5.12}$$

где τ_Δ – время жизни $O_2(\ )$, а g – эффективность образования $O_2(\ )$ из состояний T_1. В [286] Mosinger et al представили подробный анализ, основанный на решении полного набора дифференциальных уравнений. Процессы (5.7)–(5.10) включают реакцию T_1 с $O_2(\ )$. В [284] показано, что вклад реакций (5.7)–(5.10) в деактивацию T_1 и $O_2(\ )$ имеет относительно небольшое значение в водных растворах в исследованном диапазоне концентраций ФС. Поэтому кинетика SOSDF, отражающая зависящее от времени произведение концентраций T_1 и $O_2(\ )$, будет приблизительно описана произведением функций (5.11) и (5.12) [285]

$$I_{SOSDF}(t) = k_{(5.5)}\Phi_{fl}^{'}[O_2(^1\Delta_2)](t)\times[T_1](t) = B\exp(-t/\tau_T)\times[\exp(-t/\tau_\Delta) - \exp(-t/\tau_T)], \tag{5.13}$$

где $k_{(5.5)}$ – константа скорости процесса (5.5), $\Phi_{fl}^{'}$ – квантовый выход флуоресценции, а B – коэффициент.

На рисунке 5.7 представлены зависимости интенсивности ЗФ изучаемых красителей от концентрации кислорода $O_2(^3\Sigma_g^-)$ в криостате. Для P123-2Br, БР, O-PyrC и S-PyrC на начальном этапе увеличение концентрации кислорода способствует эффективному образованию $O_2(\ )$ через сенсибилизацию (процесс 5.1), который затем участвует в аннигиляции с триплетным сенсибилизатором (процесс 5.2), наблюдается SOSDF, вызывая усиление ЗФ красителя (рис. 5.7) [61]. Однако при высоких концентрациях кислорода преобладающим становится другой механизм: кислород начинает выступать как эффективный гаситель триплетных состояний сенсибилизатора (процесс, что сокращает их среднее время жизни (рис. 5.7)) и, следовательно, уменьшает вероятность взаимодействия с $O_2(\ )$. Это приводит к снижению интенсивности ЗФ сенсибилизатора [63].

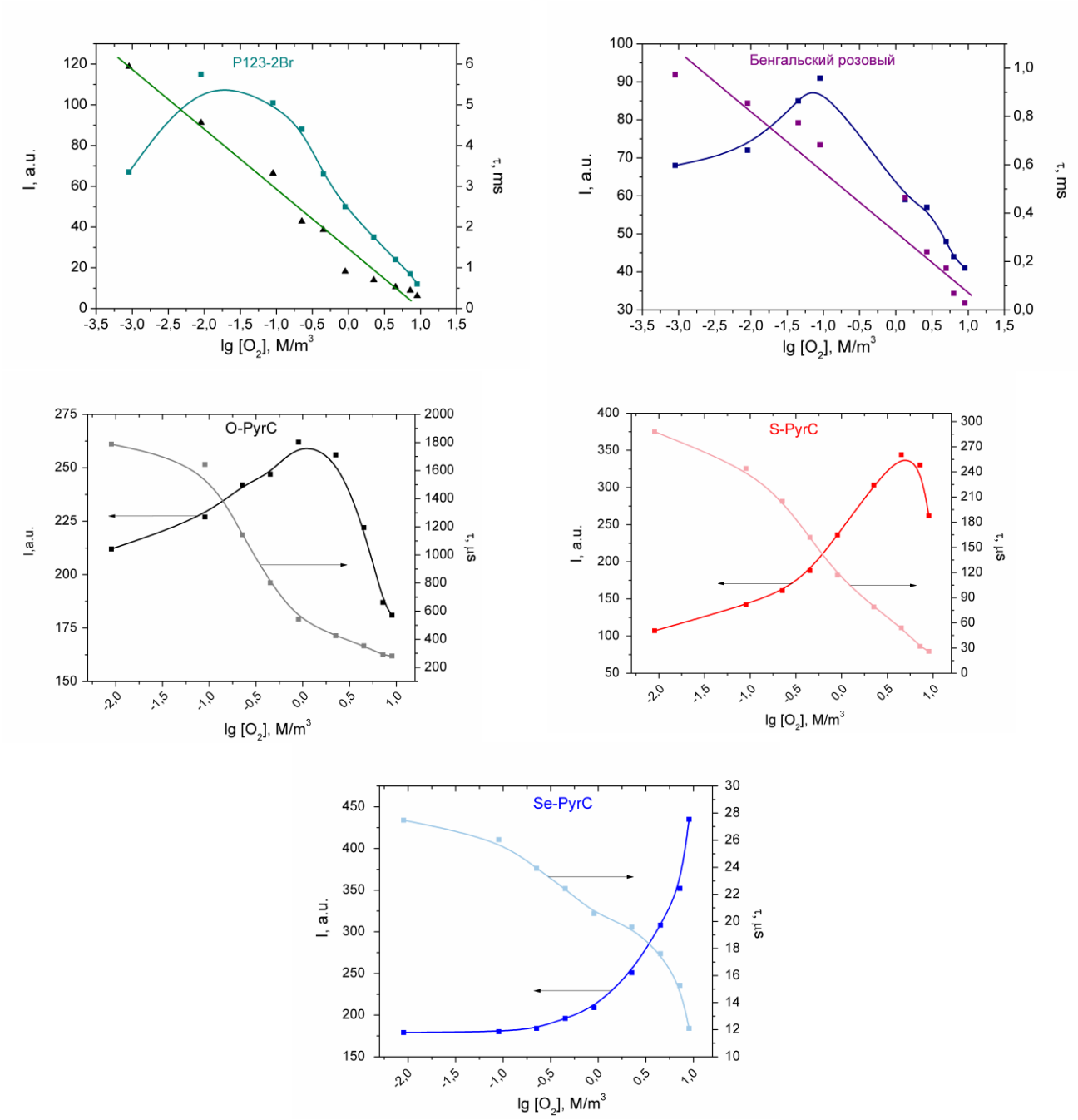


Рисунок 5.7 – Зависимость интенсивности свечения (темная линия) и времени жизни (светлая линия) ЗФ P123-2Br, БР, O-, S-, Se-PyrC красителей в ПВБ ($\lambda_{воз}$= 510, 530, 690, 760, 800 нм, $\lambda_{рег}$=540, 560, 705, 795, 840 нм, соответственно) от концентрации кислорода при комнатной температуре

Интенсивность ЗФ Se-PyrC в заданном интервале концентраций кислорода все время увеличивается (рис. 5.7). Точка перегиба будет наблюдаться при более высоких давлениях воздуха над пленкой.

Исходя из экспериментальных данных, можно предположить, что положение перегиба на зависимости интенсивности ЗФ от концентрации кислорода определяется временем жизни триплетного состояния ФС ($\tau_{ЗФ}$ = 6,3 мс, 0,85 мс, 1,89мс, 316 мкс, 28,6 мкс для P123-2Br, БР, O-, S-, Se-PyrC красителей соответственно). Для красителей с малым временем жизни

триплетного состояния для эффективного образования $O_2(\quad)$ и последующей SOSDF требуется более высокая концентрация $O_2(^3\Sigma_g^-)$. Это связано с тем, что короткоживущее состояние T_1 существует в течение ограниченного времени, и вероятность его взаимодействия с молекулами $O_2(^3\Sigma_g^-)$ возрастает только при увеличении их концентрации.

Напротив, для ФС с большим временем жизни триплетного состояния взаимодействие T_1 с $O_2(\quad)$ возможно уже при сравнительно низких концентрациях $O_2(^3\Sigma_g^-)$, поскольку длительное существование триплетного состояния повышает вероятность столкновения с молекулами кислорода. В результате максимум интенсивности SOSDF и соответствующий перегиб на кривой зависимости наблюдаются при меньших концентрациях кислорода.

Таким образом, по мере уменьшения времени жизни триплетного состояния ФС точка перегиба на зависимости интенсивности ЗФ смещается в область более высоких концентраций кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено влияние тяжёлого атома на абсорбционные и люминесцентные свойства родаминовых красителей. Показано, что ведение атомов брома в хромофорную систему приводит к батохромному сдвигу как полос поглощения, так и флуоресценции. Наблюдаемый сдвиг связан с увеличением поляризуемости молекулы и стабилизацией возбуждённого состояния вследствие эффекта тяжелого атома, а также с незначительным снижением энергетического зазора S_1–T_1. ΔE_{ST} составляет ~2661 и 1855 см$^{-1}$ для P123 и P123-2Br, соответственно. Это приводит к тому, что величина $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ для P123-2Br на два порядка больше, чем у P123. Влияние тяжелого атома Br проявляется в матричном элементе $\langle T_1|H_{SO}|S_0\rangle$ и $\langle S_1|H_{SO}|T_1\rangle$, которые в 3 и 2 раза, соответственно, больше для P123-2Br по сравнению с P123. Однако $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ у обеих молекул пренебрежимо мала в силу большой энергетической щели и не может определять полное время жизни триплетного состояния.

2. Показано, что введение тяжёлого атома приводит к заметному сокращению времени жизни флуоресценции до τ_{fl} = 2.10 ± 0.05 нс для P123-2Br, в сравнении с P123, время жизни флуоресценции которого составляет τ_{fl} = 3.48 ± 0.05 нс. Уменьшение длительности флуоресценции при введении атомов брома обусловлено тем, что состояние S_1 распадается как в основное состояние S_0, так и в нижележащие триплетные состояния из-за большого СОВ, приводящего к более быстрым интеркомбинационным переходам и более высокой концентрации молекул в триплетном состоянии, что проявляется в более интенсивной замедленной флуоресценции и фосфоресценции.

3. Предложена теоретическая модель, позволяющая оценивать квантовый выход фосфоресценции молекулы красителя в ближнем поле плазмонной НЧ. Для оценки квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции были рассчитаны константы скоростей излучательных (k_r, k_{phos}) и безызлучательных внутримолекулярных переходов (k_{IC}, k_{ISC}, k_{RISC}). Разработанная модель была апробирована на родаминовых красителях. Расчетные значения синглетного S_1 и триплетного T_1 уровней хорошо согласуются с экспериментальными данными, также как и рассчитанные квантовые выходы флуоресценции.

4. Показано, что для молекул P123-2Br $k_{RISC}(T_1 \rightarrow S_1)$ на 2 порядка больше, чем у P123. Данный процесс обуславливает появление интенсивной термоактивированной ЗФ, которая наблюдается в эксперименте.

5. В присутствии плазмонных НЧ наблюдался значительный рост эффективности всех видов свечения исследуемых родаминовых красителей. При этом скорость быстрой флуоресценции изменяется в ~5 раз для обоих красителей. В случае ЗФ и фосфоресценции эффекты усиления свечения для P123-2Br выше, чем для P123. Это можно объяснить тем, что эффект заимствования интенсивности для спин-запрещенного триплет-синглетного перехода ($T_1 \rightarrow S_0$) из разрешенных $S_n \rightarrow S_0$ переходов выше у молекул с тяжелым атомом. Максимальные значения увеличения эффективности

фосфоресценции наблюдается на расстоянии 4–5 нм от поверхности НЧ, которое также согласуется с экспериментальными наблюдениями.

6. Исследовано влияние плазмонного эффекта островковых пленок серебра на поглощение, флуоресценцию и длительную люминесценцию бенгальской розы в пленках ПВБ. Под воздействием плазмона оптическая плотность красителя возросла в 3,3 раза, интенсивность флуоресценции – в 8,5 раза, а ЗФ и фосфоресценцию – в 7,08 и в 10,21 раз, соответственно. Показано, что в плазмоном поле металлических НЧ происходит как увеличение скорости возбуждения, так и рост скоростей радиационного распада возбужденных синглетных и триплетных состояний.

7. Исследованы фотофизические свойства PyrC красителей (O-, S- и Se-PyrC) в растворах и полимерных пленках. Показано, что замена гетероатома (O → S → Se) приводит к последовательному батохромному сдвигу спектров поглощения и флуоресценции за счет сужения энергетического зазора HOMO–LUMO. Одновременно наблюдается снижение квантового выхода и времени жизни флуоресценции, что связано с увеличением эффективности интеркомбинационного перехода из-за роста матричного элемента спин-орбитального взаимодействия.

8. Показано, что структуры T_1 и S_1 состояний схожи и представлены почти чистыми $\pi\rightarrow\pi^*$ возбуждениями в полиметиновой цепи, сопряженной с пирилиевыми кольцами и несущей большой вклад халькогенов. Значения МЭ СОВ $\langle S_1|H_{SO}|T_1\rangle$ низки для всех красителей из-за планарности хромофорной части, хотя боковые фенильные кольца отклоняются от плоскости хромофора. Эти отклонения увеличиваются с увеличением массы халькогена и приводят к небольшому наклону 4pz-орбитали атома Se, что вызывает рост значения МЭ СОВ $\langle S_1|H_{SO}|T_1\rangle$ примерно на два порядка. Природа ЭТА для преимущественно чистых состояний $3(\pi\pi^*)$ и $1(\pi\pi^*)$ в красителях PyrC нетривиальна и основана на σ-π смешивании, вызывающем вклад орбитального углового момента в увеличение значения МЭ СОВ. Таким образом, отклонения от планарности боковых фенильных колец являются одной из главных причин ЭТА.

9. Для всех красителей O-, S- и Se-PyrC в полимерных пленках ПВБ наблюдалась замедленная флуоресценция, вызванная обратным интеркомбинационным переходом из состояния T_1 в состояние S_1. Для красителя Se-PyrC наблюдается фосфоресценция в ближнем ИК-диапазоне из-за специфического ЭТА, зависящего от структурных искажений.

10. Показано, что под влиянием локализованного плазмонного резонанса, возникающего на ОПС, наблюдаются изменения в спектральных свойствах PyrC красителей. Зарегистрировано увеличение D в спектрах поглощения красителей. D увеличилась в 1.59, 1.41 и 1.39 для O-, S-, Se-PyrC красителей, соответственно. Степень усиления флуоресценции красителей различается в зависимости от гетероатома. Наименьшее относительное усиление наблюдается для Se-PyrC красителя (увеличение в 1.24 раза), тогда как для O- и S-PyrC красителей оно составляет 2.58 и 2.01, соответственно. Это согласуется с тем, что красители с тяжёлым атомом демонстрируют более слабое усиление флуоресценции за счёт большей вероятности перехода в триплетное состояние

посредствам усиления ИКК канала. Время жизни флуоресценции для всех красителей уменьшается на поверхности ОПС, что является следствием увеличения скорости радиационного распада S_1-состояния.

11. Изучено влияние плазмонных НЧ на длительное свечение PyrC красителей. Наблюдается усиление термоактивированной ЗФ. Усиление локального поля способствует росту интенсивности ЗФ: у O-PyrC - в 2.14 раза, S-PyrC – 2.8 раза, Se-PyrC – 2.09 раза. Это связано с плазмонным увеличением радиационных переходов и изменением соотношения скоростей ISC/RISC процессов, что способствует более эффективной конверсии триплетных состояний в синглетные. Аналогичное усиление наблюдается для фосфоресценции Se-PyrC в 1,81 раза. Это указывает на плазмонное усиление радиационных переходов из триплетных состояний. Вклад поверхностных плазмонов приводит к увеличению вероятности спонтанного излучения из T_1 уровня.

12. На основе расчета констант тушения БР молекулами $O_2(^3\Sigma_g^-)$ показано, что плазмонный эффект способствует усилению передачи энергии от триплетов красителя к молекулам $O_2(^3\Sigma_g^-)$ в комплексах столкновения $[T_{ФС}...^3\Sigma_g^-]$ в результате гетероаннигиляции. В последующем триплетная пара распадается с образованием молекулы $O_2(\ )$ и молекулы фотосенсибилизатора в основном состоянии. Плазмонный эффект НЧ серебра приводит к увеличению генерации $O_2(\ )$ в 4,8 раз.

13. Константы Штерна-Фольмера для P123-2Br на подложках ОПС демонстрируют более высокий коэффициент тушения, что указывает на повышение эффективности передачи энергии в триплетное состояние кислорода. В присутствии плазмонных НЧ наблюдается увеличение генерации $O_2(\ )$, сенсибилизированного P123-2Br. На образцах P123 генерации $O_2(\ )$ нет.

14. Показано, что Se-PyrC демонстрирует наибольшую эффективность генерации $O_2(\ )$ ($\Phi_\Delta \approx 0{,}03$). Плазмонное усиление сенсибилизированной фосфоресценции $O_2(\ )$ указывает на возможность управления межсистемными переходами и сенсибилизацией кислорода. Полученные результаты подтверждают потенциал пирилокарбоцианинов, в качестве фотосенсибилизаторов ближнего ИК-диапазона.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Dergachev I.D., Dergachev V.D., Rooein M. et al. Predicting kinetics and dynamics of spin-dependent processes // Accounts of Chemical Research. – 2023. – Vol. 56, Issue 7. – P. 856-866.

2 Mukherjee S., Fedorov D.A., Varganov S.A. Modeling spin-crossover dynamics // Annual Review of Physical Chemistry. – 2021. – Vol. 72, Issue 1. – P. 515-540.

3 Mai S., Marquetand P., González L.A general method to describe intersystem crossing dynamics in trajectory surface hopping // International Journal of Quantum Chemistry. – 2015. – Vol. 115, Issue 18. – P. 1215-1231.

4 Ortega P., Gil-Guerrero S., González-Sánchez L. et al. Spin-forbidden addition of molecular oxygen to stable enol intermediates—decarboxylation of 2-methyl-1-tetralone-2-carboxylic acid // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24, Issue 8. – P. 7424.

5 Peng W., Wang Y.H., He J. et al. Tailoring Fluorescence–Phosphorescence Emission with a Single Nanocavity // Journal of the American Chemical Society. – 2023. – Vol. 145, Issue 37. – P. 20381-20388.

6 Qiu W., Cai X., Chen Z. et al. A “flexible” purely organic molecule exhibiting strong spin–orbital coupling: toward nondoped room-temperature phosphorescence OLEDs // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2022. – Vol. 13, Issue 22. – P. 4971-4980.

7 Qiu W., Cai X., Chen Z. et al. A “flexible” purely organic molecule exhibiting strong spin–orbital coupling: toward nondoped room-temperature phosphorescence OLEDs // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2022. – Vol. 13, Issue 22. – P. 4971-4980.

8 Gillett A.J., Pershin A., Pandya R. et al. Dielectric control of reverse intersystem crossing in thermally activated delayed fluorescence emitters // Nature materials. – 2022. – Vol. 21, Issue 10. – P. 1150-1157.

9 Lucky S.S., Soo K.C., Zhang Y. Nanoparticles in photodynamic therapy //Chemical reviews. – 2015. – Vol. 115, Issue 4. – P. 1990-2042.

10 Tavakkoli Yaraki M., Liu B., Tan Y.N. Emerging strategies in enhancing singlet oxygen generation of nano-photosensitizers toward advanced phototherapy // Nano-Micro Letters. – 2022. – Vol. 14, Issue 1. – P. 123.

11 Uoyama H., Goushi K., Shizu K. et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence // Nature. – 2012. – Vol. 492, Issue 7428. – P. 234-238.

12 Marian C.M. Understanding and controlling intersystem crossing in molecules // Annual review of physical chemistry. – 2021. – Vol. 72, Issue 1. – P. 617-640.

13 May S.R., Climent C., Tao Z. et al. Spin–orbit versus hyperfine coupling-mediated intersystem crossing in a radical pair // The Journal of Physical Chemistry A. – 2023. – Vol. 127, Issue 16. – P. 3591-3597.

14 Richter M., Marquetand P., Gonzalez-Vazquez J. et al. Femtosecond intersystem crossing in the DNA nucleobase cytosine // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2012. – Vol. 3, Issue 21. – P. 3090-3095.

15 Wang S., Zhang C., Fang F. et al. Beyond traditional light: NIR-II light-activated photosensitizers for cancer therapy // Journal of Materials Chemistry B. – 2023. – Vol. 11, Issue 35. – P. 8315-8326.

16 Chen X., Lin Z., Cheng N. et al. Recent advances in NIR-II photothermal and photodynamic therapies for drug-resistant wound infections // Materials Today Bio. – 2025. – Vol. 32. – P. 101871.

17 Dariva C.G., Coelho J.F. J., Serra A.C. Near infrared light-triggered nanoparticles using singlet oxygen photocleavage for drug delivery systems // Journal of Controlled Release. – 2019. – Vol. 294. – P. 337-354.

18 Liu W., He S., Ma X. et al. Near–infrared heptamethine cyanine photosensitizers with efficient singlet oxygen generation for anticancer photodynamic therapy // Angewandte Chemie International Edition. – 2024. – Vol. 63, Issue 47. – P. 202411802.

19 Константинова Е.И., Минаев Б.Ф., Цибульникова А.В. и др. Динамика термолюминесценции при двойном лазерном Vis-IR возбуждении молекул эозина с кислородом и наночастицами серебра в пленке поливинилбутираля // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 126, Issue 2. – С. 126-133.

20 D'Andrade B. Molecules that convert heat into light // Nature. – 2012. – Vol. 492, Issue 7428. – P. 197-197.

21 Menshova E.P., Ibrayev N.K., Strekal N.D. Plasmon-enhanced sensitization of singlet oxygen on silver island films // Bulletin of the Karaganda University" Physics Series". – 2024. – Vol. 11429, Issue 2. – P. 6-18.

22 Ye Y., Zhao S., Pang E. et al. Indacenodithienothiophene-based ADA-type phototheranostics for immuno-phototherapy // Journal of Nanobiotechnology. – 2025. – Vol. 23, Issue 1. – P. 309.

23 Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии / пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 496 с.

24 Turro N.J. Modern molecular photochemistry. – University science books, 1991.

25 May V., Kühn O. Charge and energy transfer dynamics in molecular systems. – John Wiley & Sons, 2023. – P. 544.

26 Valiev R.R., Cherepanov V.N., Nasibullin R.T. et al. Calculating rate constants for intersystem crossing and internal conversion in the Franck–Condon and Herzberg–Teller approximations // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 21, Issue 34. – P. 18495-18500.

27 Baryshnikov G., Minaev B., Ågren H. Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon // Chemical reviews. – 2017. – Vol. 117, Issue 9. – P. 6500-6537.

28 Kühn S., Håkanson U., Rogobete L. et al. Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna // Physical review letters. – 2006. – Vol. 97, Issue 1. – P. 017402.

29 Marian C.M. Spin–orbit coupling and intersystem crossing in molecules //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – T. 2, Issue 2. – P. 187-203.

30 Ermolaev V.L., Sveshnikova E.B. Degradation paths of the electron excitation energy in organic molecules, in the Jablonski scheme // Acta Phys. Pol. – 1968. – Vol. 34. – P. 771-790

31 Solov'ev K.N., Borisevich E.A. Intramolecular heavy-atom effect in the photophysics of organic molecules // Physics-Uspekhi. – 2005. – Vol. 48, Issue 3. – P. 231-253.

32 Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния – М.: Мир, 1972. – 449 с.

33 Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М: Эдиториас УРСС, – 2021. – 896 с.

34 Penfold T.J., Gindensperger E., Daniel C. et al. Spin-vibronic mechanism for intersystem crossing // Chemical reviews. – 2018. – Vol. 118, Issue 15. – P. 6975-7025.

35 Valiev R.R., Nasibullin R.T., Cherepanov V.N. et al. Fast estimation of the internal conversion rate constant in photophysical applications // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23, Issue 11. – P. 6344-6348.

36 Pope T., Eng J., Monkman A. et al. Spin-vibronic intersystem crossing and molecular packing effects in heavy atom free organic phosphor // Journal of chemical theory and computation. – 2024. – Vol. 20, Issue 3. – P. 1337-1346.

37 Valiev R.R., Cherepanov V.N., Baryshnikov G.V. et al. First-principles method for calculating the rate constants of internal-conversion and intersystem-crossing transitions // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20, Issue 9. – P. 6121-6133.

38 Tatchen J., Gilka N., Marian C. M. Intersystem crossing driven by vibronic spin–orbit coupling: a case study on psoralen // Physical chemistry chemical physics. – 2007. – Vol. 9, Issue 38. – P. 5209-5221.

39 Dinkelbach F., Bracker M., Kleinschmidt M. et al. Large inverted singlet–triplet energy gaps are not always favorable for triplet harvesting: Vibronic coupling drives the (reverse) intersystem crossing in heptazine derivatives // The Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – Vol. 125, Issue 46. – P. 10044-10051.

40 Kim H., Min S.K. An efficient reverse intersystem crossing process exploiting non-bonding states in an inverted singlet–triplet gap system // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2025. – Vol. 27, Issue 16. – P. 8267-8274.

41 El-Sayed M.A. Origin of the phosphorescence radiation in aromatic hydrocarbons // Nature. – 1963. – Vol. 197, Issue 4866. – P. 481-482.

42 Valiev R.R., Merzlikin B.S., Nasibullin R.T. et al. The role of X–H bonds (X= C, N and O) in internal conversion processes: dibenzoterrylene as an example // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2025. – Vol. 27, Issue 32. – P. 16853-16864.

43 Zhan C., Chen X.J., Yi J. et al. From plasmon-enhanced molecular spectroscopy to plasmon-mediated chemical reactions // Nature Reviews Chemistry. – 2018. – Vol. 2, Issue 9. – P. 216-230.

44 Kravets V.G., Kabashin A.V., Barnes W.L. et al. Plasmonic surface lattice resonances: a review of properties and applications // Chemical reviews. – 2018. – Vol. 118, Issue 12. – P. 5912-5951.

45 Hojjat Jodaylami M., Masson J.F., Badia A. Surface plasmon resonance sensing // Nature Reviews Methods Primers. – 2025. – Vol. 5, Issue 1. – P. 47.

46 Hartland G.V., Schatz G. Virtual issue: plasmon resonances-a physical chemistry perspective // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115, Issue 31. – P. 15121-15123.

47 Jana J., Ganguly M., Pal T. Enlightening surface plasmon resonance effect of metal nanoparticles for practical spectroscopic application // RSC advances. – 2016. – Vol. 6, Issue 89. – P. 86174-86211.

48 Willets K.A. Probing local electromagnetic field enhancements on the surface of plasmonic nanoparticles // Progress in surface science. – 2012. – Vol. 87, Issue 9-12. – P. 209-220.

49 Lu Z., Ji J., Ye H. et al. Quantifying the ultimate limit of plasmonic near-field enhancement // Nature Communications. – 2024. – Vol. 15, Issue 1. – P. 8803.

50 Alvarez-Puebla R.A., Li J.F., Ling X.Y. Introduction to advances in plasmonics and its applications // Nanoscale. – 2021. – Vol. 13, Issue 12. – P. 5935-5936.

51 Wood R.W. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1902. – Vol. 4, Issue 21. – P. 396-402.

52 Maxwell-Garnett J.C. Colours in metal glasses and in metallic films // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. – 1904. – Vol. 203, Issue 359–371. – P. 385-420.

53 Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // Annalen der Physik. – 1908. – Vol. 330, Issue 3. – P. 377-445.

54 Pines D., Bohm D. A collective description of electron interactions: II. Collective vs individual particle aspects of the interactions // Physical Review. – 1952. – Vol. 85, Issue 2. – P. 338.

55 Todorov R., Hristova-Vasileva T. Review of the current state of optical characterization and design of electronic states in plasmonic materials — from noble metals to silverene and goldene // Nanomaterials. – 2025. – Vol. 15, Issue 20. – P. 1548.

56 Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // Chemical Physics Letters. – 1974. – Vol. 26, Issue 2. – P. 163-166.

57 Wang A.X., Kong X. Review of recent progress of plasmonic materials and nanostructures for surface-enhanced Raman scattering // Materials. – 2015. – Vol. 8, Issue 6. – P. 3024-3052.

58 Anker J.N., Hall W.P., Lyandres O. et al. Biosensing with plasmonic nanosensors // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7, Issue 6. – P. 442-453.

59 Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 107, Issue 3. – P. 668-677.

60 Dykman L., Khlebtsov N. Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives // Chemical Society Reviews. – 2012. – Vol. 41, Issue 6. – P. 2256-2282.

61 Huang X., El-Sayed M.A. Gold nanoparticles: optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy // Journal of Advanced Research. – 2010. – Vol. 1, Issue 1. – P. 13-28.

62 Lakowicz J.R. Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission // Analytical Biochemistry. – 2005. – Vol. 337, Issue 2. – P. 171-194.

63 Geddes C.D. Metal-enhanced fluorescence // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15, Issue 45. – P. 19537.

64 Seliverstova E.V., Ibrayev N., Omarova G. et al. Competitive influence of the plasmon effect and energy transfer between chromophores and Ag nanoparticles on the fluorescent properties of indopolycarbocyanine dyes // Journal of Luminescence. – 2021. – Vol. 235. – P. 118000.

65 Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 96, Issue 11. – P. 113002.

66 Pechstedt K., Whittle T., Baumberg J. et al. Photoluminescence of colloidal CdSe/ZnS quantum dots: the critical effect of water molecules // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114, Issue 28. – P. 12069-12077.

67 Ibrayev N.K., Aimukhanov A.K. Influence of plasmon resonance in silver nanoparticles on the properties of stimulated emission of 1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-diethylpyrromethene-difluoroborate molecules in film of porous aluminum oxide // Optics & Laser Technology. – 2019. – Vol. 115. – P. 246-250.

68 Seliverstova E.V., Ibrayev N.K. Plasmon-enhanced stimulated emission of chromene dye // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 735, Issue 1. – P. 012018.

69 Aimukhanov A.K., Ibrayev N.K. Influence of gold nanoparticles on the properties of stimulated emission of 6-amino-1H-phenalen-1-one in the pores of anodized aluminum oxide // Journal of Luminescence. – 2018. – Vol. 204. – P. 216-220.

70 Lee P.C., Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols // The Journal of Physical Chemistry. – 1982. – Vol. 86, Issue 17. – P. 3391-3395.

71 Baker G.A. Nanophotonics / P.N. Prasad. – Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2004. – P. 416.

72 Wang Y., Ding T. Optical tuning of plasmon-enhanced photoluminescence // Nanoscale. – 2019. – Vol. 11, Issue 22. – P. 10589-10594.

73 Ranjan R., Esimbekova E.N., Kirillova M.A. et al. Metal-enhanced luminescence: current trend and future perspectives — a review // Analytica Chimica Acta. – 2017. – Vol. 971. – P. 1-13.

74 Seliverstova E.V., Ibrayev N.K., Zhumabekov A.Z. The effect of silver nanoparticles on the photodetecting properties of the TiO_2/graphene oxide nanocomposite // Optics and Spectroscopy. – 2020. – Vol. 128, Issue 9. – P. 1449-1457.

75 Knoblauch R., Bui B., Raza A. et al. Heavy carbon nanodots: a new phosphorescent carbon nanostructure // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20, Issue 22. – P. 15518-15527.

76 Minaev B.F. Electronic mechanisms of molecular oxygen activation // Russian Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 76, Issue 11. – P. 989-1011.

77 Dolmans D.E., Fukumura D., Jain R.K. Photodynamic therapy for cancer // Nature Reviews Cancer. – 2003. – Vol. 3, Issue 5. – P. 380-387.

78 Ishchenko A.A., Syniugina A.T. Structure and photosensitizer ability of polymethine dyes in photodynamic therapy: a review // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2023. – Vol. 58, Issue 6. – P. 373-401.

79 Wainwright M. Photodynamic antimicrobial chemotherapy (PACT) // Journal of Antimicrobial Chemotherapy. – 1998. – Vol. 42, Issue 1. – P. 13-28.

80 Minaev B. The spin of dioxygen as the main factor in pulmonology and respiratory care // Archives of Pulmonology and Respiratory Care. – 2022. – Vol. 8, Issue 1. – P. 28-33.

81 Aebisher D., Szpara J., Bartusik-Aebisher D. Advances in medicine: photodynamic therapy // International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – Vol. 25, Issue 15. – P. 8258.

82 Rayaroth M.P., Aravind U.K., Boczkaj G. et al. Singlet oxygen in the removal of organic pollutants: an updated review // Chemosphere. – 2023. – Vol. 345. – P. 140203.

83 Guillet J.E., Sherren J., Gharapetian H.M. et al. Prospects for solar synthesis I: a new method for singlet oxygen reactions using natural sunlight // Journal of Photochemistry. – 1984. – Vol. 25, Issue 2–4. – P. 501-509.

84 Bregnhøj M., Prete M., Turkovic V. et al. Oxygen-dependent photophysics and photochemistry of prototypical compounds for organic photovoltaics // Methods and Applications in Fluorescence. – 2020. – Vol. 8, Issue 1. – P. 014001.

85 Namdas E.B., Hsu B.B., Liu Z. et al. Phosphorescent light-emitting transistors: harvesting triplet excitons // Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21, Issue 48. – P. 4957-4961.

86 Mishra H., Mali B.L., Karolin J. et al. Experimental and theoretical study of the distance dependence of metal-enhanced fluorescence, phosphorescence and delayed fluorescence // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15, Issue 45. – P. 19538-19544.

87 Zhang Y., Aslan K., Previte M.J. et al. Metal-enhanced phosphorescence: interpretation in terms of triplet-coupled radiating plasmons // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110, Issue 49. – P. 25108-25114.

88 Bangle R.E., Li H., Mikkelsen M.H. Uncovering the mechanisms of triplet–triplet annihilation upconversion enhancement via plasmonic nanocavity tuning // ACS Nano. – 2023. – Vol. 17, Issue 23. – P. 24022-24032.

89 Pacioni N.L., González-Béjar M., Alarcón E. et al. Surface plasmons control the dynamics of excited triplet states in the presence of gold nanoparticles // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132, Issue 18. – P. 6298-6299.

90 Enustun B.V., Turkevich J. Coagulation of colloidal gold // Journal of the American Chemical Society. – 1963. – Vol. 85, Issue 21. – P. 3317-3328.

91 Takeshima N., Sugawa K., Tahara H. et al. Plasmonic silver nanoprism-induced emissive mode control between fluorescence and phosphorescence // ACS Nano. – 2019. – Vol. 13, Issue 11. – P. 13244-13256.

92 Ostrowski J.C., Mikhailovsky A., Bussian D.A. et al. Enhancement of phosphorescence by surface-plasmon resonances in colloidal metal nanoparticles: the role of aggregates // Advanced Functional Materials. – 2006. – Vol. 16, Issue 9. – P. 1221-1227.

93 Seo C., Lee J., Kim M.S. et al. Plasmon-enhanced phosphorescence of hybrid thin films of metal-free purely organic phosphor and silver nanoparticles // Chemical Physics Letters. – 2017. – Vol. 676. – P. 134-139.

94 Temirbayeva D., Ibrayev N., Kucherenko M. Distance dependence of plasmon-enhanced fluorescence and delayed luminescence of molecular planar nanostructures // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 243. – P. 118642.

95 Kim K.S., Zakia M., Yoon J. et al. Metal-enhanced fluorescence in polymer composite films with Au@Ag@SiO_2 nanoparticles and InP@ZnS quantum dots // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9, Issue 1. – P. 224-233.

96 Demidova T.N., Hamblin M.R. Photodynamic therapy targeted to pathogens // International Journal of Immunopathology and Pharmacology. – 2004. – Vol. 17, Issue 3. – P. 245-254.

97 Minaev B.F. Dioxygen and reactive oxygen species' paramagnetic properties are important factors in dermatology // International Journal of Dermatology and Clinical Research. – 2022. – Vol. 8, Issue 1. – P. 16-23.

98 Минаев Б.Ф. Электронные механизмы активации молекулярного кислорода // Успехи химии. – 2008. – Т. 76, Issue 11. – С. 1059-1083.

99 Krasnovsky A.A. Luminescence and photochemical studies of singlet oxygen photonics // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2008. – Vol. 196, Issue 2–3. – P. 210-218.

100 Socha K., Gusev I., Mroczko P. et al. Light-activated antimicrobial coatings: the great potential of organic photosensitizers // RSC Advances. – 2025. – Vol. 15, Issue 10. – P. 7905-7925.

101 Lopez E.J.G., Santamarina S.C., Alvarez M.G. et al. Porphycenes as broad-spectrum antimicrobial photosensitizers. Potentiation with potassium iodide // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2023. – Vol. 435. – P. 114288.

102 Chin W.W.L., Heng P.W.S., Thong P.S.P. et al. Improved formulation of photosensitizer chlorin e6 polyvinylpyrrolidone for fluorescence diagnostic imaging and photodynamic therapy of human cancer // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2008. – Vol. 69, Issue 3. – P. 1083-1093.

103 Li X., Zheng B.D., Peng X.H. et al. Phthalocyanines as medicinal photosensitizers: developments in the last five years // Coordination Chemistry Reviews. – 2019. – Vol. 379. – P. 147-160.

104 Yan D.M., Zhao Q.Q., Rao L. et al. Eosin Y as a redox catalyst and photosensitizer for sequential benzylic C–H amination and oxidation // Chemistry – A European Journal. – 2018. – Vol. 24, Issue 63. – P. 16895-16901.

105 Ebaston T.M., Nakonechny F., Talalai E. et al. Iodinated xanthene-cyanine NIR dyes as potential photosensitizers for antimicrobial photodynamic therapy // Dyes and Pigments. – 2021. – Vol. 184. – P. 108854.

106 Galdino D.Y.T., da Rocha Leódido G., Pavani C. et al. Photodynamic optimization by combination of xanthene dyes on different forms of Streptococcus mutans: an in vitro study // Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. – 2021. – Vol. 33. – P. 102191.

107 Morikawa F., Fukuda M., Naganuma M. et al. Phototoxic reaction to xanthene dyes induced by visible light // The Journal of Dermatology. – 1976. – Vol. 3, Issue 2. – P. 59-67.

108 Garcia V.G., Longo M., Gualberto Júnior E.C. et al. Effect of the concentration of phenothiazine photosensitizers in antimicrobial photodynamic therapy on bone loss and the immune inflammatory response of induced periodontitis in rats // Journal of Periodontal Research. – 2014. – Vol. 49, Issue 5. – P. 584-594.

109 Vara J., Gualdesi M.S., Bertolotti S.G. et al. Two phenothiazine dyes as photosensitizers for the production of singlet oxygen: photophysics, photochemistry and effects of aggregation // Journal of Molecular Structure. – 2019. – Vol. 1181. – P. 1-7.

110 Giraudeau C., Moussaron A., Stallivieri A. et al. Indocyanine green: photosensitizer or chromophore? Still a debate // Current Medicinal Chemistry. – 2014. – Vol. 21, Issue 16. – P. 1871-1897.

111 Nyga A., Czerwińska-Główka D., Krzywiecki M. et al. Covalent immobilization of organic photosensitizers on the glass surface: toward the formation of the light-activated antimicrobial nanocoating // Materials. – 2021. – Vol. 14, Issue 11. – P. 3093.

112 Cahan R., Schwartz R., Langzam Y. et al. Light-activated antibacterial surfaces comprise photosensitizers // Photochemistry and Photobiology. – 2011. – Vol. 87, Issue 6. – P. 1379-1386.

113 Ashen-Garry D., Selke M. Singlet oxygen generation by cyclometalated complexes and applications // Photochemistry and Photobiology. – 2014. – Vol. 90, Issue 2. – P. 257-274.

114 Klausen M., Ucuncu M., Bradley M. Design of photosensitizing agents for targeted antimicrobial photodynamic therapy // Molecules. – 2020. – Vol. 25, Issue 22. – P. 5239.

115 Dong J., Ghiladi R.A., Wang Q. et al. Protoporphyrin IX conjugated bacterial cellulose via diamide spacer arms with specific antibacterial photodynamic inactivation against Escherichia coli // Cellulose. – 2018. – Vol. 25, Issue 3. – P. 1673-1686.

116 Jiang C., Dejarnette S., Chen W. et al. Color-variable dual-dyed photodynamic antimicrobial PET/cotton blended fabrics // Photochemical & Photobiological Sciences. – 2023. – Vol. 22, Issue 7. – P. 1573-1590.

117 Yao T., Wang J., Xue Y.F. et al. A photodynamic antibacterial spray-coating based on the host–guest immobilization of the photosensitizer methylene blue // Journal of Materials Chemistry B. – 2019. – Vol. 7, Issue 33. – P. 5089-5095.

118 He Y.Q., Tang J.H. Anthracene-based endoperoxides as self-sensitized singlet oxygen carriers for hypoxic tumor photodynamic therapy // Advanced Healthcare Materials. – 2025. – Vol. 14, Issue 2. – P. 2403009.

119 Zhu S., Ukwatta R.H., Cai X. et al. The physicochemical and photodynamic inactivation properties of corn starch/erythrosine B composite film and its application on pork preservation // International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – Vol. 225. – P. 112-122.

120 Calavia P.G., Bruce G., Pérez-García L. et al. Photosensitiser–gold nanoparticle conjugates for photodynamic therapy of cancer // Photochemical & Photobiological Sciences. – 2018. – Vol. 17, Issue 11. – P. 1534-1552.

121 Vankayala R., Sagadevan A., Vijayaraghavan P. et al. Metal nanoparticles sensitize the formation of singlet oxygen // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Vol. 50, Issue 45. – P. 10640.

122 Li Y., Li Y., Bai Y. et al. Semiconductor ZnO-based photosensitizer core–shell upconversion nanoparticle heterojunction for photodynamic therapy // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10, Issue 63. – P. 38416–38423.

123 Macyk W., Szaciłowski K., Stochel G. et al. Titanium (IV) complexes as direct TiO_2 photosensitizers // Coordination Chemistry Reviews. – 2010. – Vol. 254, Issue 21–22. – P. 2687-2701.

124 Diaz-Diestra D., Gholipour H. M., Bazian M. et al. Photodynamic therapeutic effect of nanostructured metal sulfide photosensitizers for cancer treatment // Nanoscale research letters. – 2022. – Vol. 17, Issue 1. – P. 33.

125 Younis M. R., He G., Qu J. et al. Inorganic nanomaterials with intrinsic singlet oxygen generation for photodynamic therapy // Advanced Science. – 2021. – Vol. 8, Issue 21. – P. 2102587.

126 Li J., Niu L., Zheng Z. et al. Photosensitive graphene transistors // Advanced Materials. – 2014. – Vol. 26, Issue 31. – P. 5239-5273.

127 Masoomzadeh S., Gholikhani T., Aminroaia P. et al. Fullerenes in treatment of diseases: pharmaceutical usage as carriers // Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening. – 2023. – Vol. 26, Issue 15. – P. 2607-2613.

128 Ibrayev N., Amanzholova G., Minaev B. et al. Photosensitization of singlet oxygen by O,N-doped carbon dots // Journal of Luminescence. – 2026. – P. 121781.

129 Ibrayev N., Seliverstova E., Amanzholova G. Activation of molecular oxygen by triplet states of S,N-doped carbon dots // Chemical Physics Letters. – 2023. – Vol. 833. – P. 140947.

130 Szymaszek P., Tyszka-Czochara M., Ortyl J. Iridium (III) complexes as theranostic molecules for imaging and therapy // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2024. – Vol. 276. – P. 116648.

131 Heinemann F., Karges J., Gasser G. Critical overview of the use of Ru(II) polypyridyl complexes as photosensitizers in one-photon and two-photon photodynamic therapy // Accounts of Chemical Research. – 2017. – Vol. 50, Issue 11. – P. 2727-2736.

132 Chatterjee D., Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2005. – Vol. 6, Issue 2–3. – P. 186-205.

133 Nel A., Xia T., Mädler L. et al. Toxic potential of materials at the nanolevel // Science. – 2006. – Vol. 311, Issue 5761. – P. 622-627.

134 Lewinski N., Colvin V., Drezek R. Cytotoxicity of nanoparticles // Small. – 2008. – Vol. 4, Issue 1. – P. 26-49.

135 Longmire M., Choyke P. L., Kobayashi H. Clearance properties of nano-sized particles and molecules as imaging agents // Nanomedicine. – 2008. – Vol. 3, Issue 5. – P. 703-717.

136 Albanese A., Tang P.S., Chan W.C.W. The effect of nanoparticle size, shape, and surface chemistry on biological systems // Annual Review of Biomedical Engineering. – 2012. – Vol. 14, Issue 1. – P. 1-16.

137 Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications // Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 107, Issue 7. – P. 2891-2959.

138 Katz E., Willner I. Integrated nanoparticle–biomolecule hybrid systems: synthesis, properties, and applications // Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – Vol. 43, Issue 45. – P. 6042-6108.

139 Sperling R.A., Gil P.R., Zhang F. et al. Biological applications of gold nanoparticles // Chemical Society Reviews. – 2008. – Vol. 37, Issue 9. – P. 1896-1908.

140 Zhang Y., Aslan K., Previte M.J. et al. Metal-enhanced singlet oxygen generation: a consequence of plasmon-enhanced triplet yields // Journal of Fluorescence. – 2007. – Vol. 17, Issue 4. – P. 345-349.

141 Zhang Y., Aslan K., Previte M.J. et al. Plasmonic engineering of singlet oxygen generation // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2008. – Vol. 105, Issue 6. – P. 1798-1802.

142 Noimark S., Bovis M., MacRobert A.J. et al. Photobactericidal polymers: the incorporation of crystal violet and nanogold into medical grade silicone // RSC Advances. – 2013. – Vol. 3, Issue 40. – P. 18383-18394.

143 Perni S., Prokopovich P., Parkin I. P. et al. Prevention of biofilm accumulation on a light-activated antimicrobial catheter material // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Vol. 20, Issue 39. – P. 8668-8673.

144 Perni S., Piccirillo C., Pratten J. et al. The antimicrobial properties of light-activated polymers containing methylene blue and gold nanoparticles // Biomaterials. – 2009. – Vol. 30, Issue 1. – P. 89-93.

145 Zhou X., He X., Wei S. et al. Au nanorods modulated NIR fluorescence and singlet oxygen generation of water-soluble dendritic zinc phthalocyanine // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol. 482. – P. 252-259.

146 Wang J., Zhuo X., Xiao X. et al. AlPcS-loaded gold nanobipyramids with high two-photon efficiency for photodynamic therapy in vivo // Nanoscale. – 2019. – Vol. 11, Issue 7. – P. 3386-3395.

147 Chu C.K., Tu Y.C., Hsiao J.H. et al. Combination of photothermal and photodynamic inactivation of cancer cells through surface plasmon resonance of a gold nanoring // Nanotechnology. – 2016. – Vol. 27, Issue 11. – P. 115102.

148 Mthethwa T.P., Tuncel S., Durmuş M. et al. Photophysical and photochemical properties of a thiol-terminated zinc phthalocyanine and its gold nanoparticle conjugate // Dalton Transactions. – 2013. – Vol. 42, Issue 14. – P. 4922-4930.

149 Nombona N., Antunes E., Litwinski C. et al. Synthesis and photophysical studies of phthalocyanine–gold nanoparticle conjugates // Dalton Transactions. – 2011. – Vol. 40, Issue 44. – P. 11876-11884.

150 Yang W., Liu K., Song D. et al. Aggregation-induced enhancement effect of gold nanoparticles on triplet excited state // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117, Issue 51. – P. 27088-27095.

151 Yang Y., Hu Y., Du H. et al. Intracellular gold nanoparticle aggregation and their applications in photodynamic therapy // Chemical Communications. – 2014. – Vol. 50, Issue 55. – P. 7287-7290.

152 Khaing Oo M.K., Yang Y., Hu Y. et al. Gold nanoparticle-enhanced and size-dependent generation of reactive oxygen species from protoporphyrin IX // ACS Nano. – 2012. – Vol. 6, Issue 3. – P. 1939-1947.

153 Mthethwa T., Nyokong T. Photoinactivation of Candida albicans and Escherichia coli using aluminium phthalocyanine on gold nanoparticles // Photochemical & Photobiological Sciences. – 2015. – Vol. 14, Issue 7. – P. 1346-1356.

154 Watkins Z., Taylor J., D'Souza S. et al. Fluorescence behaviour and singlet oxygen production of aluminium phthalocyanine in the presence of upconversion nanoparticles // Journal of Fluorescence. – 2015. – Vol. 25, Issue 5. – P. 1417-1429.

155 Kuo W.S., Chang Y.T., Cho K.C. et al. Gold nanomaterials conjugated with indocyanine green for dual photodynamic and photothermal therapy // Biomaterials. – 2012. – Vol. 33, Issue 11. – P. 3270-3278.

156 Macia N., Bresoli-Obach R., Nonell S. et al. Hybrid silver nanocubes for improved plasmon-enhanced singlet oxygen production // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – Vol. 141, Issue 1. – P. 684-692.

157 Chen C.W., Chan Y.C., Hsiao M. et al. Plasmon-enhanced photodynamic cancer therapy by upconversion nanoparticles conjugated with Au nanorods // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8, Issue 47. – P. 32108-32119.

158 Mooi S.M., Heyne B. Amplified production of singlet oxygen in aqueous solution using metal enhancement effects // Photochemistry and Photobiology. – 2014. – Vol. 90, Issue 1. – P. 85-91.

159 Rosa-Pardo I., Roig-Pons M., Heredia A.A. et al. Fe_3O_4@Au@mSiO_2 as an enhancing nanoplatform for Rose Bengal photodynamic activity // Nanoscale. – 2017. – Vol. 9, Issue 29. – P. 10388-10396.

160 Zampini G., Tarpani L., Massaro G. et al. Effects of gold colloids on the photosensitization efficiency of silica particles doped with protoporphyrin IX // ChemPhotoChem. – 2017. – Vol. 1, Issue 12. – P. 533.

161 Chu Z., Yin C., Zhang S. et al. Surface plasmon enhanced drug efficacy using core–shell Au@SiO_2 nanoparticle carrier // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5, Issue 8. – P. 3406-3411.

162 Junqueira H.C., Severino D., Dias L.G. et al. Modulation of methylene blue photochemical properties based on adsorption at aqueous micelle interfaces // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2002. – Vol. 4, Issue 11. – P. 2320-2328.

163 Planas O., Macia N., Agut M. et al. Distance-dependent plasmon-enhanced singlet oxygen production and emission for bacterial inactivation // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – Vol. 138, Issue 8. – P. 2762-2768.

164 Lismont M., Dreesen L., Heinrichs B. et al. Protoporphyrin IX-functionalized Ag–SiO_2 core–shell nanoparticles // Photochemistry and Photobiology. – 2016. – Vol. 92, Issue 2. – P. 247-256.

165 Terai T., Nagano T. Small-molecule fluorophores and fluorescent probes for bioimaging // Pflügers Archiv – European Journal of Physiology. – 2013. – Vol. 465, Issue 3. – P. 347-359.

166 Yu H., Ji M. Recent advances of organic near-infrared II fluorophores // Molecular Imaging and Biology. – 2021. – Vol. 23, Issue 2. – P. 160-172.

167 Hong G., Antaris A.L., Dai H. Near-infrared fluorophores for biomedical imaging // Nature Biomedical Engineering. – 2017. – Vol. 1, Issue 1. – P. 0010.

168 Yuan J., Yang H., Huang W. et al. Design strategies and applications of cyanine dyes in phototherapy // Chemical Society Reviews. – 2025. – Vol. 54, Issue 1. – P. 341-366.

169 Nestoros E., De Moliner F., Nadal-Bufi F. et al. Tuning singlet oxygen generation with caged organic photosensitizers // Nature Communications. – 2024. – Vol. 15, Issue 1. – P. 7689.

170 Tran H.V., Ngo N.M., Medhi R. et al. Multifunctional iron oxide magnetic nanoparticles for biomedical applications // Materials. – 2022. – Vol. 15, Issue 2. – P. 503.

171 Cheng W., Chen H., Liu C. et al. Functional organic dyes for health-related applications // View. – 2020. – Vol. 1, Issue 4. – P. 20200055.

172 Mavileti S.K., Bila G., Utka V. et al. Photophysical characterization and biointeractions of NIR squaraine dyes // ACS Applied Bio Materials. – 2023. – Vol. 7, Issue 1. – P. 416-428.

173 Olteanu L. et al. Dyes for dye-sensitized solar cells: a review // Scientific Bulletin of Valahia University. Materials and Mechanics. – 2025. – Vol. 21, Issue 24. – P. 7-12.

174 Kumavat P.P., Sonar P., Dalal D.S. Organic and dye-sensitized solar cells: mechanism and improvements // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 78. – P. 1262-1287.

175 Bauch M., Toma K., Toma M. et al. Plasmon-enhanced fluorescence biosensors: a review // Plasmonics. – 2014. – Vol. 9, Issue 4. – P. 781-799.

176 Herkert E.K., Bermeo Alvaro D.R., Recchia M. et al. Hybrid plasmonic nanostructures for enhanced single-molecule detection sensitivity // ACS Nano. – 2023. – Vol. 17, Issue 9. – P. 8453-8464.

177 Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – М.: Химия, 1984. – 336 с.

178 Shindy H.A. Basics, mechanisms and properties in the chemistry of cyanine dyes: a review // Mini-Reviews in Organic Chemistry. – 2012. – Vol. 9, Issue 4. – P. 352-360.

179 Gopika G.S., Prasad P.H., Lekshmi A.G. et al. Chemistry of cyanine dyes: a review // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 46. – P. 3102-3108.

180 Ebert B., Riefke B., Sukowski U. et al. Cyanine dyes as contrast agents for near-infrared imaging in vivo // Journal of Biomedical Optics. – 2011. – Vol. 16, Issue 6. – P. 066003.

181 Zhang J., Wang W., Shao J. et al. Small molecular cyanine dyes for phototheranostics // Coordination Chemistry Reviews. – 2024. – Vol. 516. – P. 215986.

182 Gorka A.P., Nani R.R., Schnermann M.J. Cyanine polyene reactivity: scope and biomedical applications // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2015. – Vol. 13, Issue 28. – P. 7584-7598.

183 Huang H., Li M., Gu J. et al. NIR-II emissive cyanine dye-loaded nanoparticles for imaging-guided therapy // Journal of Nanobiotechnology. – 2024. – Vol. 22, Issue 1. – P. 788.

184 Cao J., Chi J., Xia J. et al. Iodinated cyanine dyes for near-infrared phototherapy // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – Vol. 11, Issue 29. – P. 25720-25729.

185 Briks Y.L., Romanov N.N., Turov A.V. Hydrogenated derivatives of cyanine dyes // Zhurnal Organicheskoi Khimii. – 1990. – Vol. 26. – P. 2591-2600.

186 Kataev V.A., Chigorina T.M., Petrovskaya L.V. Synthesis and study of sensitizing properties of oligomeric pyrylium salts // Bulletin of Higher Education Institutions. North-Caucasus Region. Natural Sciences. – 1995, Issue 4. – P. 54-56.

187 Tolmachev A.I., Kudinova M.A. Pyrylocyanines: symmetrical derivatives // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1974. – Vol. 10, Issue 1. – P. 41-44.

188 Aslan K., Leonenko Z., Lakowicz J.R. et al. Annealed silver-island films for metal-enhanced fluorescence // Journal of Fluorescence. – 2005. – Vol. 15. – P. 643-654.

189 Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. – Berlin: Springer, 2013. – P. 532.

190 Kolwas K., Derkachova A. Impact of interband transitions in gold and silver on plasmons // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10, Issue 7. – P. 1411.

191 Tiburski C., Langhammer C. Engineering optical absorption in transition-metal nanoparticles by alloying // ACS Photonics. – 2022. – Vol. 10, Issue 1. – P. 253-264.

192 Hu J., Li W., Chen J. et al. Electroless deposition of gold film onto glass surface // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202, Issue 13. – P. 2922-2926.

193 Bregnhøj M., Krægpøth M.V., Sørensen R.J. et al. Solvent and heavy-atom effects on oxygen absorption transitions // The Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Vol. 120, Issue 42. – P. 8285-8296.

194 Паркер С. Фотолюминесценция растворов / пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 510 с.

195 Würth C., González M.G., Niessner R. et al. Determination of fluorescence quantum yield of rhodamine 6G // Talanta. – 2012. – Vol. 90. – P. 30-37.

196 Tardivo J.P., Del Giglio A., De Oliveira C.S. et al. Methylene blue in photodynamic therapy // Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. – 2005. – Vol. 2, Issue 3. – P. 175-191.

197 OriginPro 8.0. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.

198 Park J.E., Kim J., Nam J.M. Emerging plasmonic nanostructures for enhancing photoluminescence // Chemical Science. – 2017. – Vol. 8, Issue 7. – P. 4696-4704.

199 Sarkar S., Kanchibotla B., Nelson J. D. et al. Giant increase in metal-enhanced fluorescence in nanoporous alumina // Nano Letters. – 2014. – Vol. 14, Issue 10. – P. 5973-5978.

200 Cade N.I., Ritman-Meer T., Kwakwa K.A. et al. Plasmonic engineering of metal nanoparticles for enhanced fluorescence and Raman scattering // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20, Issue 28. – P. 285201.

201 Uwada T., Toyota R., Masuhara H. et al. Single particle spectroscopic investigation on the interaction between exciton transition of cyanine dye J-aggregates and localized surface plasmon polarization of gold nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111, Issue 4. – P. 1549-1552.

202 Ibrayev N.K., Valiev R.R., Seliverstova E.V. et al. Molecular phosphorescence enhancement by the plasmon field of metal nanoparticles // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Vol. 26, Issue 20. – P. 14624-14636.

203 Ibrayev N., Seliverstova E., Valiev R. et al. The effect of heavy atoms on the deactivation of electronic excited states of dye molecules near the surface of metal nanoparticles // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Vol. 26, Issue 40. – P. 25986-25993.

204 Neckers D.C., Valdes-Aguilera O.M. Photochemistry of the xanthine dyes // Advances in Photochemistry. – 1993. – Vol. 18. – P. 315-394.

205 Yoon J., Jung Y.J., Yoon J.B. et al. The heavy-atom effect on xanthene dyes for photopolymerization by visible light // Polymer Chemistry. – 2019. – Vol. 10, Issue 42. – P. 5737-5742.

206 Bell J.D., Murphy J.A. Recent advances in visible light-activated radical coupling reactions triggered by (i) ruthenium, (ii) iridium and (iii) organic photoredox agents // Chemical Society Reviews. – 2021. – Vol. 50, Issue 17. – P. 9540-9685.

207 Meng M., Zhang F.L., Yi J. et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced phosphorescence // Analytical Chemistry. – 2018. – Vol. 90, Issue 18. – P. 10837-10842.

208 Lee D., Lee J., Song J. et al. Homogeneous silver colloidal substrates optimal for metal-enhanced fluorescence // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 21, Issue 22. – P. 11599-11607.

209 Ray K., Badugu R., Lakowicz J.R. Sulforhodamine adsorbed Langmuir–Blodgett layers on silver island films: effect of probe distance on the metal-enhanced fluorescence // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111, Issue 19. – P. 7091-7097.

210 Thapaliya E.R., Swaminathan S., Captain B. et al. Autocatalytic fluorescence photoactivation // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – Vol. 136, Issue 39. – P. 13798-13804.

211 Guo Z., Yu G., Zhang Z. et al. Intrinsic optical properties and emerging applications of gold nanostructures // Advanced Materials. – 2023. – Vol. 35, Issue 23. – P. 2206700.

212 Jain P.K., Huang X., El-Sayed I.H. et al. Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine // Accounts of Chemical Research. – 2008. – Vol. 41, Issue 12. – P. 1578-1586.

213 Santos P.L., Ward J.S., Data P. et al. Engineering the singlet–triplet energy splitting in a TADF molecule // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – Vol. 4, Issue 17. – P. 3815-3824.

214 Zhang C.Z., Li T., Yuan Y. et al. Effect of bromine substituent on optical properties of aryl compounds // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2017. – Vol. 30, Issue 5. – P. 3620.

215 Wu L., Shi Y., Yu H. et al. Bromination-induced spirocyclization of rhodamine dyes affording a FRET-based ratiometric fluorescent probe for visualization of hypobromous acid (HOBr) in live cells and zebrafish // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2021. – Vol. 337. – P. 129790.

216 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16, Revision C.01. – Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.

217 Granovsky A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // The Journal of Chemical Physics. – 2011. – Vol. 134, Issue 21. – P. 214113.

218 Granovsky A.A. Firefly version 8.0.0. – Available at: https://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html

219 Valiev R.R., Cherepanov V.N., Artyukhov V.Y. et al. Computational studies of photophysical properties of porphin, tetraphenylporphyrin and tetrabenzoporphyrin // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – Vol. 14, Issue 32. – P. 11508-11517.

220 Erez Y., Presiado I., Gepshtein R. et al. Time-resolved fluorescence study of all-trans-retinal // Journal of Modern Optics. – 2014. – Vol. 61, Issue 19. – P. 1589-1604.

221 Valiev R.R., Merzlikin B.S., Nasibullin R.T. et al. Internal conversion rate constant calculations considering Duschinsky, anharmonic and Herzberg–Teller effects // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25, Issue 8. – P. 6406-6415.

222 Ibrayev N.K., Menshova E.P. The effect of the internal heavy atom on singlet oxygen generation in the presence of plasmonic nanoparticles // Eurasian Physical Technical Journal. – 2025. – Vol. 22, Issue 2. – P. 5-12.

223 Gadirov R.M., Valiev R.R., Samsonova L.G. et al. Thermally activated delayed fluorescence in dibenzothiophene sulfone derivatives: theory and experiment // Chemical Physics Letters. – 2019. – Vol. 717. – P. 53-58.

224 Plotnikov V.G. Regularities of the processes of radiationless conversion in polyatomic molecules // International Journal of Quantum Chemistry. – 1979. – Vol. 16, Issue 3. – P. 527-541.

225 Ermolaev V.L. The influence of deuteration of complex organic molecules on their fluorescence quantum yield (a review) // Optics and Spectroscopy. – 2016. – Vol. 121, Issue 4. – P. 567-584.

226 Valiev R.R., Nasibullin R.T., Cherepanov V.N. et al. First-principles calculations of anharmonic and deuteration effects on the photophysical properties of polyacenes and porphyrinoids // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – Vol. 22, Issue 39. – P. 22314-22323.

227 Valiev R.R., Benkyi I., Konyshev Y.V. et al. Computational studies of aromatic and photophysical properties of expanded porphyrins // The Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 122, Issue 20. – P. 4756-4767.

228 Novotny L., Hecht B. Principles of nano-optics. – Cambridge: Cambridge University Press, 2012. – P. 564

229 Govorov A.O., Lee J., Kotov N.A. Theory of plasmon-enhanced Förster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76, Issue 12. – P. 125308.

230 Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M. Absorption and spontaneous emission of light by molecules near metal nanoparticles in external magnetic field // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 73. – P. 136-142.

231 Valiev R.R., Nasibullin R.T., Merzlikin B.S. et al. Internal conversion induced by external electric and magnetic fields // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Vol. 26, Issue 4. – P. 2945-2950.

232 Merzlikin B.S., Cherepanov V.N., Khoroshkin K. et al. Internal conversion as second order process with electric dipole operator // Chemical Physics Letters. – 2024. – Vol. 836. – P. 141032.

233 Blasco D., Nasibullin R.T., Valiev R.R. et al. Gold (I)-containing light-emitting molecules with an inverted singlet–triplet gap // Chemical Science. – 2023. – Vol. 14, Issue 14. – P. 3873-3880.

234 Wang M., Hartmann G., Wu Z. et al. Controlling plasmon-enhanced fluorescence via intersystem crossing in photoswitchable molecules // Small. – 2017. – Vol. 13, Issue 38. – P. 1701763.

235 Drude P. On the electron theory of metals // Annalen der Physik. – 1900. – Vol. 1, Issue 3. – P. 566-613.

236 Sommerfeld A. Zur elektronentheorie der metalle auf grund der fermischen statistik: I. Teil // Zeitschrift für Physik. – 1928. – Vol. 47, Issue 1. – P. 1-32.

237 Mossotti O.F. Memorie di matematica e di fisica della Società Italiana delle Scienze residente in Modena. – Verona: Società Tipografica, 1850. – Vol. 2. – P. 49-74.

238 Clausius R. Die mechanische Behandlung der Electricität. – Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag, 1879. – P. 352.

239 Ibrayev N.K., Seliverstova E.V., Valiev R.R. et al. Influence of plasmons on the luminescence properties of solvatochromic merocyanine dyes with different solvatochromism // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25, Issue 34. – P. 22851-22861.

240 Krajczewski J., Kołątaj K., Kudelski A. Plasmonic nanoparticles in chemical analysis // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7, Issue 28. – P. 17559-17576.

241 Li J., Krasavin A.V., Webster L. et al. Spectral variation of fluorescence lifetime near single metal nanoparticles // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6, Issue 1. – P. 21349.

242 Kenner R.D., Khan A. Singlet oxygen–triplet organic molecule annihilation fluorescence in polymer matrices // Chemical Physics Letters. – 1975. – Vol. 36. – P. 643-646.

243 Shindy H.A. Fundamentals in the chemistry of cyanine dyes: A review // Dyes and Pigments. – 2017. – Vol. 145. – P. 505-513.

244 Pronkin P.G., Tatikolov A.S. Photonics of trimethine cyanine dyes as probes for biomolecules // Molecules. – 2022. – Vol. 27, Issue 19. – P. 6367.

245 Strehmel B., Schmitz C., Cremanns K. et al. Photochemistry with cyanines in the near infrared: A step to chemistry 4.0 technologies // Chemistry – A European Journal. – 2019. – Vol. 25, Issue 56. – P. 12855-12864.

246 Medeiros N.G., Braga C.A., Câmara V.S. et al. Near-infrared fluorophores based on heptamethine cyanine dyes: From synthesis and photophysical properties to optical sensing and bioimaging applications // Asian Journal of Organic Chemistry. – 2022. – Vol. 11, Issue 6. – P. 202200095.

247 Tovtik R., Muchova E., Stackova L. et al. Spin–vibronic control of intersystem crossing in iodine-substituted heptamethine cyanines // The Journal of Organic Chemistry. – 2023. – Vol. 88, Issue 11. – P. 6716-6728.

248 Kudinova M.A., Kachkovskii A.D., Kurdyukov V.V. et al. Nature of the absorption bands of pyrylocyanines. 2. Influence of substituents // Dyes and Pigments. – 2000. – Vol. 45, Issue 1. – P. 1-7.

249 Bricks J.L., Kachkovskii A.D., Slominskii Y.L. et al. Molecular design of near-infrared polymethine dyes: A review // Dyes and Pigments. – 2015. – Vol. 121. – P. 238-255.

250 Detty M.R., Murray B.J. Telluropyrylium dyes. 1. 2,6-Diphenyltelluropyrylium dyes // The Journal of Organic Chemistry. – 1982. – Vol. 47, Issue 27. – P. 5235-5239.

251 Detty M.R., Merkel P.B. Chalcogenapyrylium dyes as potential photochemotherapeutic agents. Solution studies of heavy atom effects on triplet

yields, quantum efficiencies of singlet oxygen generation, rates of reaction with singlet oxygen, and emission quantum yields // Journal of the American Chemical Society. – 1990. – Vol. 112, Issue 10. – P. 3845-3855.

252 Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., Kudinova M.A. et al. Chemical structure and absorption band shape of pyrylocyanine dyes // Theoretical and Experimental Chemistry. – 1978. – Vol. 13, Issue 6. – P. 628-630.

253 Terenin A.N. Photonics of dye molecules and related organic compounds. – Leningrad: Nauka, 1967. – P. 616.

254 Sanchez-Galvez A., Hunt P., Robb M.A. et al. Ultrafast radiationless deactivation of polymethine cyanines // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – Vol. 122, Issue 12. – P. 2911-2924.

255 Vasylyuk S.V., Yashchuk V.M., Viniychuk O.O. et al. Relaxation paths in polymethine dyes studied by time-resolved fluorescence // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2011. – Vol. 535, Issue 1. – P. 123-131.

256 Gieseking R.L., Ravva M.K., Coropceanu V. et al. Benchmarking DFT for symmetry breaking in polymethine dyes // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120, Issue 18. – P. 9975-9984.

257 Lutsyk P., Piryatinski Y., Kachkovsky O. et al. Unsymmetrical relaxation pathways in cyanine dyes // The Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – Vol. 121, Issue 43. – P. 8236-8246.

258 Würthner F., Saha-Möller C.R., Fimmel B. et al. Perylene bisimide dye assemblies as functional supramolecular materials // Chemical Reviews. – 2016. – Vol. 116, Issue 3. – P. 962-1052.

259 Patnaik L.N., Sahu B. Solvent effects on absorption spectra of merocyanine dyes // Journal of Solution Chemistry. – 1994. – Vol. 23, Issue 12. – P. 1317-1330.

260 Solís C., Grosso V., Faggioli N. et al. Estimation of solvent reorganization energy from emission spectra // Photochemical & Photobiological Sciences. – 2010. – Vol. 9, Issue 5. – P. 675-686.

261 Shi Y.Z., Xiao Y.F., Wu H. et al. Molecular conformational isomerization for dual TADF emitters // CCS Chemistry. – 2024. – Vol. 6, Issue 4. – P. 912-922.

262 Vikas V., Yang W., Wilson B.C. et al. Analysis of singlet oxygen luminescence generated by protoporphyrin IX // Antioxidants. – 2025. – Vol. 14, Issue 2. – P. 176.

263 Hellweg A., Rappoport D. Development of auxiliary basis sets for RI calculations // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17, Issue 2. – P. 1010-1017.

264 Neese F. The ORCA program system // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – Vol. 2, Issue 1. – P. 73-78.

265 Minaev B.F., Kukueva V.V., Ågren H. Configuration interaction study of O_2 exciplexes // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1994. – Vol. 90, Issue 11. – P. 1479-1486.

266 Minaev B.F., Minaeva V.A. MCSCF calculations of excited states of O_2// Physical Chemistry Chemical Physics. – 2001. – Vol. 3, Issue 5. – P. 720-729.

267 Becke A.D. A new mixing of Hartree–Fock and density-functional theories // The Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 98, Issue 2. – P. 1372-1377.

268 Szmacinski H., Ray K., Lakowicz J.R. Effect of plasmonic nanostructures on FRET // Journal of Biophotonics. – 2009. – Vol. 2, Issue 4. – P. 243-252.

269 Dasgupta S., Ray K. Plasmon-enhanced fluorescence for bioapplications // Frontiers in Chemistry. – 2024. – Vol. 12. – P. 1407561.

270 Bryukhanov V.V., Ibrayev N.K., Ketsle G.A. et al. Enhancement of delayed fluorescence by singlet oxygen // Journal of Applied Spectroscopy. – 1986. – Vol. 45, Issue 6. – P. 1263-1266.

271 Semionova V.V., Glebov E.M., Smolentsev A.B. et al. Kinetics of photochromic transformations // Kinetics and Catalysis. – 2015. – Vol. 56, Issue 3. – P. 318.

272 Scholz M., Croizat G., Pšenčík J. et al. Delayed fluorescence of protoporphyrin IX under hypoxia // Photochemical & Photobiological Sciences. – 2021. – Vol. 20, Issue 7. – P. 843-857.

273 Smith A.M., Mancini M.C., Nie S. Second window for in vivo imaging // Nature Nanotechnology. – 2009. – Vol. 4, Issue 11. – P. 710-711.

274 Bryukhanov V.V., Minaev B.M., Tsibulnikova A.V. et al. Effect of gold nanoparticles on oxygen exchange processes // Optics and Spectroscopy. – 2015. – Vol. 119, Issue 1. – P. 29-38.

275 Minaev B.F. Theoretical model of triplet–triplet annihilation // Soviet Physics Journal. – 1978. – Vol. 21, Issue 9. – P. 1120-1124.

276 Fu Y., Krasnovsky A.A., Foote C.S. Singlet oxygen luminescence from thermal generation // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – Vol. 115, Issue 22. – P. 10282-10285.

277 Ogryzlo E.A., Pearson A.E. Chemiluminescence mechanism via singlet oxygen // The Journal of Physical Chemistry. – 1968. – Vol. 72, Issue 8. – P. 2913-2916.

278 Fu Y., Krasnovsky A.A., Foote C.S. Quenching of singlet oxygen and delayed fluorescence // The Journal of Physical Chemistry A. – 1997. – Vol. 101, Issue 14. – P. 2552-2554.

279 Gorman A.A., Hamblett I., Hill T.J. Evidence against dimol-sensitized luminescence // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – Vol. 117, Issue 43. – P. 10751-10752.

280 Murphy S.T., Kondo K., Foote C.S. Detection of triplet phthalocyanine intermediate // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – Vol. 121, Issue 15. – P. 3751-3755.

281 Schweitzer C., Schmidt R. Physical mechanisms of singlet oxygen // Chemical Reviews. – 2003. – Vol. 103, Issue 5. – P. 1685-1758.

282 Nickel B., Flor M., Prieto R. Delayed fluorescence in oxygen-containing systems // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1988. – Vol. 92, Issue 12. – P. 1493-1503.

283 Kautsky H., Müller G.O. Luminescence transformation by oxygen // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1947. – Vol. 2, Issue 1–2. – P. 76.

284 Scholz M., Dědic R., Breitenbach T. et al. Singlet oxygen-sensitized delayed fluorescence // Photochemical & Photobiological Sciences. – 2013. – Vol. 12, Issue 10. – P. 1873-1884.

285 Baier J., Fuss T., Pöllmann C. et al. Analysis of singlet oxygen luminescence signals // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2007. – Vol. 87, Issue 3. – P. 163-173.

286 Mosinger J., Lang K., Hostomsky J. et al. Singlet oxygen imaging in polymeric nanofibers by delayed fluorescence // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – Vol. 114, Issue 48. – P. 15773-15779.