

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

*На правах рукопису*

ГНАП БОГДАН АРЛЕНОВИЧ

УДК 535.372–022.532

ЛЮМІНЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ  
ВЗАЄМОДІЇ ЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ DiO, DiI ТА DiD В  
НАНОПОРИСТИХ МАТРИЦЯХ SiO<sub>2</sub>

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:  
Малюкін Юрій Вікторович,  
член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор

Харків – 2017

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧОК, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ОРГАНІЧНИХ ЛЮМІНОФОРІВ У НАНОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛАХ.	
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.1 Нанопористі матеріали: класифікація та фізико-хімічні властивості...	11
1.2 Основні відомості про ціанінові барвники.....	14
1.3 Безвипромінювальне перенесення енергії між барвниками.....	16
1.3.1. Основні принципи перенесення енергії між барвниками.....	16
1.3.2 ЕЕТ між барвниками в нанопористих системах.....	19
1.4 Вплив агрегації барвників на їхні оптичні властивості.....	22
1.4.1 Утворення димерів барвників.....	22
1.4.2 Формування ексимерів.....	25
1.4.3 Агрегація барвників у нанопорах.....	27
1.5. Постановка завдання до дисертаційної роботи.....	31
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ТЕХНІКА ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	
2.1 Опис експериментального обладнання.....	33
2.1.1 Вимірювання спектрально-люмінесцентних характеристик.....	33
2.1.2 Вимірювання спектрів поглинання.....	34
2.1.3 Вимірювання загасання люмінесценції.....	35
2.1.4 Люмінесцентна мікроскопія.....	37
2.1.5 Додаткове обладнання.....	38
2.2 Об'єкти дослідження та методики приготування зразків.....	38
2.2.1. Синтез SiO <sub>2</sub> матриць.....	38
2.2.2 Ціанінові та бензімідазольний барвники.....	40
Висновки до розділу 2.....	43

РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ БЕЗВИПРОМІНЮВАЛЬНОГО ПЕРЕНЕСЕННЯ ЕНЕРГІЇ МІЖ ЦІАНІНОВИМИ БАРВНИКАМИ В НАНОПОРАХ.....	44
3.1 Структура та люмінесцентні властивості синтезованих SiO <sub>2</sub> матриць..	44
3.2 Особливості входження ціанінових барвників до SiO <sub>2</sub> матриць.....	48
3.3 Вплив фрактальної розмірності середовища на ЕЕТ між барвниками..	58
Висновки до розділу 3.....	72
РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ ЕКСИМЕРІВ ОРГАНІЧНИХ ЛЮМІНОФОРІВ В НАНОПОРИСТИХ SiO <sub>2</sub> МАТРИЦЯХ.....	74
4.1 Вплив концентрування ціанінових барвників в SiO <sub>2</sub> матриці на їх оптичні властивості.....	74
4.2 Особливості формування ексимерних станів у агрегатах ціанінових барвників внаслідок автолокалізації екситонів.....	80
4.3 Конфігурація ексимерів органічних люмінофорів у порах SiO <sub>2</sub> матриць.....	84
Висновки до розділу 4.....	96
ВИСНОВКИ.....	98
ПРИМІТКИ.....	100
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	101

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧОК, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

DiD	1,1'-діоктадецил-3,3,3',3'-тетрахлорометиліндодікарбоціаніну перхлорат
DiI	1,1'-діоктадецил-3,3,3',3'-тетраметиліндокарбоціаніну перхлорат
DiO	3,3'- діоктадецилоксакарбоціаніну перхлорат
DNBI	4-діметиламіно-1,8-нафтоілен-1',2'-бензімідазол
EET	безвипромінювальне перенесення енергії
ДМФА	Диметилформахід
ПЕМ	просвічуюча електронна мікроскопія
АСМ	атомно-силова мікроскопія
FWHM	ширина смуги на напіввисоті
IRF	апаратна функція приладу
PIС	1,1'-діетіл-2,2'-ціанін йодід, псевдоізоціанін
amphi-PIС	1-метіл-1'-октадецил-2,2'-ціанін перхлорат
JS-1	5,5',6,6'-тетрахлоро-1,1',3,3'-тетраетілбенз-імідазолкарбоціанін йодід
L-21	3,3'-діметіл-9-тіеніл-тіакрбоціанін йодід
ПАР	поверхнево-активна речовина

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Люмінесцентні матеріали знаходять різноманітне застосування в багатьох галузях діяльності людини в сучасному суспільстві від побутових пристроїв до складних систем медичної діагностики. Тому розробці нових матеріалів та їх впровадженню в практику приділяється велика увага. Значне прискорення в цьому напрямку вдалося одержати за рахунок розробки нанотехнологій і, зокрема, створення дешевих технологій отримання нанодисперсних люмінесцентних матеріалів. Інтерес до наноструктурованих матеріалів пов'язаний як з проявом нових фізичних явищ, які спостерігаються в таких структурах, так і з перспективами створення абсолютно нових матеріалів з широкими функціональними можливостями для різних галузей науки таких як (медицина, біологія, опто- і наноелектроніка, інформаційні технології нового покоління, засоби зв'язку і тому подібне).

Нанопористі золь-гель матриці з введеними до них органічними люмінофорами є яскравим прикладом гібридних органіко-неорганічних систем, що виявляють поліпшені характеристики в порівнянні з окремими органічними або неорганічними матеріалами. Наприклад, внаслідок введення до золь-гель матриці органічних люмінофорів, вони мають набагато більшу фотостабільність у порівнянні з розчинами, завдяки чому стало можливим розроблення твердотільних лазерів, що перебудовуються, на барвниках. Ефект концентрації барвників в нанопорах золь-гель матриць можна використати для створення люмінесцентних композитних матеріалів з великим стоксовим зсувом за рахунок використання ефекту безвипромінювального перенесення енергії.

Одним із перспективних класів барвників для створення нових функціональних матеріалів на базі золь-гель матриць є ціанінові барвники, що характеризуються вузькими смугами поглинання і люмінесценції, значними коефіцієнтами екстинкції і великими квантовими виходами люмінесценції. Втім у літературі недостатньо відображені дані щодо особливостей взаємодії ціанінових барвників в просторово обмежених середовищах, до яких відносяться нанопористі

золь-гель матриці. Виходячи з необхідності встановлення основних закономірностей міжмолекулярної взаємодії ціанінових барвників в нанопористих матрицях і практичної важливості отримання цих знань, дисертаційна робота, яка присвячена визначенню впливу нанооб'єму пор  $\text{SiO}_2$  матриць на люмінесцентні характеристики введених до них ціанінових барвників DiI, DiD і DiO за умов їх взаємодії, є актуальною.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем «Дослідження механізмів формування оптичних та люмінесцентних властивостей нанокомпозитних матеріалів» («Сенатор», 2011-2013 рр., номер держреєстрації 0111U001892), «Вплив розмірності транспорту електронних збуджень на процеси люмінесцентної релаксації та захоплення на пастки в умовах просторового обмеження (наноконфаймент)» («Рим», 2012-2015 рр., номер держреєстрації 0112U001906), «Розробка технологій отримання гібридних органіко-неорганічних наноструктурованих люмінесцентних матеріалів» («Гібрид», 2012-2016 рр., номер держреєстрації 0112U001897), проекту «Вплив розмірного ефекту на розмін енергії при формуванні радіо- та фотолюмінесценції в наноструктурних матеріалах» («Нанолюмат», 2010-2014 рр., номер держреєстрації 0110U004823) цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» на 2010-2014 рр.. У виконанні вказаних вище НДР здобувач брав участь як аспірант та в якості виконавця.

**Мета й задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є встановлення механізмів люмінесценції ціанінових барвників DiI, DiD і DiO за умови їх взаємодії в нанопорах  $\text{SiO}_2$  матриць.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- відпрацювати методи введення ціанінових барвників в пори SiO<sub>2</sub> матриць;
- визначити особливості безвипромінювального перенесення енергії між різними барвниками в нанопорах;
- встановити вплив неоднорідності середовища наноструктурованих систем на розподіл в них молекул барвників;
- визначити вплив концентрування ціанінових барвників одного типу в нанопорах на їх спектральні характеристики.

**Об'єкт дослідження** – міжмолекулярна взаємодія ціанінових барвників DiI, DiD і DiO в нанопорах SiO<sub>2</sub> матриць.

**Предмет дослідження** – люмінесцентні властивості органічних люмінофорів в наноструктурованих середовищах.

**Методи дослідження** – методи спектрофотометрії, люмінесцентної спектроскопії та спектроскопії збудження люмінесценції, лазерної спектроскопії з часовим розділенням, люмінесцентної мікроскопії та мікроспектроскопії.

### **Наукова новизна результатів.**

1. Вперше встановлено люмінесцентні властивості ціанінових барвників DiI, DiD і DiO, що введені до нанопористої SiO<sub>2</sub> матриці. Показано, що взаємодія даних барвників в умовах обмеженого об'єму пор приводить до значної модифікації їх люмінесцентних характеристик.
2. Вперше визначено особливості процесів безвипромінювального перенесення енергії між ціаніновими барвниками в нанопорах SiO<sub>2</sub> матриці. Встановлено, що на ефективність перенесення енергії впливають підвищена локальна концентрація барвників у нанопорах і неоднорідний розподіл барвників у SiO<sub>2</sub> матриці.
3. Вперше виявлено вплив послідовності введення ціанінових барвників до SiO<sub>2</sub> матриці на ефективність безвипромінювального перенесення енергії між ними. Показано, що найбільша ефективність перенесення енергії відбувається при введенні спочатку акцептора енергії, а потім – донора енергії.

4. Визначено фрактальну розмірність нанопор  $\text{SiO}_2$  матриць та її вплив на безвипромінювальне перенесення енергії між ціаніновими барвниками. Встановлено, що серед трьох наноструктурних середовищ з неоднорідним розподілом барвників,  $\text{SiO}_2$  матриці мають найменшу фрактальну розмірність, внаслідок чого ефективність перенесення енергії в них найбільша.
5. Вперше встановлено, що при концентруванні в нанопорах  $\text{SiO}_2$  матриць ціанінових барвників відбувається утворення їх ексимерів. Визначено, що основним фактором, що обумовлює процес ексимероутворення ціанінових барвників є обмежений об'єм нанопор  $\text{SiO}_2$  матриць.
6. Розраховано конфігурацію ексимерів низки барвників у нанопорах  $\text{SiO}_2$  матриць. Встановлено, що вона зумовлена розорієнтацією у збудженому стані дипольних моментів оптичних переходів димерів з перпендикулярним розташуванням дипольних моментів, які існують в основному стані.

**Практичне значення отриманих результатів** полягає, перш за все, в отриманні нових фундаментальних знань щодо особливостей перенесення енергії між різними барвниками і процесу агрегації барвників в нанооб'ємі. Отримані експериментальні результати з особливостей міжмолекулярної взаємодії ціанінових барвників в умовах обмеженого об'єму нанопор можуть бути використані при цілеспрямованій розробці нових матеріалів з керованими оптичними властивостями на основі нанопористих матриць. Результати, наведені в дисертаційній роботі, можуть бути використані для поглиблення уявлення про вплив розмірності пор на процеси ексимероутворення і безвипромінювального перенесення енергії між органічними барвниками. Запропоновані нові методи формування ексимерів в  $\text{SiO}_2$  матрицях можуть бути використані при розробці нових люмінесцентних функціональних матеріалів для різних застосувань.

**Особистий внесок здобувача.** Всі результати досліджень, які викладені у дисертації, отримані за безпосередньою участю автора. Вибір об'єктів



дослідження та постановку наукових задач проведено спільно з науковим керівником. Автор готував всі дослідні зразки, проводив експерименти, брав безпосередню участь в обробці та тлумаченні отриманих експериментальних результатів, а також у написанні статей. В опублікованих зі співавторами наукових працях особистий внесок здобувача полягає у такому:

- у наукових працях [1,7,8] здобувачем відпрацьована методика введення ціанінових барвників DiI і DiD в SiO<sub>2</sub> матриці, та визначено послідовність введення барвників до SiO<sub>2</sub> матриці для досягнення найбільш ефективного безвипромінювального перенесення енергії;
- у наукових працях [3,5,6,9] здобувачем досліджено люмінесцентні властивості ексимерів органічних люмінофорів DiI, DiD, DiO і DNBI в SiO<sub>2</sub> матриці;
- у працях [4,10,11] здобувачем показано вплив неоднорідного розподілу барвників у наноструктурованих системах на безвипромінювальне перенесення енергії між барвниками DiI та DiD;
- у праці [2] здобувачем досліджено особливості впливу оточення ціанінових барвників на спектральні властивості їх агрегатів, зокрема на ексимероподібні автолокалізовані екситони.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи докладалися і обговорювалися на перерахованих нижче міжнародних і вітчизняних конференціях: 2-а науково-технічна конференція молодих учених «Люмінесцентні процеси в конденсованих середовищах (ЛЮМКОС-2011)», Харків, 2011; International Conference for Young Scientists «Low temperature physics», Kharkiv, 2012; 9-th International Conference «Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-9)», Lviv, 2013; Fourth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM-2013), Gdańsk (Poland), 2013; 3rd International Scientific-Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter (LUMCOS-2013)», Kharkiv, 2013.

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковані в 11 наукових працях. З них 6 статей в міжнародних і вітчизняних профільних журналах і 5 тез доповідей на конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних джерел. Дисертація викладена на 115 сторінках друкованого тексту, ілюстрована 56 рисунками й 5 таблицями. Перелік цитованої літератури складається з 154 джерел.

# РОЗДІЛ 1

## ОСОБЛИВОСТІ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ОРГАНІЧНИХ ЛЮМІНОФОРІВ У НАНОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛАХ.

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1 Нанопористі матеріали: класифікація та фізико-хімічні властивості

До нанопористих матеріалів відносяться всі пористі тверді матеріали з пористістю (відношенням об'єму пор до загального об'єму матеріалу) від 0,2 до 0,95 та розміром пор від 1 до 100 нм, незалежно від їх хімічного складу, походження (природного чи штучного) та ступеню кристалічності [12-16]. Даний тип матеріалів має велику науково-технічну значимість через свою здатність адсорбувати різні іони, атоми, молекули та наночастинки на розвинутій внутрішній поверхні або в об'ємі пор [14].

Зазвичай, нанопористі матеріали розділяють на три типи за розміром пор: мікропористі (розмір пор 2 нм і менше), мезопористі (розмір пор від 2 до 50 нм) і макропористі (розмір пор більший за 50 нм) [12-14]. Крім того, нанопористі матеріали розрізняють за типом пор: відкриті (що виходять на поверхню матеріалу) та закриті (ізольовані від поверхні) [14]. Пори можуть мати різну форму та морфологію: вони можуть бути сферичними, циліндричними, плоскими, а іноді навіть і гексагональними, бути прямими чи вигнутими, або мати суцільну звивистість [13].

У Таблиці 1.1 наведено найпопулярніші нанопористі матеріали та наведено їх основні фізико-хімічні властивості [13]. З даних, наведених у Таблиці 1.1, можна побачити, що оксидні нанопористі матеріали, до яких належать і  $\text{SiO}_2$  матриці, виявляють низку переваг, а з урахуванням простоти їх виготовлення з використанням золь-гель методу є дуже перспективними для різноманітних застосувань [17]. Золь-гель технологія дозволяє виробляти різноманітні неорганічні об'ємні і плівкові наноструктурні матеріали з кремнію або металевих мономірних прекурсорів [17-20]. Золь-гель процеси включають еволюцію

неорганічної сітки через формування колоїдної суспензії (золь) і гелеутворення золю для формування сітки у рідкій фазі (гель) [17-20]. При даних процесах монолітні неорганічні гелі формуються при низьких температурах і перетворюються на скло без високотемпературного процесу плавлення. Таким чином, можна проводити при кімнатній температурі синтез гомогенних неорганічних оксидних матеріалів із заданими властивостями твердості, оптичної прозорості, хімічної стійкості, спеціальної пористості, і теплового опору [17-20].

Таблиця 1.1 Класифікація основних нанопористих матеріалів [13].

	Полімерні	Вуглецеві	Скляні	Алюмосилікатні	Оксидні	Металеві
Розмір пор	Мезо-макро	Мікро-мезо	Мезо-макро	Мікро-мезо	Мікро-мезо	Мезо-макро
Площа поверхні / Пористість	Низька > 0,6	Висока 0,3 – 0,6	Низька 0,3 – 0,6	Висока 0,3 – 0,7	Середня 0,3 – 0,6	Низька 0,1 – 0,7
Проникність	Низька – середня	Низька – середня	Висока	Низька	Низька – середня	Висока
Міцність	Середня	Низька	Висока	Низька	Низька – середня	Висока
Термічна стабільність	Низька	Висока	Висока	Середня – висока	Середня – висока	Висока
Хімічна стабільність	Низька – середня	Висока	Висока	Висока	Дуже висока	Висока
Вартість	Низька	Висока	Висока	Низька – Середня	Середня	Середня
Довговічність	Коротка	Довга	Довга	Середня – довга	Довга	Довга

Сам золь-гель процес є реакцією поліконденсації, яка розпочинається зі стадії гідролізу з утворенням гідроксидів M–OH, де M = Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W тощо [20]. Оскільки подібні гідроксиди є нестабільними, то вони конденсуються один з одним або з молекулами M–OR (при використанні алкоксидів) з утворенням тривимірної сітки M–O–M та вивільненням води або спирту [20]. Зростання кількості такої сітки приводить до утворення колоїдних

частинок діаметром декілька десятків нанометрів, які з'єднуються між собою з утворенням гелю [20,21] (Рис. 1.1). При сушінні захоплені летючі речовини (вода, спирт і т.д.) випаровуються і відбувається стиснення сітки, що призводить до подальшого згущення з утворенням високопористих золь-гель матриць (ксерогелів), до яких відносяться і  $\text{SiO}_2$  матриці (Рис. 1.1) [17-20].

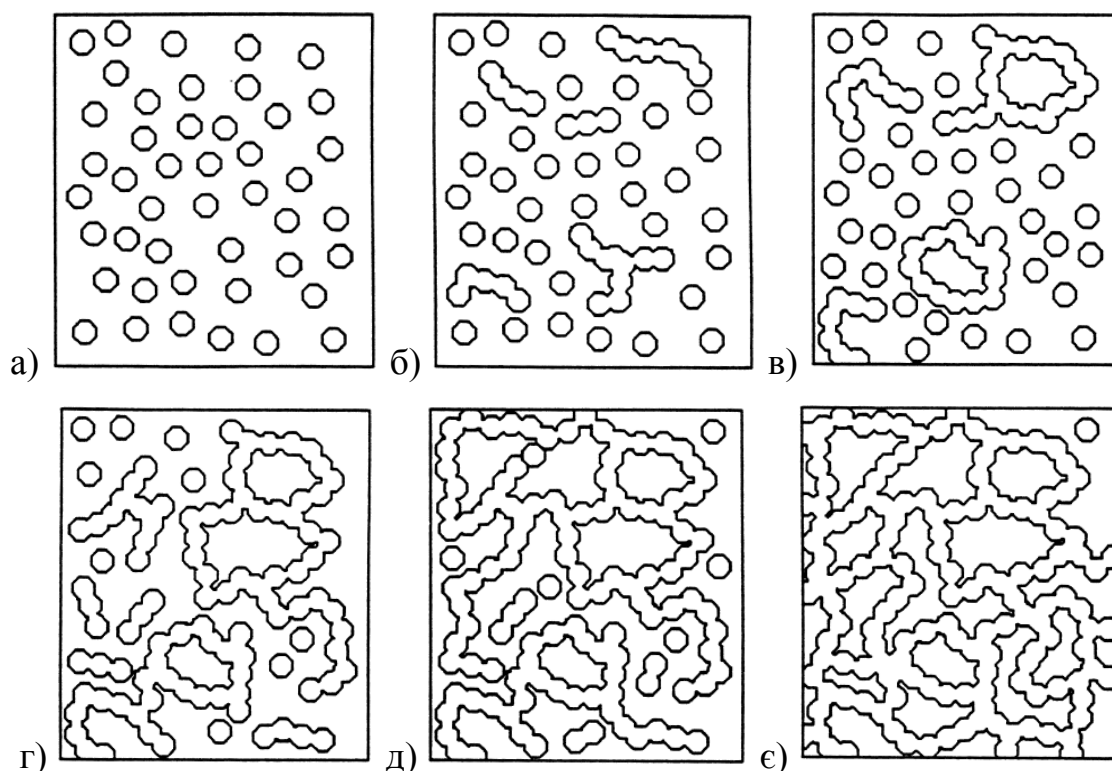


Рис. 1.1 Формування пористих золь-гель матриць [21].

В залежності від подальшої термічної обробки, фізико-хімічні властивості сформованих золь-гель матриць можуть суттєво змінюватись, що необхідно брати до уваги при створенні на їх основі функціональних матеріалів [17-21]. Наприклад,  $\text{SiO}_2$  матриці, які відпалені при низьких температурах (близько  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ), дуже крихкі через наявність великої кількості залишкової води у її порах [17-21]. Але при цьому на їх поверхні залишається також багато реакційно-здатних гідроксильних груп  $-\text{OH}$  (приблизно 5 груп на  $1\text{ nm}^2$  поверхні [21]), що забезпечують ефективну взаємодію з різними молекулами та атомами, введеними до  $\text{SiO}_2$  матриць [17-21]. Відпал  $\text{SiO}_2$  матриць при температурах  $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  значно покращує їх механічні властивості, але при цьому кількість гідроксильних

груп значно зменшується (приблизно 1 група на  $1 \text{ nm}^2$  поверхні) [21]. При відпалі при температурах вищих за  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  поверхня матриць стає майже повністю інертною [17-21].

Ще у 1985 році було опубліковані перші результати з введення до золь-гель матриць органічних барвників [22-24]. Вони показали значні переваги таких композитних матеріалів при створенні нових оптичних матеріалів, які у подальшому були використані у багатьох застосуваннях [22-26]. Однією з основних переваг подібних композиційних матеріалів є значне підвищення фотостабільності органічних барвників, інкорпорованих до золь-гель матриць [28,22-30]. На даний момент на базі золь-гель матриць, до яких введено органічні люмінофори, створено твердотільні лазери з довжиною хвилі, що перебудовується, сонячні концентратори, активні хвилеводи, сонячні комірки, сенсibiliзовані барвниками, тощо [22-37].

## 1.2 Основні відомості про ціанінові барвники

Поліметинові барвники – це молекули, хромофорна система яких являє собою ланцюжок з непарної кількості метинових груп  $-\text{CH}=\text{}$ , що формують  $\pi$ -сполучену систему і поєднують заряджені полярні атоми або групи, які входять до складу гетероциклів (таких як піридин, хінолін, індол, бензотіазол тощо) [38-40]. Якщо до складу даних гетероциклів входять атоми азоту, то такі поліметинові барвники називають ціаніновими (Рис. 1.2) [41-43]. Практичний інтерес до ціанінових барвників виник після винятково вдалого їхнього застосування в якості спектральних сенсibiliзаторів фотоматеріалів на основі галогенідів срібла [44-46]. Незважаючи на численні спроби застосування барвників інших класів, у фотографічній технології використовують тільки ціаніни [44-46].

Ціаніновий стан істотно відрізняється від інших відомих станів  $\pi$ -сполучених систем – від полієнового стану з парним числом метинових груп і від ароматичних сполук з парним числом таких груп [38-44]. Для ідеального ціанінового стану характерно альтернування  $\pi$ -електронної щільності на

метиновому ланцюзі і рівні порядки  $\pi$ -зв'язків (біля полуторних) [38-44]. Дані властивості зберігаються і у фотозбудженому стані ціанінового барвника, однак при цьому має місце зміна знаків заряду на атомах вуглецю метинових груп (Рис. 1.2) [38-44].

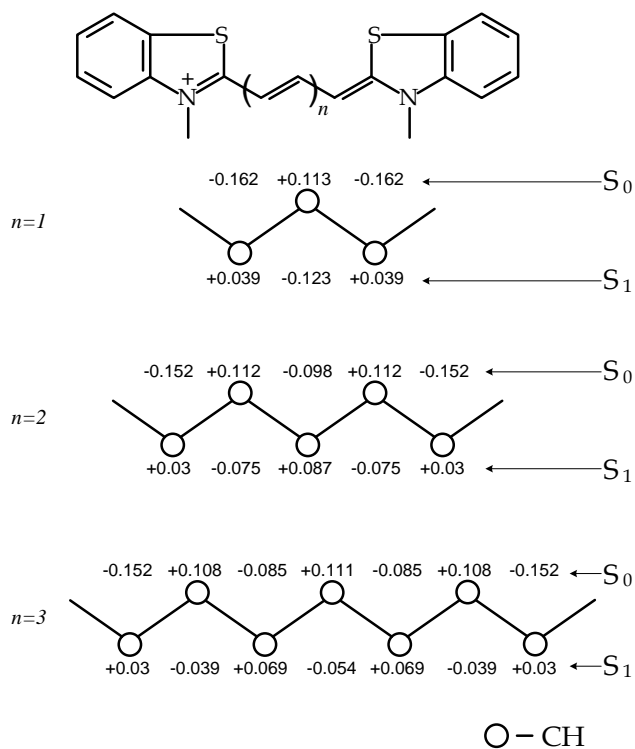


Рис. 1.2 Діаграми розподілу  $\pi$ -електронної густини в ціаніновому ланцюгу поліметинціанінів в основному ( $S_0$ ) і першому фотозбудженому ( $S_1$ ) станах [44].

Чергування зарядів вздовж хромофорного ланцюга і їхня зміна при фотозбудженні визначає високу ефективність поглинання світла сполуками у видимій та ІЧ-областях спектра за рахунок взаємодії з диполем світлової хвилі [38-44,47,48]. Молекули типових ціанінів у більшості майже плоскі (кути між площинами гетероциклів  $< 15^\circ$ ), що сприяє формуванню вузьких смуг поглинання [38-44,47-50]. Площина молекул ціанінових барвників створює передумови для їх агрегації типу «площина – площина» з певним кутом зсуву молекул відносно один одного для оптимальної взаємодії протилежно заряджених метинових груп [38-44,47-50].

### 1.3. Безвипромінювальне перенесення енергії між барвниками

#### 1.3.1. Основні принципи перенесення енергії між барвниками.

Безвипромінювальне перенесення енергії електронного збудження (ЕЕТ, іноді ферстеровське перенесення енергії – FRET) – це перенесення енергії збудженого стану від донора  $D$  до акцептора  $A$  [51-58]. Воно відбувається без проміжного випромінювання фотонів, та обумовлено перш за все диполь-дипольною взаємодією між донором та акцептором [51-58]. Швидкість перенесення енергії залежить від ступеня перекривання спектра випромінювання донора зі спектром поглинання акцептора, відносної орієнтації дипольних моментів переходів і відстані між молекулами.

ЕЕТ містить багату інформацію щодо будови донорно-акцепторних пар. Константа швидкості перенесення енергії від специфічного донора до специфічного акцептора  $k_T$  визначається виразом [51-54]:

$$k_T = \frac{1}{\tau_d} \cdot \left( \frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (1.1)$$

де  $\tau_d$  – час життя збудженого стану донора під час відсутності акцептора;  $r$  – відстань між донором й акцептором;  $R_0$  – характеристична відстань, яка називається ферстеровським радіусом, при якому ефективність перенесення становить 50%. Така залежність швидкості перенесення від відстані привела до численних застосувань перенесення енергії в біохімічних дослідженнях, особливо з урахуванням того, що ферстеровський радіус варіюється в межах 2–5 нм [51-54].

Розглянемо донор та акцептор, що перебувають на фіксованій відстані  $r$ . Константа швидкості перенесення енергії визначається рівнянням [51-54]:

$$k_T = \frac{9000(\ln 10)k^2\varphi_d}{128\pi^5 n^4 N r^6 \tau_d} \int_0^\infty \frac{F_d(\nu) \cdot \varepsilon_a(\nu)}{\nu^4} d\nu \quad (1.2)$$



$$k_T = (r^{-6} J k^2 n^{-4} \lambda_d) \cdot 8.71 \cdot 10^{23} c^{-1}, \quad (1.3)$$

де  $\varphi_d$  – квантовий вихід донора при відсутності акцептора;  $n$  – показник переломлення середовища;  $N$  – число Авогадро;  $r$  – відстань між донором та акцептором;  $\tau_d$  – час життя збудженого стану донора при відсутності акцептора;  $F_d(\nu)$  – нормована інтенсивність флуоресценції донора в шкалі хвильових чисел у діапазоні від  $\nu$  до  $\nu + \Delta\nu$ , причому сумарна інтенсивність приймається рівній одиниці;  $\varepsilon_a(\nu)$  – коефіцієнт екстинції акцептора, що відповідає хвильовому числу  $\nu$ ;  $\lambda_d = (\varphi_d/\tau_d)$  — константа швидкості випромінювання донора;  $k^2$  — фактор, що описує взаємну орієнтацію в просторі дипольних моментів переходів донора та акцептора (Рис. 1.3).

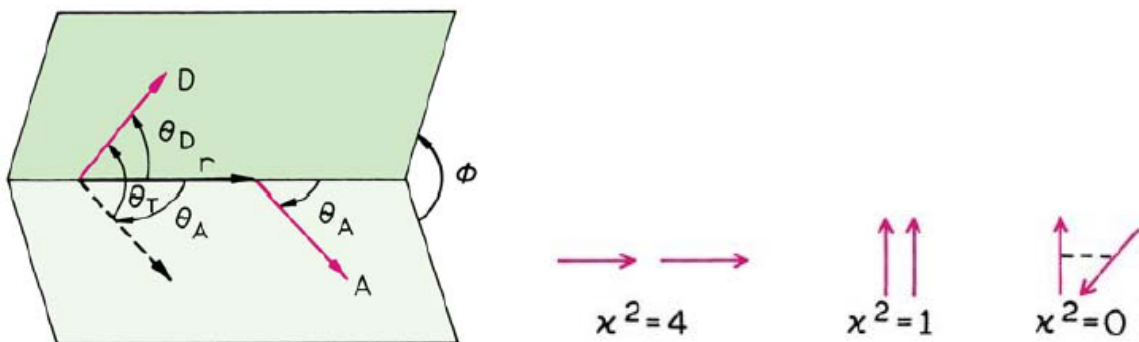


Рис. 1.3 Диполі донора та акцептора, що перебувають на фіксованій відстані  $r$  один від одного [51].

Орієнтаційний фактор  $k^2$  визначається виразом:

$$k^2 = (\cos \theta_T - 3 \cos \theta_d \cos \theta_a)^2, \quad (1.4)$$

де  $\theta_T$  – кут між диполем випромінювання донора й диполем поглинання акцептора;  $\theta_d$  і  $\theta_a$  – кути між цими диполями й вектором, що з'єднує донор та акцептор (Рис. 1.3). Звичайно приймають  $k^2 = 2/3$ , що відповідає безладній

орієнтації донорів та акцепторів за рахунок обертальної дифузії до перенесення енергії [15,17].

Інтеграл перекривання  $J$ , що відображає ступінь спектрального перекривання спектра випромінювання донора та спектра поглинання акцептора (Рис. 1.4), може бути записаний у шкалі довжин хвиль ( $\lambda$ ) [51-54]:

$$J = \int_0^{\infty} \frac{F_d(\nu) \cdot \varepsilon_a(\nu)}{\nu^4} d\nu = \int_0^{\infty} F_d(\lambda) \varepsilon_a(\lambda) \lambda^4 d\lambda. \quad (1.5)$$

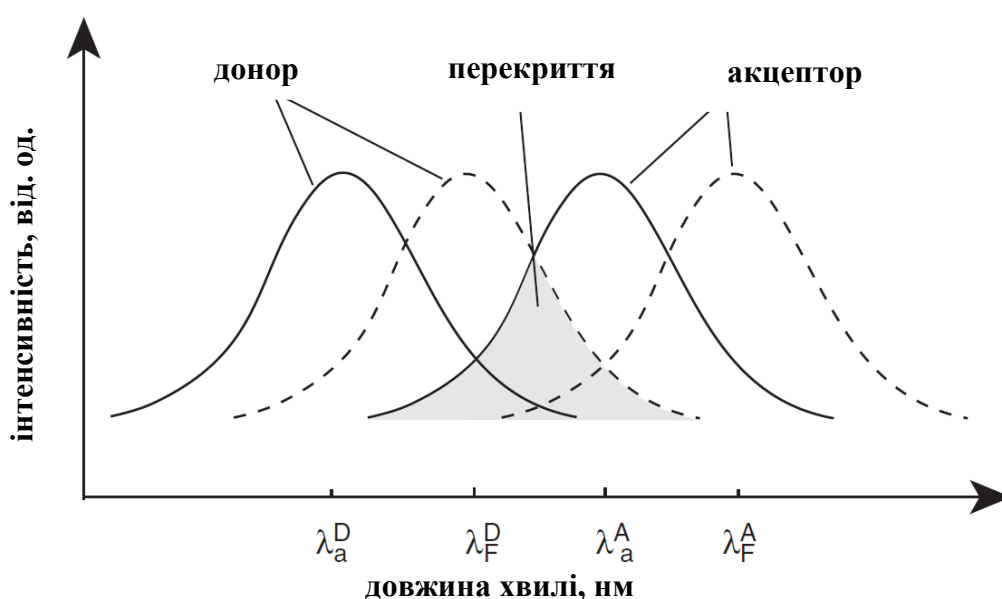


Рис. 1.4 Нормовані спектри поглинання (суцільні криві) і люмінесценції (пунктирні криві) донора і акцептора. Зафарбована ділянка відображає область перекриття спектрів випромінювання донора та поглинання акцептора, що використовується для обчислення інтеграла перекриття  $J$  [54].

Його розмірність  $M^{-1} \times cm^3$ ,  $F_d(\lambda)$  — безрозмірна величина. Розмірність  $\varepsilon_a(\lambda)$  —  $M^{-1} \times cm^{-1}$ . Використовуючи визначення  $R_0$  і рівняння (1.2), легко показати, що константа швидкості перенесення енергії визначається простим виразом (1.1).

Часто вимірюють ефективність перенесення енергії  $E$ , що визначається як відношення числа поглинутих донором фотонів до числа фотонів, перенесених на акцептор [51-54]:

$$E = \frac{k_T}{\tau_d^{-1} + k_T} = \frac{k_T}{\Gamma_d + k_T}, \quad (1.6)$$

Ефективність ЕЕТ також можна безпосередньо зв'язати з відстанню  $r$  між донором та акцептором (Рис. 1.5) [51-54]:

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}, \quad (1.7)$$

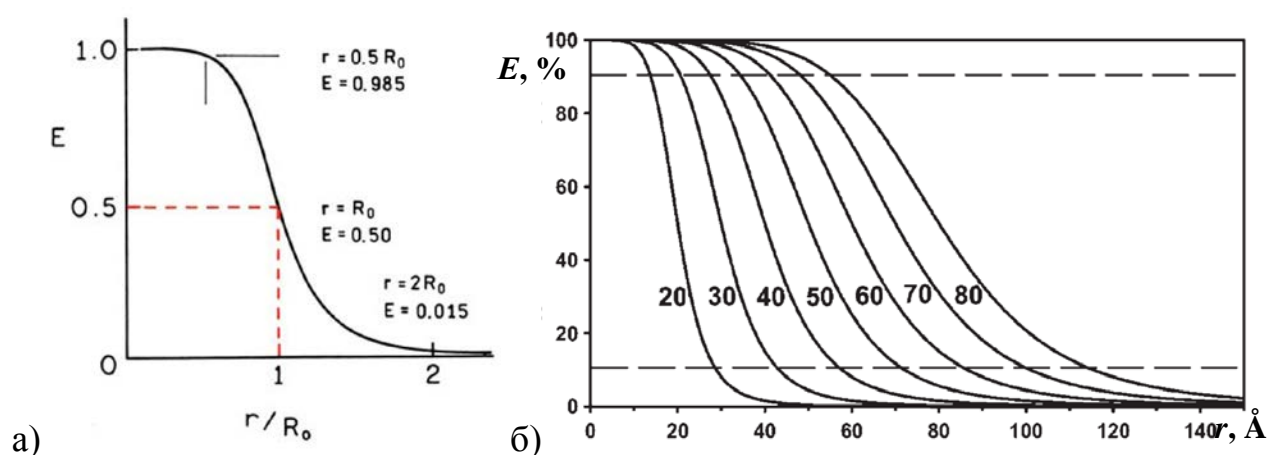


Рис. 1.5 Залежність ефективності ЕЕТ від відстані між донором та акцептором: а) загальна схема [51] і б) приклад для випадку конкретних значень  $R_0$  (в  $\text{\AA}$ ) [54].

**1.3.2 ЕЕТ між барвниками в нанопористих системах.** Просторова обмеженість пор у нанопористих системах приводить до певних особливостей безвипромінювального перенесення енергії між барвниками, введеними в такі системи, а саме: у нанопорах створюється підвищена локальна концентрація барвників, внаслідок чого ефективність ЕЕТ підвищується, а розмірність перенесення енергії за рахунок нерівномірного розподілу барвників зменшується [59-65]. Наприклад, у роботі [59] було виявлено, що різна фрактальна розмірність

пористого скла Vycor 7930, ксерогелю і аерогелю діоксиду кремнію по різному впливає на перенесення енергії між родаміном В і малахітовим зеленим.

Автори [60] вивчали вплив розміру пор матриць діоксиду кремнію на перенесення енергії між барвниками родамін 6Ж (R6G) і метиленовий синій (МС) (Рис. 1.6).

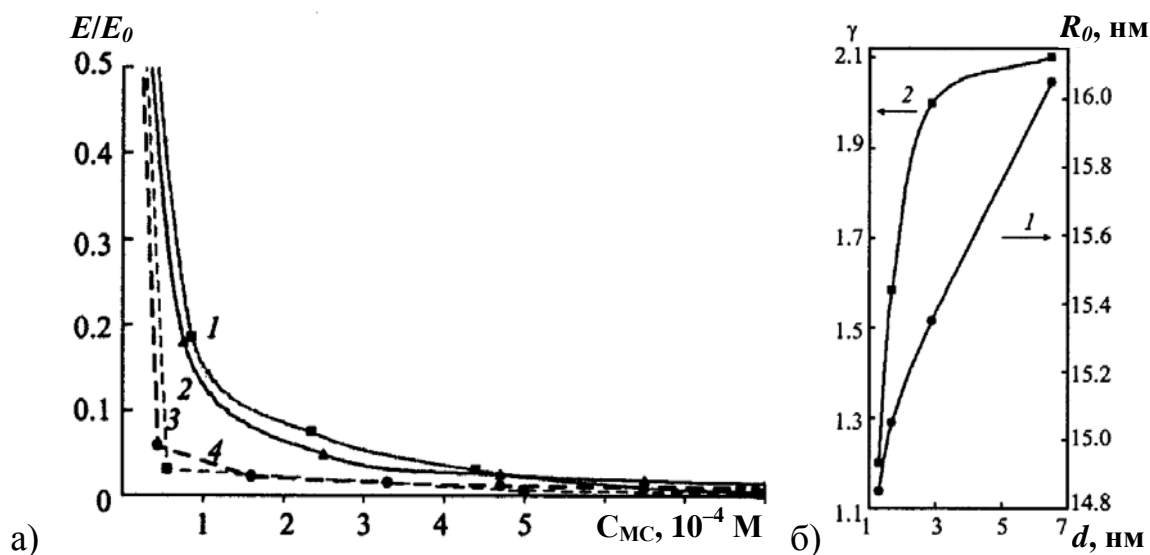


Рис. 1.6 (а) Залежність відносного квантового виходу люмінесценції R6G від концентрації МС для матриць з різним радіусом пор  $d$ : 1 – 1,3 нм, 2 – 1,7 нм, 3 – 2,9 нм і 4 – 6,5 нм; (б) залежність  $R_0$  і фрактальної розмірності розподілу молекул у нанопорах  $\gamma$  від  $d$  [60].

Було встановлено, що в матрицях з малим розміром пор (з радіусом порядку 1,3 нм) барвники впорядковуються у ланцюжок і реалізується випадок квазі-одномірного (квазі-1D) ЕЕТ [60]. Збільшення радіуса пор до 6,5 нм приводить до підвищення локального оточення, радіуса й розмірності ЕЕТ, при цьому остання стає квазі-двомірною (квазі-2D), що вказує на впорядкування молекул у площині [60].

Автори роботи [61] з використанням ЕЕТ між парою барвників родамін 110 і родамін 101 показали, що локальна концентрація барвників у товстих плівках  $\text{SiO}_2$  на порядок перевищує концентрацію барвників у висхідних розчинах, які

використовувалися для утворення плівок. Більш того, при введенні додаткових метильних груп в  $\text{SiO}_2$  матриці ( $\text{Me-SiO}_2$ ) локальна концентрація барвників підвищується ще в 2-3 рази за рахунок підвищення гідрофобності матриці [61]. В подальшому, було встановлено, що висока локальна концентрація родаміну 6G може привести до утворення люмінесцентних агрегатів даних барвників і ефективного перенесенню енергії між мономерами і агрегатами [62].

Ефект одномірного перенесення енергії між барвниками, введеними до нанопористого матеріалу з малим діаметром пор, було запропоновано застосовувати для створення штучних фотонних антен [63,64]. Автори [63,64] використали цеоліт L – високопористий матеріал, нанопори якого пронизують кристали вздовж однієї осі, створюючи впорядковані одномірні канали (Рис. 1.7). Було досліджено низку барвників в якості донорів і акцепторів енергії в різних їхніх комбінаціях і показали можливість реалізації такої ідеї [63,64].

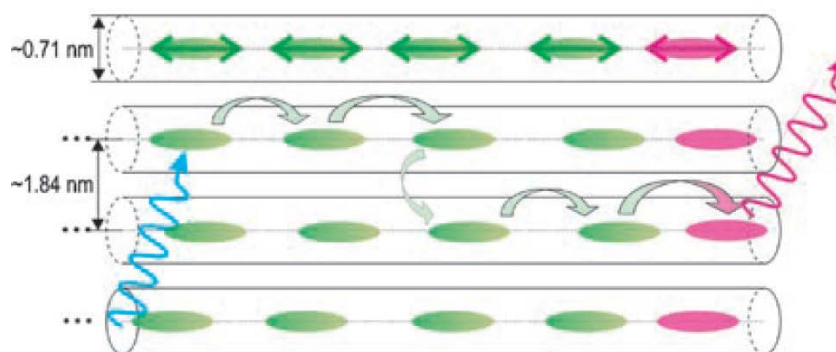


Рис. 1.7 Ідея створення фотонних антен на основі кристалів цеоліту L з одномірними нанопорами [64].

Ефект підвищеної локальної концентрації був використаний у роботі [65] для створення багатобарвних наночасток діоксиду кремнію за рахунок ЕЕТ між трьома барвниками: ізотіоціанатом флуоресценіна (FITC), що був донором, родаміном 6Ж (R6G), що служив акцептором для FITC і донором для третього барвника, і 6-карбоксил-Х-родаміном (ROX), що був акцептором. Змінюючи співвідношення між даними барвниками, авторам [61] вдалося одержати люмінесценцію  $\text{SiO}_2$  наночасток в широкому спектральному діапазоні.

## 1.4 Вплив агрегації барвників на їхні оптичні властивості

**1.4.1 Утворення димерів барвників.** Завдяки своїй плоскій структурі ціанінові барвники схильні до агрегації, що супроводжується появою в спектрі поглинання нових смуг, зміщених у короткохвильову (Н-смуга) або довгохвильову (J-смуга) область щодо смуги мономерів [43,44,66-69]. Спектральний прояв взаємодії молекул в агрегатах, що приводить до появи Н- або J-смуг, можна пояснити в рамках моделі молекулярних екситонів МакРея-Каша на прикладі найпростішого випадку агрегату – димера [70-72]. Розглянемо два граничних випадки впакування молекул в димері в залежності від орієнтації дипольних моментів їх оптичних переходів (Рис. 1.8, а і б). У випадку утворення димера типу «сендвіч», у якому дипольні моменти орієнтовані перпендикулярно прямій, яка проходить через їх центри, ми будемо мати діаграму електронних рівнів, наведену на Рис. 1.8а [70-74]. Для такого димера електронний перехід з основного стану  $E_0$  на нижній рівень  $E_1$  збудженого стану  $E$ , розщепленого за рахунок міжмолекулярної взаємодії, заборонений (Рис. 1.8а) [44,70-74].

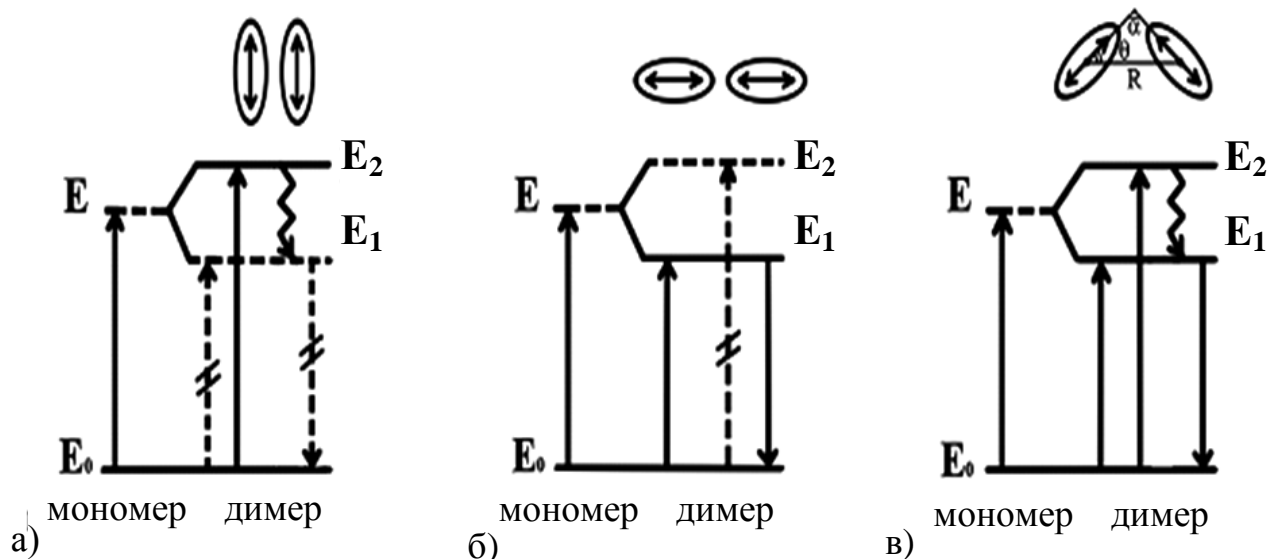


Рис. 1.8 Діаграма енергетичних рівнів димера при різній відносній орієнтації дипольних моментів оптичних переходів в молекулах: (а) паралельна орієнтація, (б) лінійна орієнтація, (в) дипольні моменти оптичних переходів мономерів розташовані під кутом  $\alpha$  один до одного [72].

Дипольний момент переходу на верхній рівень  $E_2$  розщепленого збудженого стану відмінний від нуля, тому електронний перехід  $E_0 \rightarrow E_2$  дозволений, що відповідає гіпсохромному збудженню смуги поглинання димера щодо смуги поглинання мономера (Н-смуга) [44,70-74]. Слід зазначити, що при збудженні в Н-смугу люмінесценція з верхнього рівня збудженого стану  $E_2$  не спостерігається (Рис. 1.8а), тому що збудження ефективно дезактивується в результаті безвипромінювальної релаксації на рівень  $E_1$  [44,70-74]. Якщо оптичний перехід з рівня  $E_1$  на основний рівень  $E_0$  суворо заборонений, то такі агрегати не виявляють люмінесценції взагалі, а їхнє утворення в розчині призводить до гасіння люмінесценції мономерів [44].

Іншим випадком упакування молекул у димері є впакування, при якому молекулярні диполі електронних переходів орієнтовані лінійно за типом «голова до хвосту» (Рис. 1.8б) [43,44,66-74]. Для такої структури дозволеним буде перехід на нижній рівень  $E_1$  розщепленого збудженого стану, перехід же на верхній рівень  $E_2$  заборонений [70-74]. Спектральним проявом переходу  $E_0 \rightarrow E_1$  є поява смуги поглинання, зсунутої до довгохвильової області спектра щодо смуги мономера (J-смуга) [43,44,66-74]. Оскільки перехід  $E_1 \rightarrow E_0$  є дозволеним, то агрегати, що виявляють J-смугу, є люмінесцентними (Рис. 1.8б) [43,44,66-74].

В загальному випадку, для димеру поява в спектрах поглинання Н- або J-смуг буде залежати від кута  $\theta$ , утвореного віссю молекули (вважаємо, що вона збігається з напрямком дипольного моменту переходу) і віссю, що зв'язує центри молекул у димері (Рис. 1.8в, схема димера) [44,70-74]. При  $\theta = 54,7 - 90^\circ$  диполь-дипольна взаємодія буде відштовхуючою і зміщення смуги поглинання димера щодо мономера буде короткохвильовим (Н-смуга) [43,44,66-74]. Для  $\theta = 0 - 54,7^\circ$  взаємодія буде притягуючою, а зміщення буде довгохвильовим (J-смуга) [43,44,66-74].

Можливий ще один випадок розташування молекул в димері – т.зв. похила геометрія, при якій дипольні моменти переходу розташовані під кутом  $\alpha$  один до одного (Рис. 1.8в) [44,66-74]. Для такого розташування дипольних моментів дозволеними будуть обидва переходи  $E_0 \rightarrow E_1$  і  $E_0 \rightarrow E_2$ . У цьому випадку в спектрі

поглинання з'являються дві смуги: короткохвильова Н-смуга і довгохвильова J-смуга [44,66-74]. Така ситуація відповідає давидівському розщепленню рівнів в кристалах у випадку двох нееквівалентних молекул в елементарній комірці [75]. Співвідношення інтенсивності Н- і J-смуг визначається кутом  $\alpha$  (Рис. 1.8в): при  $\alpha = 90^\circ$  смуги будуть рівної інтенсивності, при  $\alpha > 90^\circ$  більш інтенсивною буде J-смуга, а при  $\alpha < 90^\circ$  – Н-смуга [44,66-74].

Кількісно кути  $\alpha$  і  $\theta$  (Рис. 1.8в) можна розрахувати з використанням наступних співвідношень [72-74]:

$$\operatorname{tg}^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{f_J}{f_H}, \quad \theta = \frac{180^\circ - \alpha}{2}, \quad (1.8)$$

де  $f_J$  і  $f_H$  – сили осциляторів відповідних електронних переходів (Н- і J-смуг) [72-74]. Оскільки сила осцилятора відображає вірогідність електронного переходу, то її можна визначити за експериментальними даними з урахуванням того, що відношення  $f_J/f_H$  пропорційно відношенню площ під відповідними смугами в спектрі поглинання [52,58,73]. Відстань між центрами молекул у димері  $R$  (Рис. 1.8в) можна розрахувати з використанням наступного відношення [70-73]:

$$\Delta E = \frac{2|M|^2}{R^3}(\cos \alpha + 3\cos^2 \theta), \quad (1.9)$$

де  $\Delta E$  – енергія екситонного розщеплення і  $M$  – момент синглет-синглетного переходу мономера, що також можна визначити експериментально з використанням відношення [52]:

$$|M|^2 = 9.186 \times 10^{-3} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu, \quad (1.10)$$



де  $\varepsilon(\nu)$  – молярний коефіцієнт екстинкції мономера, а  $\int \varepsilon(\nu) d\nu$  – площа під смугою поглинання, і  $n$  – показник переломлення середовища.

Модель молекулярних екситонів застосовується й у випадку утворення більш протяжних агрегатів барвників [44,67-69,76-78]. Збільшення числа взаємодіючих молекул в агрегаті приводить до розширення екситонної зони й, як наслідок, зсув H- або J-смуги щодо смуги мономерів збільшується [44,67-69,76-78].

**1.4.2 Формування ексимерів.** Ферстером та Каспером було виявлено, що при підвищенні концентрації в розчині поліацена пірена до  $10^{-2} - 10^{-1}$  М разом із звичайним концентраційним гасінням люмінесценції з'являється і підсилюється нова безструктурна довгохвильова смуга в спектрі випромінювання [79]. У цей же час у спектрах поглинання нова смуга, яку можна було б приписати димеру пірена, відсутня [79]. Тому нова смуга люмінесценції була приписана нестабільному фотодимеру, що існує тільки у збудженому стані і розпадається мимовільно з випромінюванням (Рис. 1.9) [52-54,79-82].

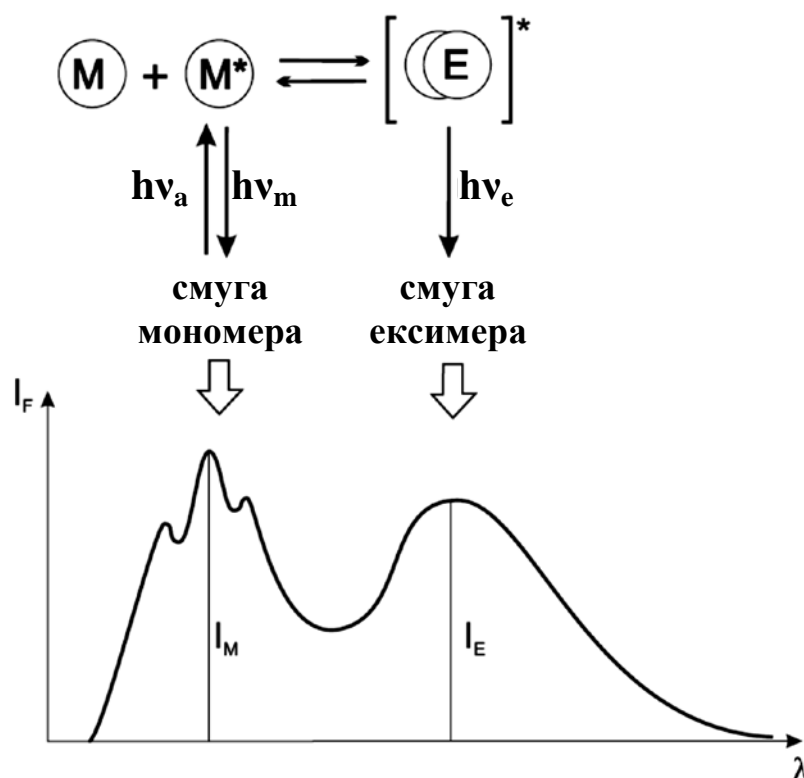


Рис. 1.9 Схема формування ексимерів з відповідними мономерною (M) і ексимерною (E) смугами [53].

Такий димер був названий ексимером [52-54,79-82]. Його спектри випромінювання зсунуті в бік менших частот стосовно спектру мономера внаслідок зниження енергетичного рівня системи при асоціації двох молекул відносно їхнього висхідного рівня (Рис. 1.10) [52-54,79-82]. Якщо в основному стані молекули відштовхуються (нижня крива, що монотонно убиває, на Рис. 1.10), то при збудженні однієї з молекул формування димера стає енергетично вигідним (верхня крива на Рис. 1.10) [52-54,79-82]. Наприклад, для пірена ексимер утвориться при відстані між молекулами приблизно 3,4 Å, а його енергія стабілізації  $\Delta H \sim 170$  кдж/моль [53].

Процес фотодимеризації з випромінюванням такого типу може бути представлений схемою, наведеною на Рис. 1.9. Вважається, що ексимер утворюється за рахунок взаємодії молекул  $M^*$  і  $M$  дисперсійними силами при їхніх дифузійних зустрічах або при малій відстані між ними в замороженому розчині [52-54,79-82].

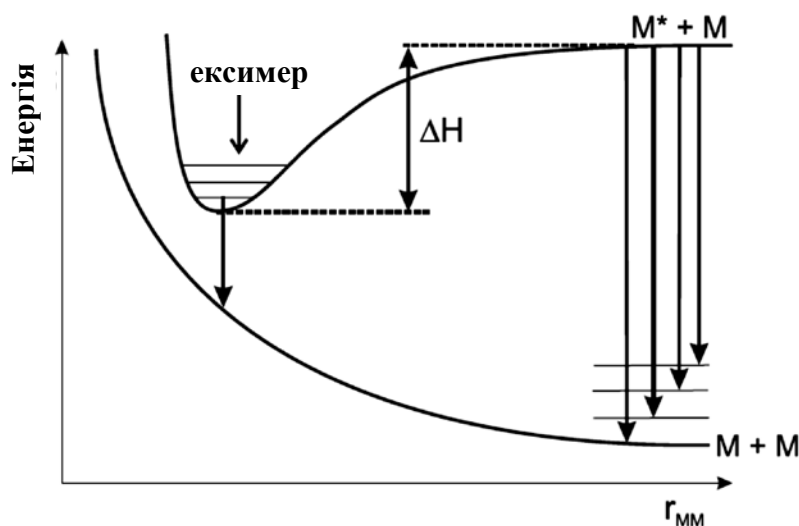


Рис. 1.10 Енергетична діаграма формування ексимера [53].

Широка безструктурна форма смуги випромінювання ексимера викликана тим, що кінцевий рівень відповідає не стабільному стану, а розпаду димера на складові молекули (Рис. 1.10).

Ексімерна люмінесценція була виявлена у великій кількості похідних пірену, бензолу і толуолу, нафталіну і його похідних, мезопохідних антрацену, 1,2-бензантрацена і його похідних, а також у багатьох інших ароматичних сполук [52-54,79-82]. Також було встановлено, що аналогічні комплекси в збудженому стані, які за аналогією з ексімерами були названі ексіплексами, можуть утворювати і молекули різного сорту [52-54,79-82].

**1.4.3 Агрегація барвників у нанопорах.** Як уже згадувалося вище, локальна концентрація барвників підвищена в нанопористих системах у порівнянні з розчинами, що, в свою чергу, також приводить до більш ефективної агрегації барвників. При цьому якщо для таких розповсюджених барвників як родамін 6Ж і метиленовий синій це приводить до утворення димерів сендвічевого типу (Н-димерів) [83], то барвники ароматичного ряду, такі як пірен, нафтален, флуорен, аценафтен і т.д. переважно формують ексімери [21,83-94].

Можна виділити кілька параметрів, що впливають на агрегацію барвників у нанопористих матеріалах [21,83-94]:

- 1) діаметр пор;
- 2) концентрація барвника у висхідному розчині;
- 3) полярність розчинника, з якого матриця сорбує барвник;
- 4) вплив геометрії пор;
- 5) стійкість у часі.

Більша частина робіт присвячена впливу саме розміру пор на агрегацію різних барвників [83-94]. Наприклад, у роботі [83] було показано, що при адсорбції катіонних (родамін 6Ж і метиленовий синій) і аніонних (еозін) барвників у порах боросилікатного скла розміри пор по різному впливають на агрегації різних типів барвників (Рис. 1.11). Якщо ступінь димеризації катіонних барвників підвищувався при зменшенні розміру пор, то аніонний барвник, навпаки, ефективніше агрегувався у порах більшого діаметра (Рис. 1.11) [83]. Більше того, виявилось, що ступінь асоціації для більших по розміру молекул родаміна 6Ж менше, ніж для більш дрібних молекул метиленового синього [83].

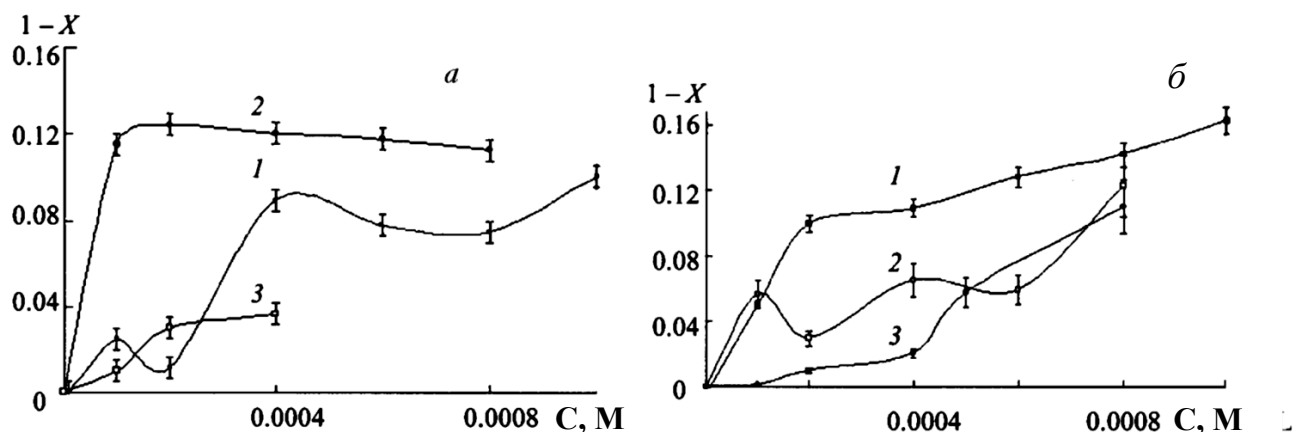


Рис. 1.11 Концентраційна залежність ступеню асоціації барвників еозин (1), метиленовий синій (2) і родамін 6Ж (3), адсорбованих до силікатного скла з різним розміром пор: (а) 1,3 нм і (б) 6,5 нм. Концентрація зазначена для висхідних розчинів [83].

Виявлені особливості агрегації барвників були пояснені переважною адсорбцією катіонних барвників на стінках пор. Крім того, автори [83] зробили висновок, що адсорбція барвників підвищується при зниженні розміру пор.

Також, розмір пор значно впливає на ексимероутворення барвників [84-94]. Маємо відмітити, що особливості формування ексимерів у нанопористих матеріалах досліджувалося лише для поліциклічних ароматичних молекул, таких як пірен, нафтаген, флуорен, аценафтаген тощо [84-94], для яких ексимероутворення також характерно і у розчинах, в той час як можливість формування ексимерів інших барвників, наприклад, ціанінових, не досліджувалася. При цьому літературні дані, навіть отримані для такого добре вивченого барвника, як пірен, досить суперечливі [84-87]. Наприклад, в роботі [84] при дослідженні фотофізичних властивостей пірену, адсорбованого у пористе скло Vucor з середнім розміром пор 4, 8 і 30 нм, встановлено, що молекули пірену ефективніше формують ексимери у порах меншого розміру (Рис. 1.12а).

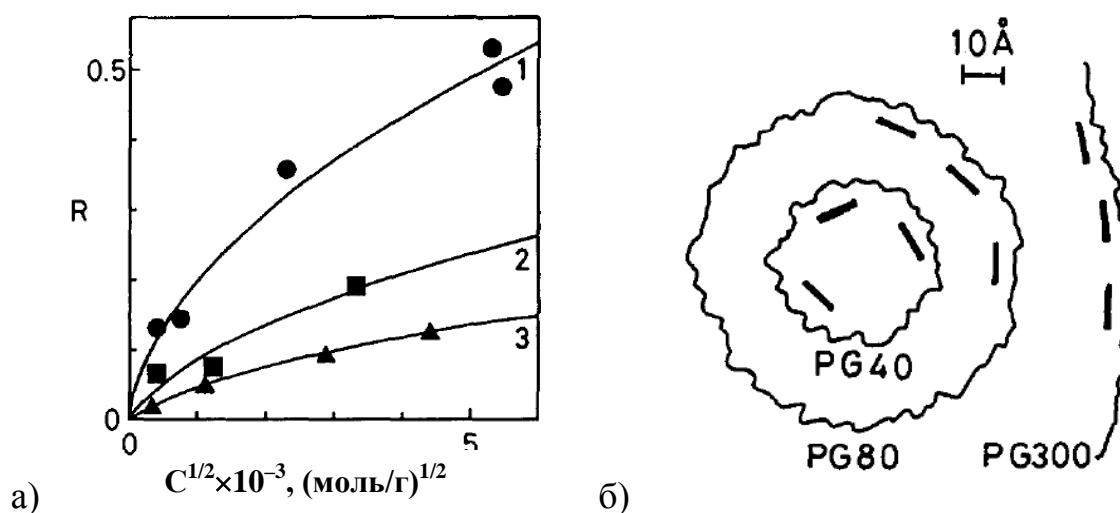


Рис. 1.12 Ексимероутворення пірену у склі Vусог з різним діаметром пор: 4 нм (PG40), 8 нм (PG80) і 30 нм (PG300). (а) Залежність ефективності ексимероутворення  $R$  (де  $R$  – співвідношення інтенсивностей ексимерної та мономерної смуг люмінесценції) від кількості адсорбованого пірену для пор різного діаметру: 1 – 4 нм, 2 – 8 нм і 3 – 30 нм. (б) схема розташування молекул пірену на поверхні пор різного діаметру [84].

Автори [84] пояснюють отримані дані тим, що для формування ексімерів молекули пірену мають бути паралельними одна до одної, а такій конфігурації більш сприяє розташування молекул у порах меншого діаметру (Рис. 1.12б).

Аналогічну ситуацію спостерігали і автори роботи [85], які вивчали особливості ексимероутворення пірену у пористих силікатних матеріалах з різним діаметром пор. Вони встановили, що найбільш стабільні у часі ексімери утворюються у найменших порах (Рис. 1.13а) [85]. При цьому, час наростання кривої загасання люмінесценції ексімерів найкоротший також для найменших пор, що відповідає найменшому часу їх формування (Рис. 1.13б) [85].

Але в роботах [86,87] навпаки, було встановлено зростання ефективності ексимероутворення пірену при зростанні діаметру пор силікатних матриць (Рис. 1.14). Подібні результати можна пояснити тим, що в деяких випадках пірен утворює ексімери, молекули яких лежать в одній площині [88].

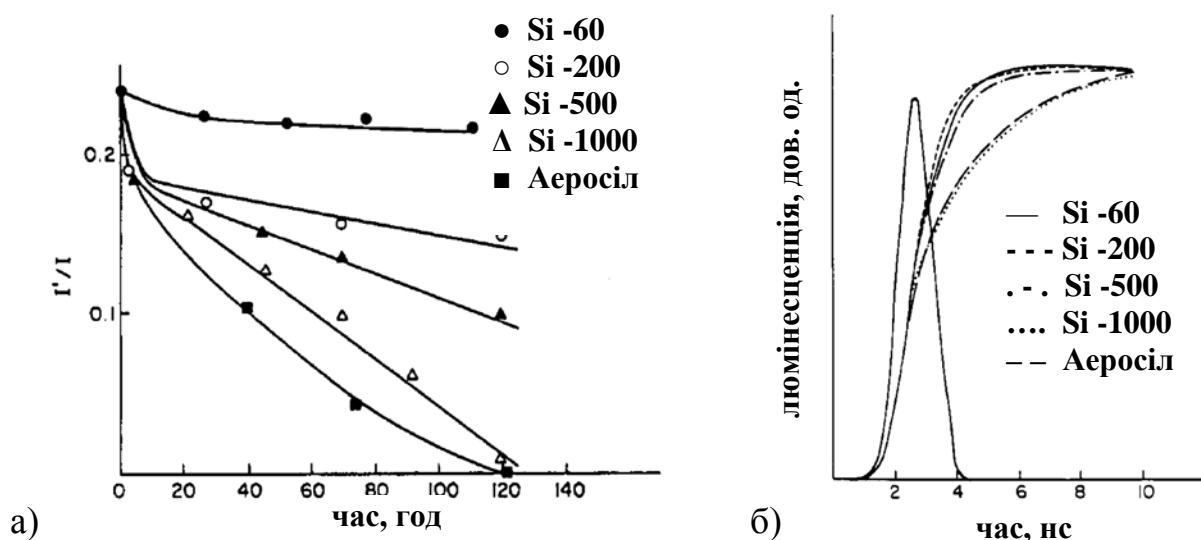


Рис. 1.13 Залежність інтенсивності ексимерної люмінесценції пірену по відношенню до мономерної від часу (а) і фронти наростання кривої загасання ексимерної люмінесценції (б) для силікатних матриць з різним діаметром пор: Si-60 – 6 нм, Si-200 – 20 нм, Si-500 – 50 нм, Si-1000 – 100 нм, Si-2500 – 250 нм, Aerosil – аеросіл, непористий силікатний матеріал [85].

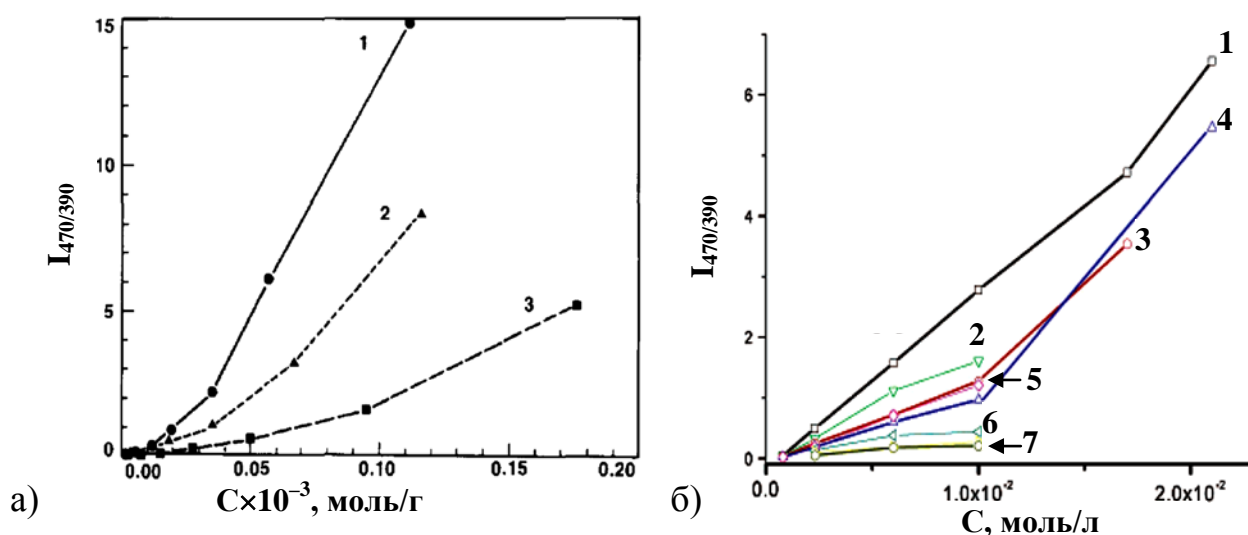


Рис. 1.14 Концентраційні залежності відносної інтенсивності люмінесценції ексимерів пірену в залежності від діаметру пор силікатних матриць: (а) 1 – 10 нм, 2 – 6 нм і 3 – 4 нм [86], б) 1 – у розчині, 2 – 9,4 нм, 3 – 8,6 нм, 4 – 6,8 нм, 5 – 5,0 нм, 6 – 3,8 нм, 7 – 2,1 нм [87].

Це означає, що у таких випадках чим більший діаметр пор, тим більш вигідне розташування молекул з точки зору формування ексимерів (Рис. 1.12б). Більш того, було встановлено, що на ексимероутворення значною мірою впливає не тільки геометрія пор, але й хімічні властивості їх поверхні, зокрема кількість гідроксильних груп –ОН на поверхні [85,89]. Саме завдяки цьому ексимероутворення одних і тих самих молекул у силікатних матрицях з аналогічним розміром пор може відбуватися по-різному.

### **1.5. Постановка завдання до дисертаційної роботи**

Таким чином, на основі проаналізованих літературних даних можна зробити висновок, що нанопористі матеріали є перспективними з точки зору створення нових багатофункціональних оптичних матеріалів. Серед різноманітних прикладів нанопористих матеріалів особливу увагу привертають золь-гель матриці, зокрема  $\text{SiO}_2$  матриці, завдяки простоті методів їх синтезу, що не потребують використання високих температур, можливості модифікації фізико-хімічних властивостей у широкому інтервалі, простоті введення до них люмінофорів різної природи. Зокрема,  $\text{SiO}_2$  матриці з інкорпорованими органічними люмінофорами стали основою для розробки твердотільних лазерів на барвниках, а також низки інших оптичних матеріалів і пристроїв.

При введенні різних барвників до нанопористих  $\text{SiO}_2$  матриць було виявлено низку ефектів, що впливають на люмінесцентні властивості даних барвників, пов'язаних перш за все з взаємодією окремих молекул в умовах неоднорідності середовища нанопор і підвищеної локальної концентрації. Подібні ефекти досить детально вивчено для низки широко розповсюджених барвників, таких як родаміни, метиленовий синій, пірен тощо. Але інформація щодо особливостей міжмолекулярної взаємодії для такого дуже цікавого класу барвників, як ціанінові барвники, за умови їх введення до нанопористих  $\text{SiO}_2$  матриць відсутня. При цьому, ціанінові барвники виявляють низку властивостей, які роблять їх дуже перспективними з точки зору практичних застосувань, таких як дуже високі

коефіцієнти екстинкції, вузькі смуги поглинання та люмінесценції, формування високовпорядкованих люмінесцентних агрегатів.

У зв'язку з викладеним вище, метою даної дисертаційної роботи є визначення впливу нанооб'єму пор  $\text{SiO}_2$  матриць на люмінесцентні характеристики введених до них ціанінових барвників DiI, DiD і DiO за умов їх взаємодії.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- відпрацювати методи введення ціанінових барвників в пори  $\text{SiO}_2$  матриць;
- визначити особливості безвипромінювального перенесення енергії між різними барвниками в нанопорах;
- встановити вплив неоднорідності середовища наноструктурованих систем на розподіл в них молекул барвників;
- визначити вплив концентрування ціанінових барвників одного типу в нанопорах на їх спектральні характеристики.



## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ТЕХНІКА ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Опис експериментального обладнання

**2.1.1. Вимірювання спектрально-люмінесцентних характеристик.** Для вимірювання спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції ціанінових барвників, використовувався спектрофлуориметр Lumina (ThermoScientific, США) (Рис. 2.1) [95].

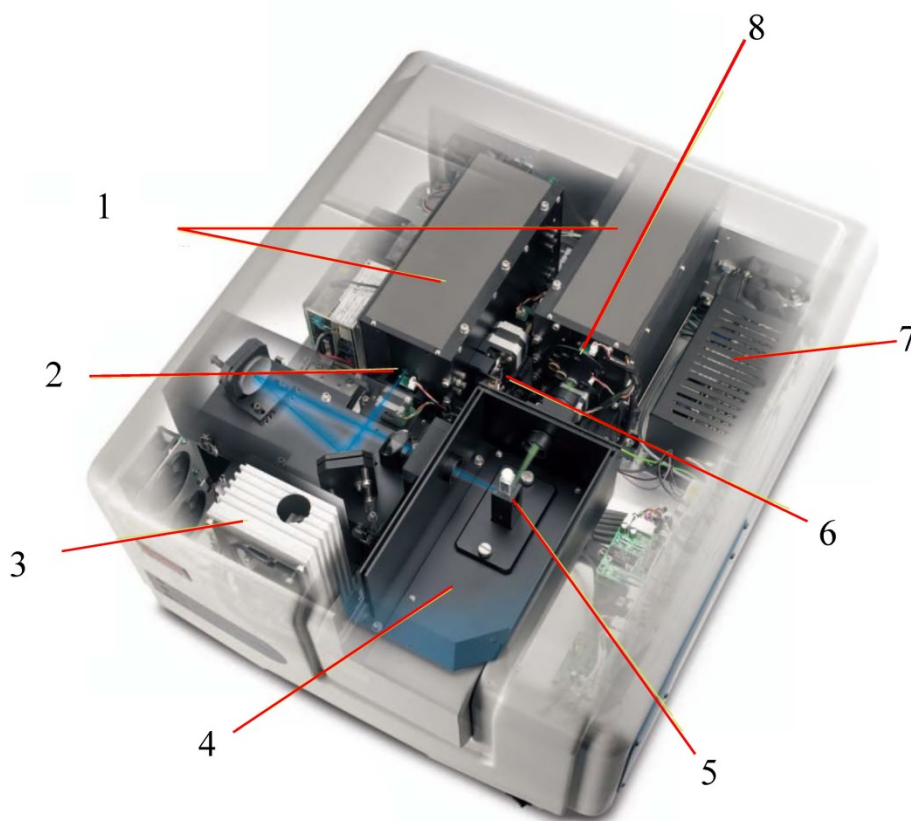


Рис. 2.1. Загальний вигляд спектрофлуориметра Lumina [95]:

1 *Монохроматори з високою роздільною здатністю.* Використовуються монохроматори з фокусною відстанню 20 см і щілиною 0,5 нм. Увігнуті решітки оптимізовані для одержання максимального світлопропускання.

2 *Щілини зі змінною шириною.* Можливий вибір між фіксованими значеннями спектральної ширини щілин 0,5 нм, 1,0 нм, 2,5 нм, 5,0 нм, 10 нм і 20 нм.

- 3 *Ксенонова лампа 150 Вт.*
- 4 *Велике кюветне відділення.*
- 5 *Змінний тримач для зразків.* Можливість використання різних тримачів для зразків: для рідких зразків і для твердих зразків з фронтальною геометрією збудження та реєстрації люмінесценції.
- 6 *Швидкий привід сканування.* Швидкість сканування спектра для Lumina становить 6000 нм/хв, а швидкість встановлення монохроматорів – 20000 нм/хв, що прискорює вимірювання та мінімізує експозицію.
- 7 *Чутливий детектор.* Високоєфективний ФЕП R-928 (Hamamatsu, Японія) забезпечує відмінну чутливість в діапазоні 190–900 нм.
- 8 *Відрізнi фільтри.* Світлофільтри для забезпечення високої якості спектру шляхом відсікання збуджуючого та розсіяного світла.

**2.1.2. Вимірювання спектрів поглинання.** Спектри поглинання зразків вимірювалися з використанням оптоволоконного мікроспектрометра USB4000 (OceanOptics, США), схематично зображеного на Рис. 2.2. Завдяки використанню в якості детектора високочутливої 3648-елементної CCD лінійної матриці Toshiba TCD1304AP, даний мініатюрний спектрометр забезпечує швидке якісне вимірювання спектрів в діапазоні 200 – 1100 нм (в залежності від комплектації) і може застосовуватися при вимірюванні як спектрів поглинання, так і люмінесценції [96]. Спектральна чутливість мікроспектрометра була калібрована з використанням каліброваного джерела світла HL-2000-CAL (OceanOptics, США).

Зразки розташовувалися у оптоволоконному кюветному відділенні CUV-qrod (OceanOptics, США), оснащеному Пельтьє-контролером температури і магнітною мішалкою. В якості джерела збудження використовувалися галогенна лампа (для реєстрації спектрів у видимому діапазоні) та дейтерієва лампа ДДС-30 (для УФ діапазону). Для одночасного введення світіння обох ламп до кюветного відділення було використано спеціально виготовлений кварцовий оптоволоконний кабель типу «2 входу – 1 вихід».

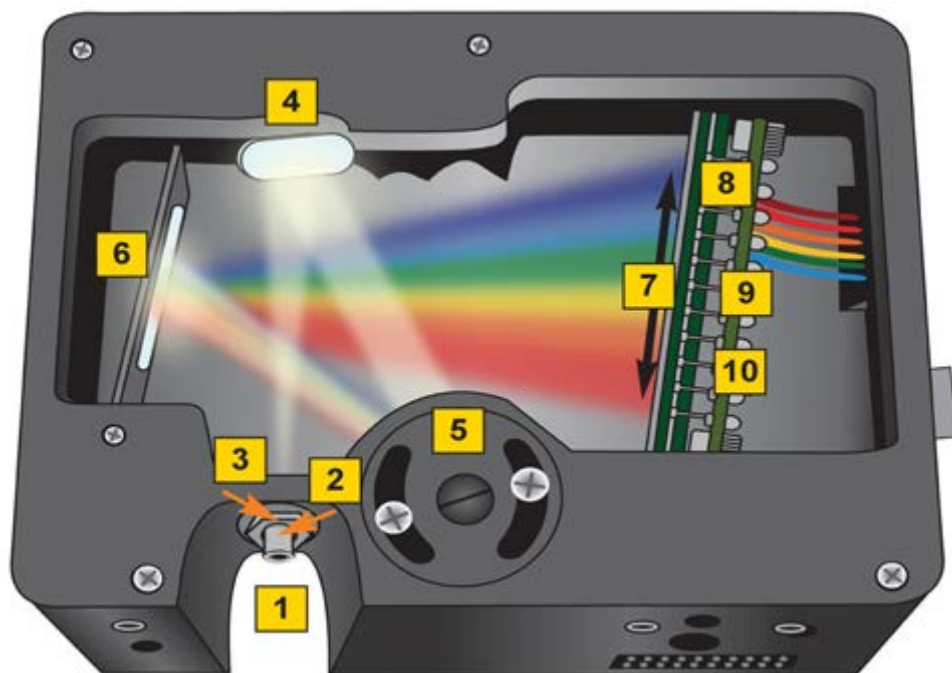


Рис. 2.2 Схема мікроспектрометра USB4000: 1 – вхід оптоволоконного кабелю типу SMA 905, 2 – вхідна щілина, 3 – відрізняльний світлофільтр (додатково), 4,6 – дзеркала, 5 – дифракційна ґратка, 7 – лінза детектора, 8,9,10 – детектор (з додатковим приладдя) [96].

**2.1.3. Вимірювання загасання люмінесценції.** Залежність інтенсивності люмінесценції від часу (далі – крива загасання люмінесценції) визначалася за допомогою пікосекундного спектрофлуориметра Fluotime 200 (PicoQuant, Німеччина), з використанням пікосекундних лазерних модулів LDH-P-FA-530 ( $\lambda_{\text{випр}} = 531 \text{ нм}$ ) і LDH-P-C-440 ( $\lambda_{\text{випр}} = 439 \text{ нм}$ ). Апаратна функція приладу становила 100 пс. Оптична система Fluotime 200 базується на стандартній L-геометрії (Рис. 2.3).

Гістограми апаратної функції (IRF) визначали за допомогою нелюмінесцентного розсіюючого середовища Ludox. Для визначення часів загасання люмінесценції проводилася деконволюція кривих загасання з використанням програми FluoFit (PicoQuant, Німеччина).

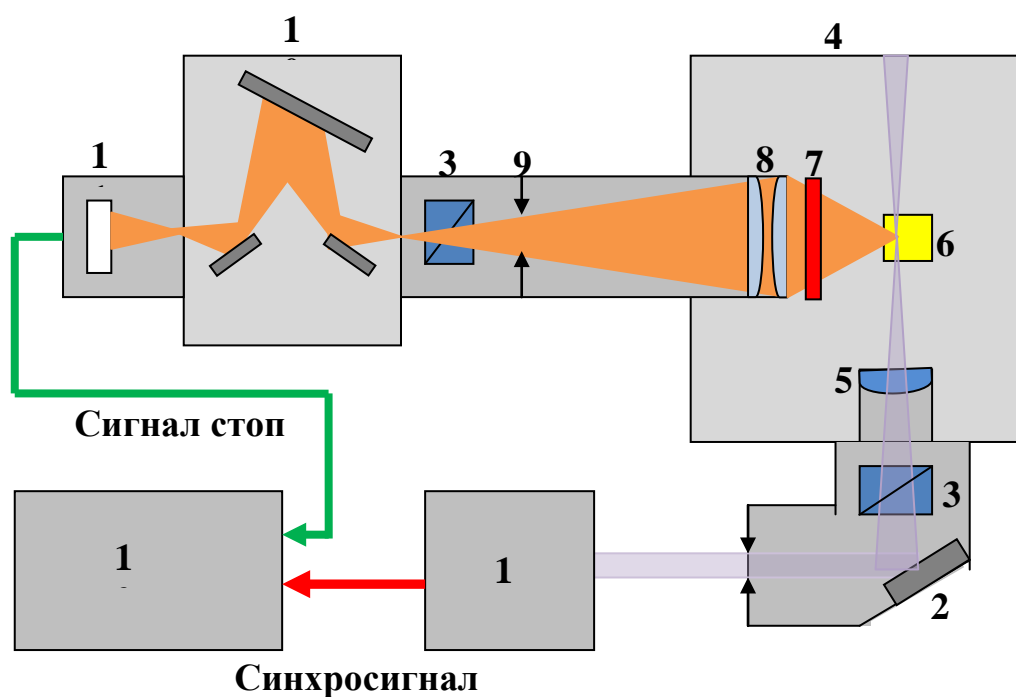


Рис. 2.3. Оптична схема пікосекундного спектрофлуориметра Fluotime 200 [97]:

- 1 – джерело збудження (лазерний модуль);
- 2 – дзеркала для регулювання лазерного променя;
- 3 – поляризатор (призма Глана-Томпсона, область пропускання 220–900 нм);
- 4 – камера для зразків;
- 5 – фокусуєча лінза;
- 6 – кюветотримач: термостатований для рідких зразків або тримач для твердих зразків;
- 7 – відрізний світлофільтр (HQ560LP або HQ465LP, Chroma, США);
- 8 – широкоапертурна лінза;
- 9 – діафрагма;
- 10 – монохроматор (ScienceTech Model 930 з фокальною довжиною 100 мм, низькою часовою дисперсією, високою пропускнуою здатністю та низьким рівнем шуму);
- 11 – ФЕП (мікроканальний ФЕП Hamamatsu R3809U-50);
- 12 – PicoHarр 300E (пристрій для часокорельованого підрахунку окремих фотонів).

**2.1.4. Люмінесцентна мікроскопія.** Для дослідження окремих ділянок люмінесцентних об'єктів і дослідження їх оптичних характеристик використовувався люмінесцентний мікроскоп Микмед-2, варіант 11 (ЛОМО, Россия). Даний мікроскоп дозволяє спостерігати зображення: в світлі видимої люмінесценції при освітленні зверху; в прохідному світлі, в світлому полі та методом фазового контрасту. Оптична схема та зовнішній вигляд люмінесцентного мікроскопа представлені на Рис. 2.4.

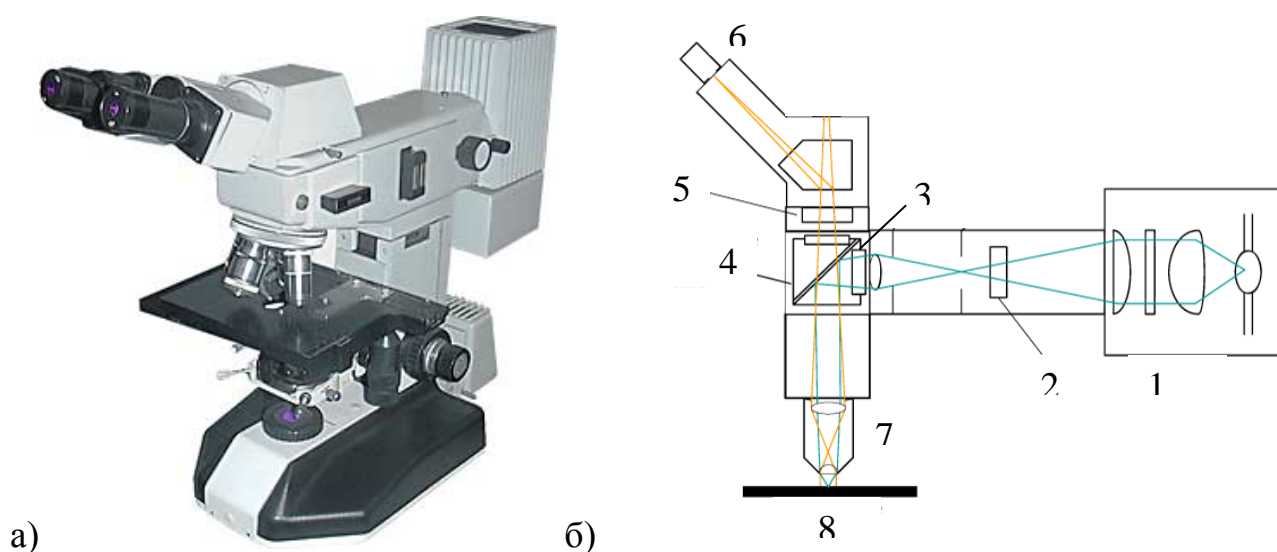


Рис. 2.4. Загальний вигляд мікроскопа Микмед-2, варіант 11 (а) і його принципова оптична схема (б) [98]: 1 – ртутна лампа HBO 100w2 (OSRAM, Німеччина); 2 – змінні світлофільтри в прямокутній оправі; 3 – світлофільтр збудження; 4 – світлороздільна пластина; 5 – відрізний світлофільтр; 6 – окуляри; 7 – об'єктив; 8 – предметне скло зі зразком.

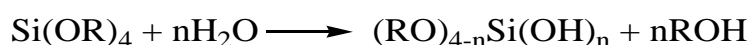
Для фіксації люмінесцентного зображення використовувався цифровий кольоровий відеоокуляр DCM510 (Oplenic Optronics, Китай) з роздільною здатністю 5 Мп. Спектри люмінесценції обраної ділянки зразка реєструвалися за допомогою мікроспектрометра USB4000 (Рис. 2.2), підключеного з використанням оптоволоконного кабелю і окулярної насадки.

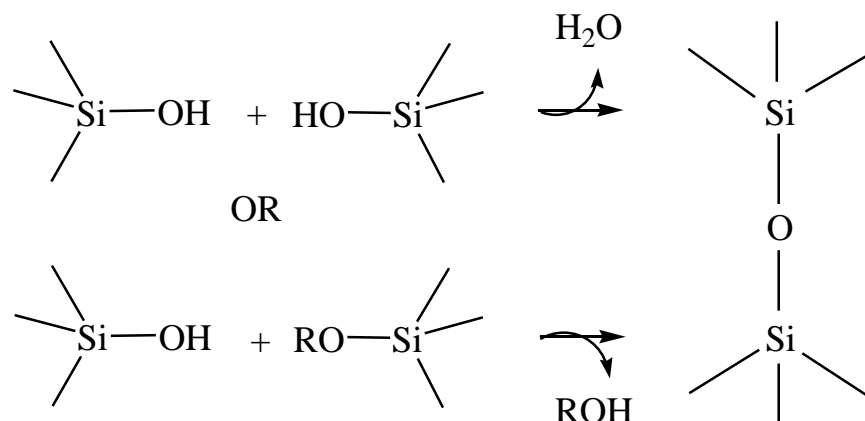
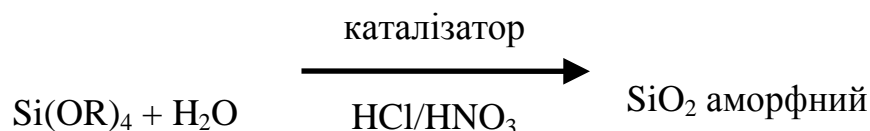
**2.1.5. Додаткове обладнання.** Структура SiO<sub>2</sub> матриць визначалася за електрон-мікроскопічними зображеннями, отриманими з використанням просвічувального електронного мікроскопу ПЕМ-125 (Селмі, Україна), що працював при прискорювальному напруженні 100 кВ. Дослідження проводилися в Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна. Структуру поверхні SiO<sub>2</sub> матриць визначали з використанням атомно-силового мікроскопу Solver P47H-PRO (NT-MDT, Росія), який працював у контактному режимі. Дослідження проводилися в Інституті монокристалів НАН України. Обробка зображень проводилася з використанням безкоштовного програмного забезпечення Gwyddion 2.39 (<http://gwyddion.net>). Пористість SiO<sub>2</sub> матриць визначалася з використанням аналізатора фізичної сорбції ASAP 2000 (Micromeritics, USA) за методом BET-ВН [99,100] з азотом в якості аналізуючого газу. Дослідження проводилися в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

## 2.2. Об'єкти дослідження та методики приготування зразків

**2.2.1. Синтез SiO<sub>2</sub> матриць.** Синтез матриць здійснювався у відділі нанокристалічних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України з використанням золь-гель методу [18-20]. Сам процес синтезу SiO<sub>2</sub> матриць можна розділити на декілька стадій. На першій стадії проводили гідроліз тетраметилортосиліката (ТМОС) у водно-спиртовому розчині з каталізатором соляної HCl або азотної HNO<sub>3</sub> кислотою [101-103]:

**Гідроліз:**



**Конденсація:****Сумарний процес:**

Співвідношення об'ємів початкових компонентів для одержання  $\text{SiO}_2$  матриць наступне  $\text{MetOH} : \text{ТМОС} : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl/HNO}_3 = 0,84:1:1,2:0,14$ .

Після ретельного перемішування суміші до одержання однорідного розчину, проводили лиття в пластиковій чашці Петрі ( $d = 35$  мм) з наступною герметизацією. Процес гелеутворення займав від 24 годин. Дозрівання та сушіння здійснювалися при температурі  $40\text{-}50$  °C (протягом 7-10 днів в термошафі) залежно від початкового об'єму зразка, потім проводився високотемпературний відпал у кисневмісному середовищі. У процесі сушіння та відпалу зразків втрата маси склала  $\sim 80\text{-}85$  %, що визначали по різниці мас до й після сушіння та відпалу матриць. Були підібрані оптимальні умови відпалу зразків  $\text{SiO}_2$ : швидкості нагрівання  $1$  °C/хв і охолодження  $5$  °C/хв, температура відпалу  $T_{\text{max}} = 750$  °C та час витримки зразка  $t^{750^\circ\text{C}} = 3,5$  годин.

У результаті було отримано прозорі  $\text{SiO}_2$  матриці діаметром 20 мм та товщиною 1–1,5 мм (Рис. 2.5а). Синтезовані зразки мали прозорість в широкому діапазоні (Рис. 2.5б): край поглинання матриць знаходиться при 230 нм, та лежить

приблизно посередині між поглинанням скла (300-350 нм) і плавленого кварцу (150-180 нм) [101-103].

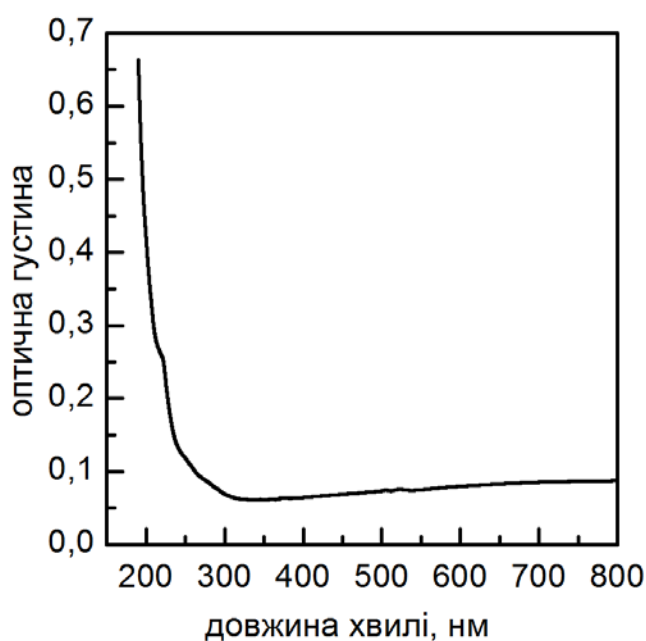


Рис. 2.5 Зовнішній вигляд (а) та спектр поглинання [102] (б) синтезованих матриць  $\text{SiO}_2$ .

**2.2.2 Ціанінові та бензімідазольний барвники.** В дисертаційній роботі досліджувалися ціанінові барвники, утворені молекулами DiI (1,1'-діоктадецил-3,3,3',3'-тетраметиліндокарбоціаніну перхлорат, Рис. 2.6а), DiD (1,1'-діоктадецил-3,3,3',3'-тетраметиліндодікарбоціаніну перхлорат, Рис. 2.6б), DiO (3,3'-діоктадецилоксакарбоціаніну перхлорат, Рис. 2.6в) і похідна бензімідазолу



DNBI (4-діметиламіно-1,8-нафтоілен-1',2'-бензімідазол, Рис. 2.6г), які вводили в пори  $\text{SiO}_2$  матриць.

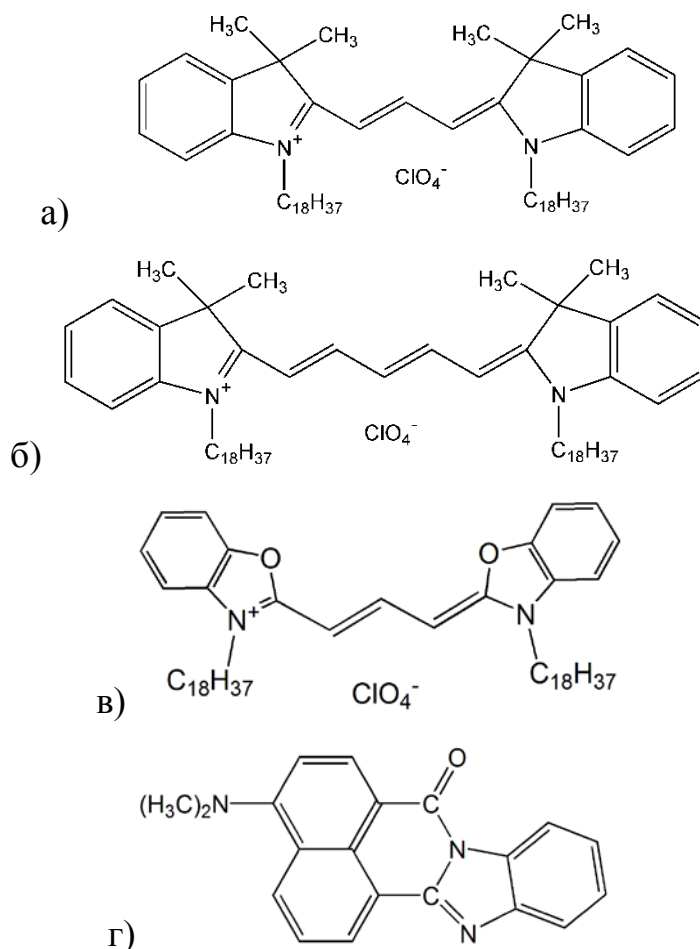


Рис. 2.6. Структурні формули барвників: (а) DiI; (б) DiD; (в) DiO; (г) DNBI.

Ціанінові барвники DiO, DiI та DiD є відомими амфіфільними барвниками, що широко використовуються в якості ліофільних люмінесцентних зондів у молекулярній біології [104]. Їх структура дуже схожа (Рис. 2.6) і спектри поглинання і люмінесценції зсунуті у довгохвильову область спектру у ряду DiO, DiI та DiD (Рис. 2.7), через що вони можуть утворювати пари з ефективним безвипромінювальним перенесенням енергії (FRET або EET), так звані FRET-пари [105]. У ДМФА максимумами їх спектрів поглинання та люмінесценції складають:  $\lambda_{\text{погл}}(\text{DiO}) = 488 \text{ нм}$  і  $\lambda_{\text{люм}}(\text{DiO}) = 505 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{погл}}(\text{DiI}) = 550 \text{ нм}$  і  $\lambda_{\text{люм}}(\text{DiI}) = 570 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{погл}}(\text{DiD}) = 650 \text{ нм}$  і  $\lambda_{\text{люм}}(\text{DiD}) = 675 \text{ нм}$  (Рис. 2.7).

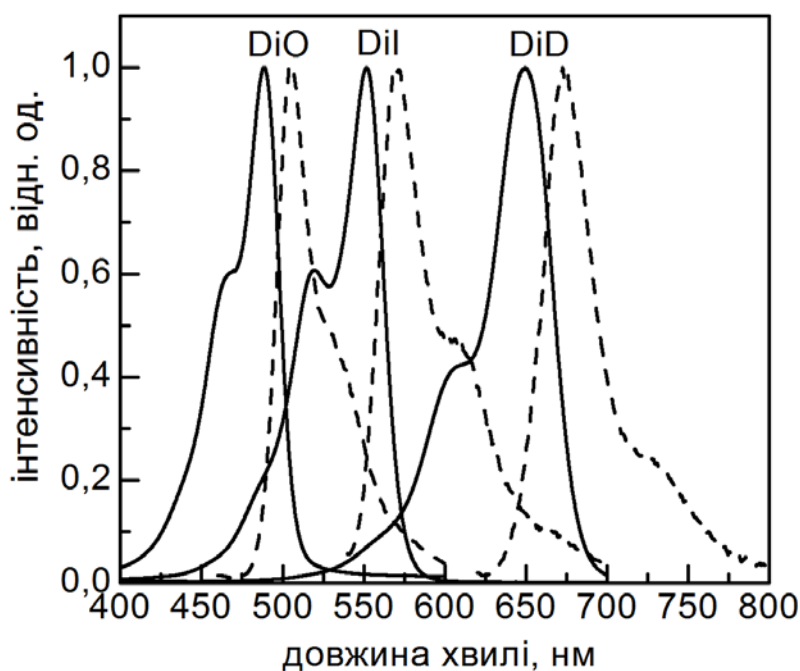


Рис. 2.7 Спектри поглинання (суцільні криві) та люмінесценції (пунктирні криві) барвників DiO, DiI та DiD у ДМФА [105].

Ціанінові барвники DiO, DiI та DiD було придбано у Sigma-Aldrich (США) і використано без подальшої очистки.

Також у роботі було використано похідну бензімідазолу DNBI, синтезовану у Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України (Рис. 2.6г) [106]. Даний барвник має спектри поглинання та люмінесценції, зсунуті у короткохвильову область відносно барвнику DiO, з максимумами спектрів поглинання та люмінесценції  $\lambda_{\text{погл}}(\text{DNBI}) = 430 \text{ нм}$  і  $\lambda_{\text{люм}}(\text{DNBI}) = 484 \text{ нм}$  (Рис. 2.8), і може бути використаний як зонд полярності розчину [106,107].

Для введення барвників до  $\text{SiO}_2$  матриць, їх занурювали у розчин барвників у різних розчинниках (типово – хлороформ) з різними концентраціями барвників на 1 годину. Після цього забарвлені матриці просушувалися у термошафі при температурі  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 3 годин для повного випаровування розчиннику.

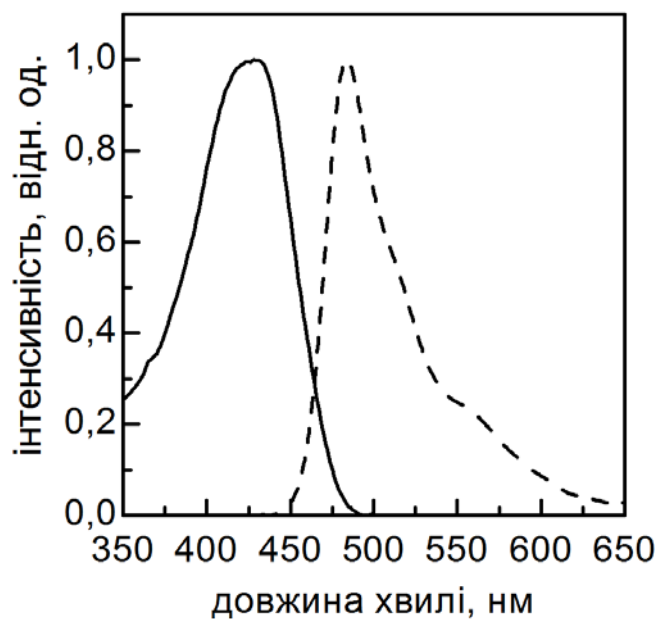


Рис. 2.8 Спектри поглинання (суцільна крива) та люмінесценції (пунктирна крива) барвнику DNBI у толуолі [106].

## Висновки до розділу 2

1. Відпрацьовано методику проведення вимірювань спектрів поглинання, люмінесценції та збудження люмінесценції барвників DiI, DiD, DiO, DNBI, введених в SiO<sub>2</sub> матрицю, а також реєстрації кривих загасання люмінесценції.
2. Відпрацьовано методи люмінесцентної мікроспектрометрії, які дозволяють отримувати спектри люмінесценції окремих ділянок забравленої матриці.
3. Синтезовано прозорі SiO<sub>2</sub> матриці.
4. Відпрацьовано методи введення барвників у SiO<sub>2</sub> матриці.

Розроблені методики використані у публікаціях [1-11].

## РОЗДІЛ 3

### ОСОБЛИВОСТІ БЕЗВИПРОМІНЮВАЛЬНОГО ПЕРЕНЕСЕННЯ ЕНЕРГІЇ МІЖ ЦІАНІНОВИМИ БАРВНИКАМИ В НАНОПОРАХ

#### 3.1 Структура та люмінесцентні властивості синтезованих SiO<sub>2</sub> матриць

Перед початком досліджень було проведено характеризацію синтезованих SiO<sub>2</sub> матриць. Через обрану методику синтезу [101-103] та з наступним відпалом зразків при досить високій температурі (750 °C), було отримано SiO<sub>2</sub> матриці з високими механічними властивостями: з середньою мікротвердістю 170 кг/мм<sup>2</sup> [102], що вдвічі вище за типові значення, що повідомлялися іншими авторами [108]. Щільність та пористість матриць, за даними гідростатичного зважування, були 1,10 г/см<sup>3</sup> та 54 об.%, відповідно [101]. Рентгенофазний аналіз показав, що SiO<sub>2</sub> матриці мають аморфну структуру [103]. Дослідження за допомогою ПЕМ та АСМ показали, що зразки складаються зі щільно-упакованих сферичних наночастинок з середнім розміром близько 35 нм (Рис. 3.1) [102], які утворюють неупорядковану структуру з розміром пор на поверхні 20-30 нм (Рис. 3.2) [1,5].

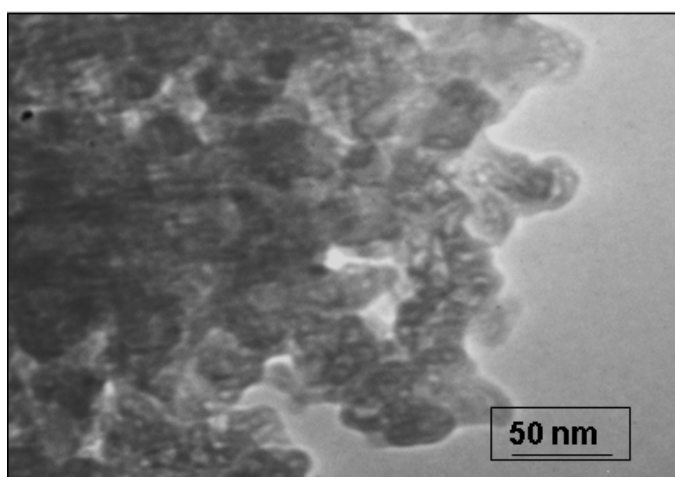


Рис. 3.1 ПЕМ зображення краю SiO<sub>2</sub> матриці.

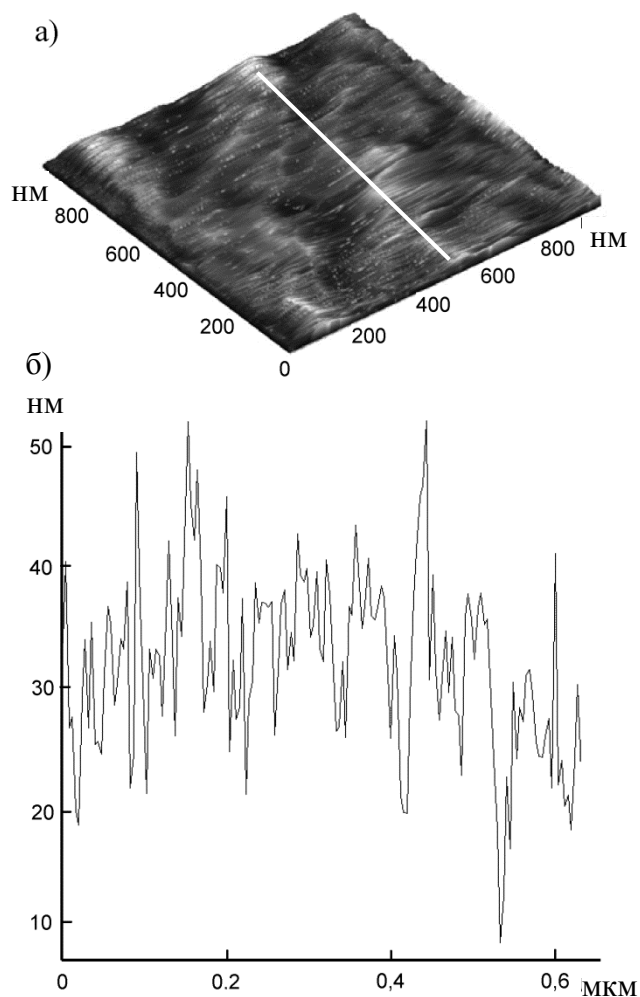


Рис. 3.2 АСМ поверхні  $\text{SiO}_2$  матриці (а) та профільограма (б) по лінії перетину.

З іншого боку відомо, що при високій температурі відпалу після синтезу,  $\text{SiO}_2$  матриці мають мати значно менші пори, ніж ті, що виявлені методом АСМ на їх поверхні (Рис. 3.2). Для того, щоб отримати більш детальніші дані про пори у  $\text{SiO}_2$  матриці, було використано метод адсорбції газу [6,99,100]. Ізотерма фізичної сорбції азоту виявляє незначний гістерезис адсорбції-десорбції (Рис. 3.3), що вказує на її приналежність до Типу I, згідно з загальновизнаною класифікацією [99,100]. Це означає, що пористість даного матеріалу в основному визначається дуже маленькими порами ( $\sim 2$  нм, так звані мікропори) [99,100]. У нашому випадку, середній розмір пор  $\sim 2,1$  нм, середній об'єм мікропор  $\sim 0,2$   $\text{см}^3/\text{г}$  і середня площа пор  $\sim 390$   $\text{м}^2/\text{г}$  [6].

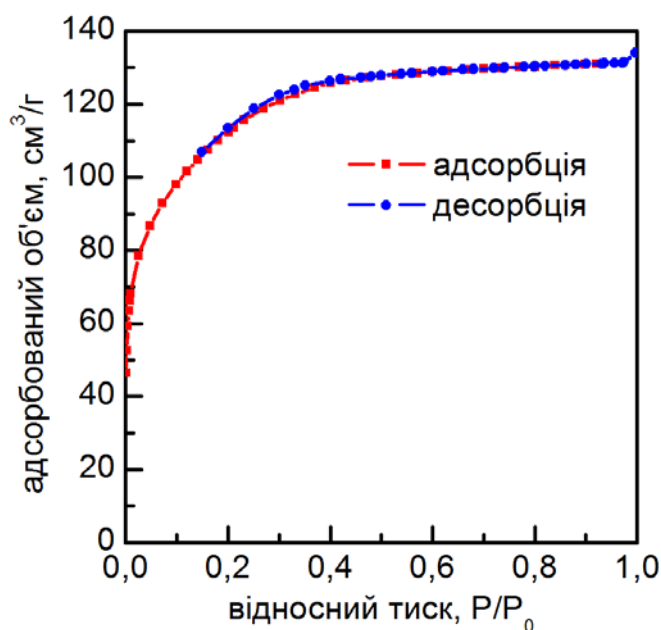
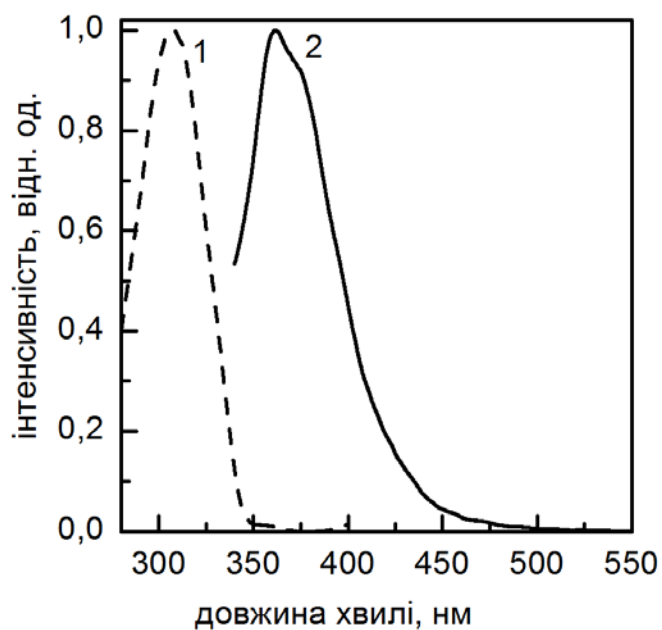


Рис. 3.3 Ізотерма сорбції/десорбції азоту для SiO<sub>2</sub> матриці.

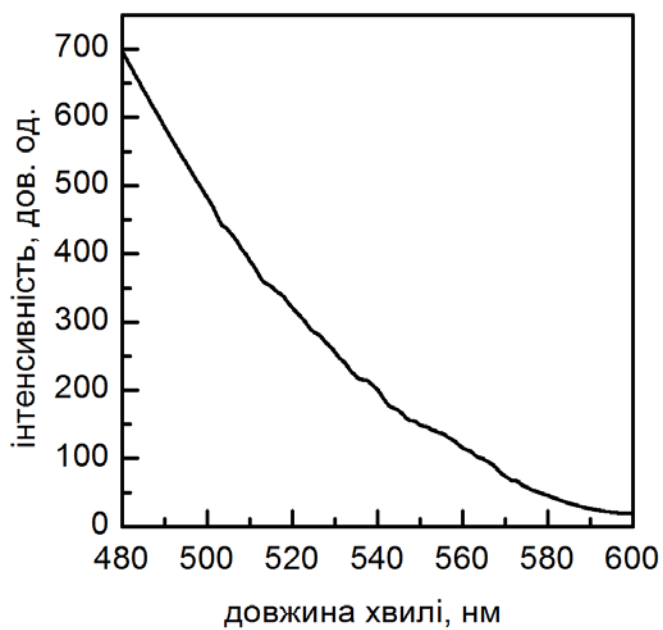
З урахуванням того, що пори в синтезованих SiO<sub>2</sub> матрицях відкриті і загальна пористість складає 54 об.%, можна зробити висновок, що пориста система даних матриць неперервна і складається з випадковим чином розташованих сферичних мікропор, що з'єднані між собою, з малою кількістю мезопор (діаметром 2 – 50 нм) і макропор (діаметром > 50 нм).

Через свою аморфну структуру і високу пористість [109-111], синтезовані SiO<sub>2</sub> матриці виявляють власну люмінесценцію при збудженні в ультрафіолетовому діапазоні з максимумом  $\lambda_{\text{люм}} = 361$  нм і максимумом смуги збудження люмінесценції  $\lambda_{\text{збудж}} = 307$  нм (Рис. 3.4а) [6].

Слід відзначити, що через значну кількість енергетичних рівнів пористих діоксидів кремнію [109-111], слабка люмінесценція SiO<sub>2</sub> матриць була виявлена навіть при збудженні світлом з довжиною хвилі  $\lambda = 440$  нм (Рис. 3.4б) [6]. При цьому у спектрі люмінесценції спостерігаються монотонно падаюча крива (Рис. 3.5), яка відповідає хвосту смуги люмінесценції (Рис. 3.4а), а крива загасання люмінесценції немоноекспоненційна з середнім часом життя  $\tau_{\text{сер}} \sim 2,8$  нс (Рис. 3.5) [6].



а)



б)

Рис. 3.4 (а) Спектри люмінесценції (крива 2,  $\lambda_{\text{збудж}} = 300$  нм) і збудження люмінесценції (крива 1,  $\lambda_{\text{реєстр}} = 420$  нм) SiO<sub>2</sub> матриці; (б) спектр люмінесценції SiO<sub>2</sub> матриці при збудженні  $\lambda_{\text{збудж}} = 440$  нм.

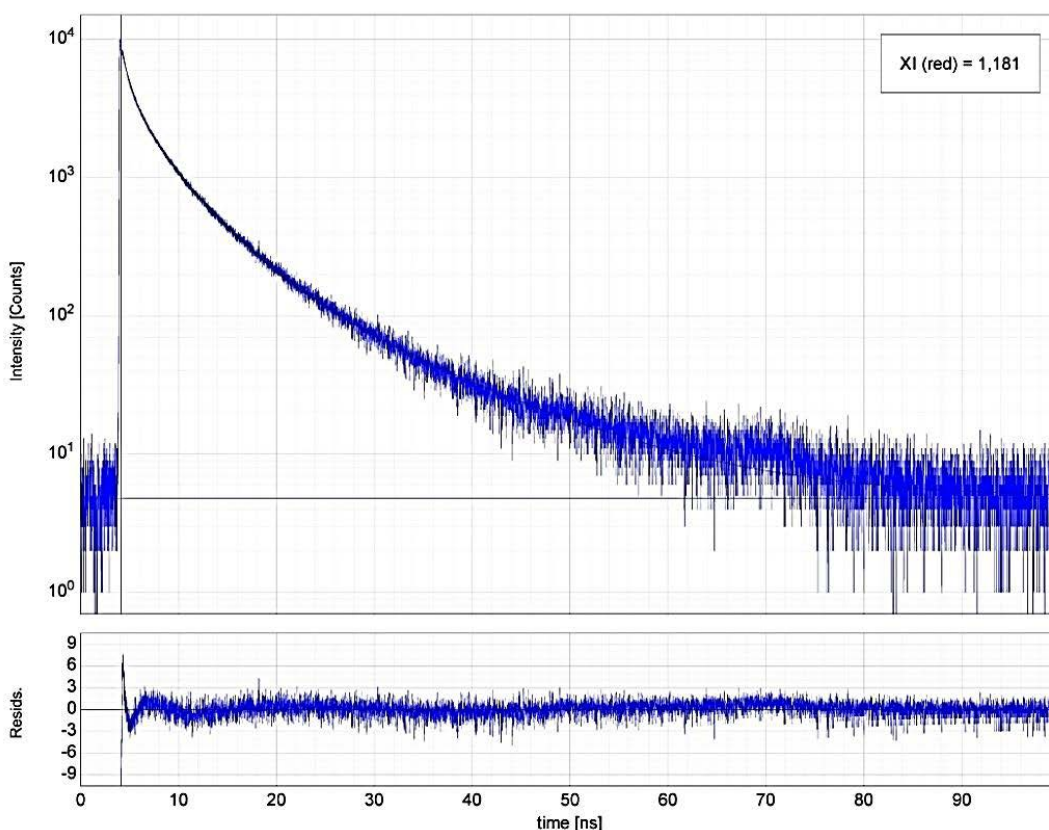


Рис. 3.5 Залежність інтенсивності люмінесценції ( $\lambda_{\text{реєстр}} = 500$  нм) від часу для  $\text{SiO}_2$  матриці при збудженні  $\lambda_{\text{збудж}} = 439$  нм, апроксимована трьома експонентами:  $\tau_1 \sim 0,94$  нс (57,1% за амплітудою),  $\tau_2 \sim 4,22$  нс (37,8% за амплітудою),  $\tau_3 \sim 13$  нс (5,1% за амплітудою).

### 3.2 Особливості входження ціанінових барвників до $\text{SiO}_2$ матриць

Ефект концентрування барвників в нанопорах  $\text{SiO}_2$  матриць можна використовувати для утворення люмінесцентних композицій з великим стоксовим зсувом із застосуванням ефекту безвипромінювального перенесення енергії (ЕЕТ). Відомо, що барвник DiD є ефективним акцептором енергії в комбінації з подібним ціаніновим барвником DiI [112-114]. У попередніх дослідженнях ці барвники було успішно застосовано для створення ЕЕТ композицій [112-114].

Було встановлено, що накопичення барвників в нанопорах  $\text{SiO}_2$  матриць значно залежить від розчинника, що використовується [1,7,8]. Для цього до матриць було введено барвник DiD, розчинений у різних розчинниках, і після



просушування були виміряні спектри люмінесценції забарвлених матриць (Рис. 3.6).

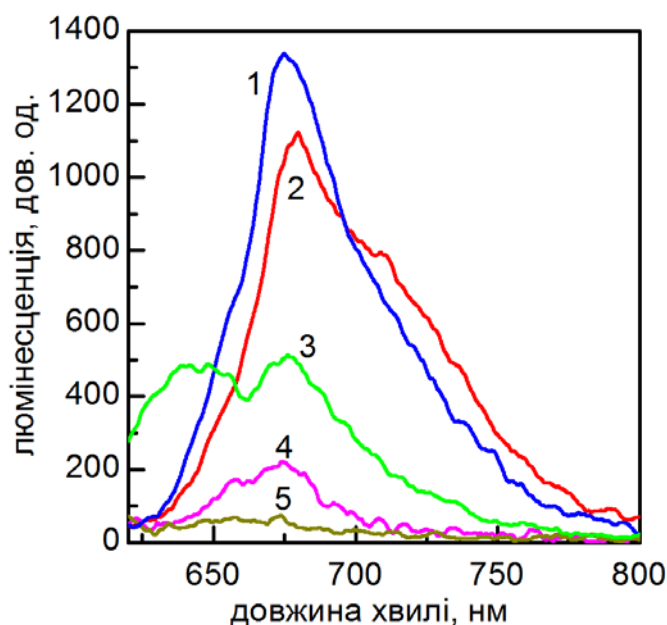


Рис. 3.6 Спектри люмінесценції барвника DiD ( $\lambda_{\text{збудж}} = 630$  нм), введеного до SiO<sub>2</sub> матриць, в залежності від розчинника, що використовувався для введення: 1 – толуол, 2 – хлороформ, 3 – гексан, 4 – етиленгліколь, 5 – ДМФА.

Було виявлено [1,7,8], що найбільшу інтенсивність люмінесценції виявляють матриці, до яких барвник вводився через розчинники з меншою діелектричною проникністю (Табл. 3.1), такі як толуол і хлороформ. При цьому полярні розчинники, такі як ДМФА та етанол (не приведено на Рис. 3.6 через схожість з ДМФА) набагато гірше забарвлювали SiO<sub>2</sub> матриці. Це пов'язано з тим, що діелектрична проникність SiO<sub>2</sub> матриць дорівнює 3,9 [116] і обрані барвники мають більшу спорідненість (афінність) до матриць ніж до розчинників, тобто енергія зв'язку барвників зі стінками нанопор матриць більша за енергію зв'язку з розчинниками [115].

В результаті випробувань в якості розчинника було обрано хлороформ, який виявив низку переваг, а саме: у ньому добре розчиняються всі барвники, він є

високо-летючим та швидко випаровується, при його використанні виявлено найбільший ступінь накопичення барвнику в матриці ( $3 \pm 0,5$  мас.%).

Табл. 3.1

Діелектрична проникність деяких розчинників [115].

Розчинник	Діелектрична проникність, при 25 °С
Гексан	1,9
Толуол	2,4
Хлороформ	4,7
Етанол	24,3
ДМФА	36,7
Етиленгліколь	37,7

Було встановлено, що після введення до  $\text{SiO}_2$  матриці барвників, що розчинені у хлороформі, та максимально повного випаровування хлороформу (висушування у сушильній шафі при температурі близько 60 °С протягом 3 годин) барвники «фіксуються» у матриці і більше не розчиняються у хлороформі. Це наочно можна спостерігати при зануренні «зафіксованої» забарвленої матриці до хлороформу: навіть через 12 годин матриці залишаються забарвленими, а хлороформ – прозорим (Рис. 3.7).

Слід відмітити, що всі барвники, обрані для проведення досліджень, добре забарвлювали нанопористі  $\text{SiO}_2$  матриці і рівномірно розподілялися як по поверхні матриці, так і по її об'єму. Дійсно, використання люмінесцентного мікроскопу показало, що спектри люмінесценції  $\text{DiD}$ , введеного до  $\text{SiO}_2$  матриці, майже однакові як за формою, так і за інтенсивністю для ділянок матриці на її поверхні, а також посередині сколу (Рис. 3.8).

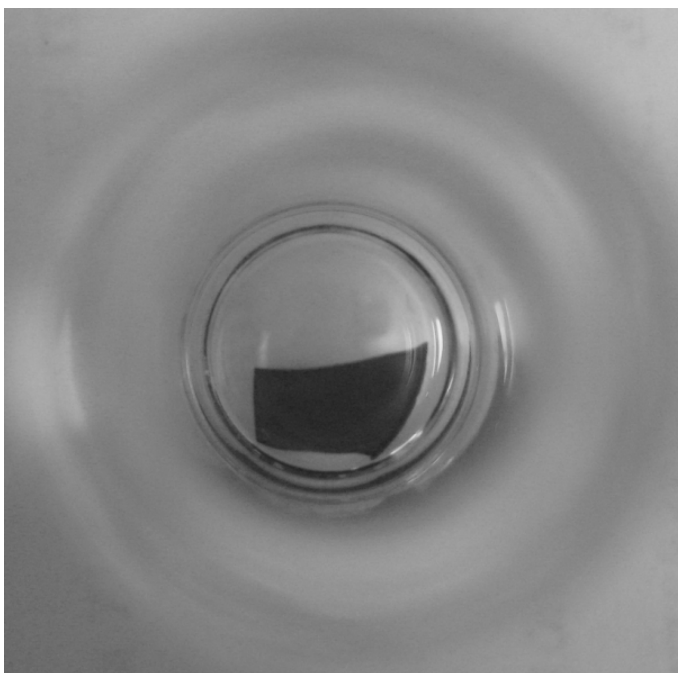


Рис. 3.7 Фотографія забарвленої матриці, що знаходиться під шаром хлороформу.

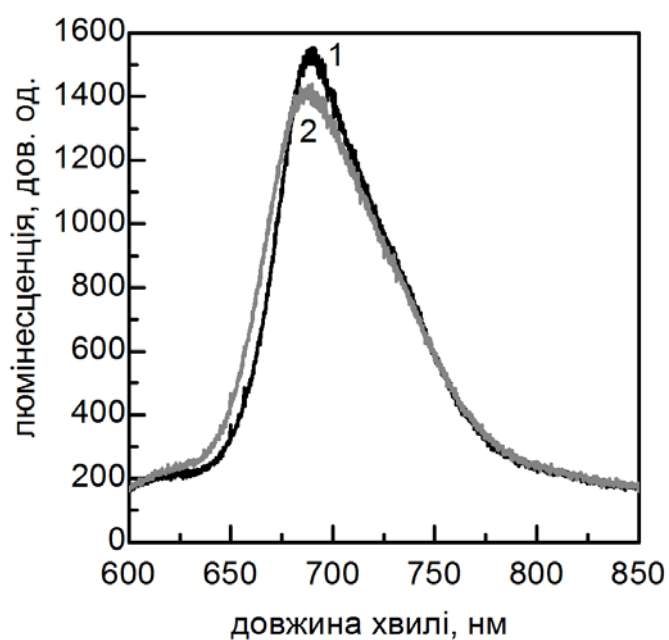


Рис. 3.8 Спектри люмінесценції барвника DiD ( $\lambda_{\text{збудж}} = 630$  нм), введеного до  $\text{SiO}_2$  матриці, в залежності від ділянки матриці: 1 – на поверхні, 2 – на сколі.

Для встановлення найсприятливіших умов для реалізації безвипромінювального перенесення енергії (ЕЕТ) при введенні барвників до матриці, було випробувано різні послідовності насичення матриці [1,7,8]. Для

характеризації концентрації барвників, введених до матриці, в подальшому будемо використовувати концентрацію барвнику у висхідному розчині. Відмітимо, що для проведення експериментів з різними концентраціями барвників, використовували декілька фрагментів однієї матриці для забезпечення однакових умов для реалізації ЕЕТ. Оскільки маса фрагментів могла відрізнятись, то для кожного з них підбирався такий об'єм розчину барвника з максимальною концентрацією, яка використовувалася у даних експериментах ( $10^{-4}$  моль/л), щоби після повного насичення матриці, барвник ще залишався у розчиннику. Далі для розчинів з меншими концентраціями барвнику використовувався той самий об'єм. У результаті, при насиченні матриці барвником через розчин з високими концентраціями, забарвлені матриці були настільки сильно насичені, що їх оптична густина у максимумі смуги поглинання барвнику перевищувала 2 навіть для  $\text{SiO}_2$  матриць з товщиною 1 мм, тобто форму смуги поглинання барвника у матриці було неможливо визначити коректно (Рис. 3.9). Через це при подальшому аналізі враховувалися зміни у смугах поглинання висхідних розчинів барвників до і після насичення у них матриць.

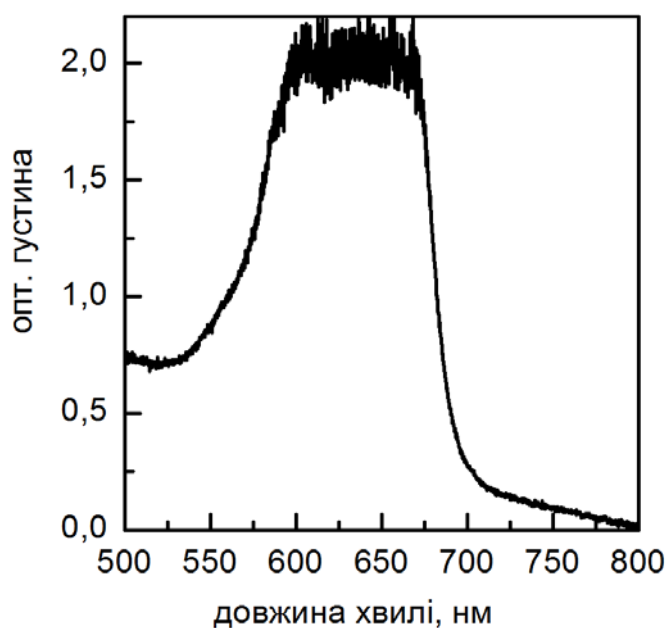


Рис. 3.9 Спектр поглинання  $\text{SiO}_2$  матриці, забарвленої барвником DiD з концентрацією у хлороформі  $10^{-4}$  моль/л.

Далі у  $\text{SiO}_2$  матриці було введено барвники DiI та DiD для встановлення особливостей ЕЕТ між ними в умовах обмеженого простору нанопор матриць [1,7,8]. При реєстрації спектрів люмінесценції використовувалася довжина хвилі збудження  $\lambda_{\text{збудж}} = 480$  нм, яка дозволяє ефективно збуджувати донор (барвник DiI) без збудження акцептору (барвнику DiD). По-перше, було випробувано введення до матриці суміші обох барвників у висхідному розчині у співвідношенні 1:1 (концентрація барвників складала  $10^{-4}$  моль/л). У спектрі люмінесценції отриманої забарвленої матриці спостерігається слабка люмінесценція акцептору та інтенсивна смуга світіння донору (Рис. 3.10, крива 3).

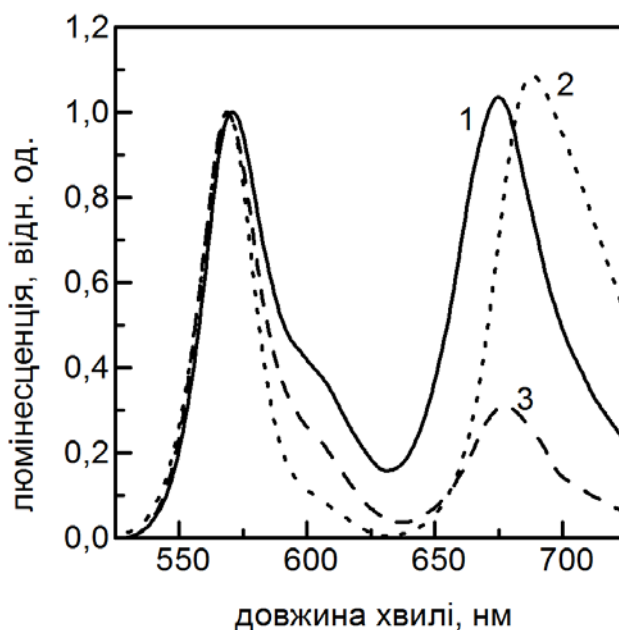


Рис. 3.10 Спектри люмінесценції ( $\lambda_{\text{збудж}} = 480$  нм) забарвлених матриць  $\text{SiO}_2$  з різними послідовностями введення барвників: 1 – послідовність DiI  $\rightarrow$  DiD, 2 – послідовність DiD  $\rightarrow$  DiI, 3 – суміш DiI + DiD. Спектри нормовані за максимумом смуги DiI для наочності.

Спектр збудження люмінесценції DiD для матриці, забарвленої сумішшю барвників, виявляє інтенсивну смугу, що відповідає смугі поглинання донору (Рис. 3.11). Таким чином можна зробити висновок, що у випадку, який

обговорюється, дійсно відбувається безвипромінювальне перенесення енергії, але його ефективність не значна [51].

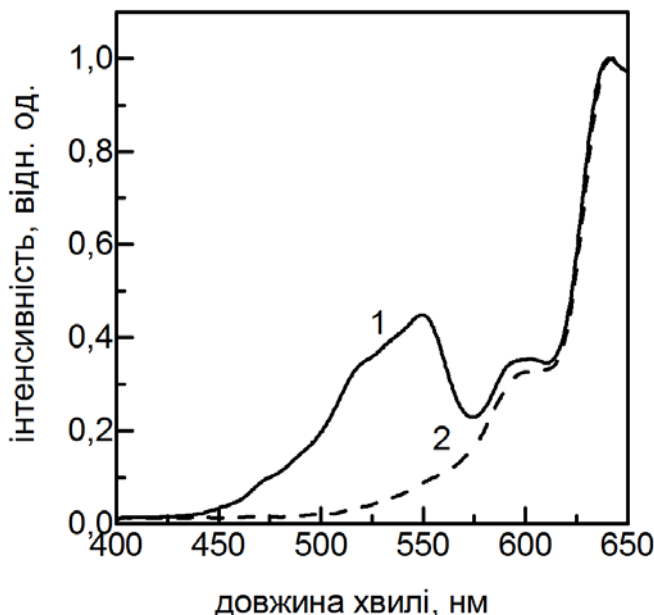


Рис. 3.11 Спектр збудження люмінесценції DiD ( $\lambda_{\text{реєстр}} = 680$  нм) в SiO<sub>2</sub> матрицях, що забарвлені одним барвником DiD (крива 1) або сумішшю DiI/DiD = 1:1 (крива 2). Спектри нормовані по максимуму смуги DiD для наочності.

Для збільшення ефективності ЕЕТ було змінено процедуру введення барвників до матриці [1,7,8]. Спочатку SiO<sub>2</sub> матриця занурювалася до розчину, що містить окремо один із барвників на три години. Після цього матриця підсушувалася протягом півгодини для випаровування надлишку хлороформу. Відмітимо, що цього часу було недостатньо для повної «фіксації» барвнику в матриці. Далі забарвлена одним барвником матриця занурювалася до розчину з іншим барвником на три години і після цього висушувалася протягом трьох годин для повної «фіксації» барвників в матриці. Було виявлено, що таке покрокове введення барвників до матриці призводить до суттєвого підвищення ефективності ЕЕТ для обох послідовностей введення барвників DiI → DiD і DiD → DiI (Рис. 3.10). З рисунку видно значне зростання інтенсивності люмінесценції акцептору у випадку послідовного введення барвників у порівнянні з введенням

суміші барвників. Аналогічне підвищення ефективності ЕЕТ спостерігається і при використанні меншої концентрації барвників у висхідних розчинах ( $C = 1 \times 10^{-5}$  М і  $C = 2 \times 10^{-5}$  М) (Рис. 3.12).

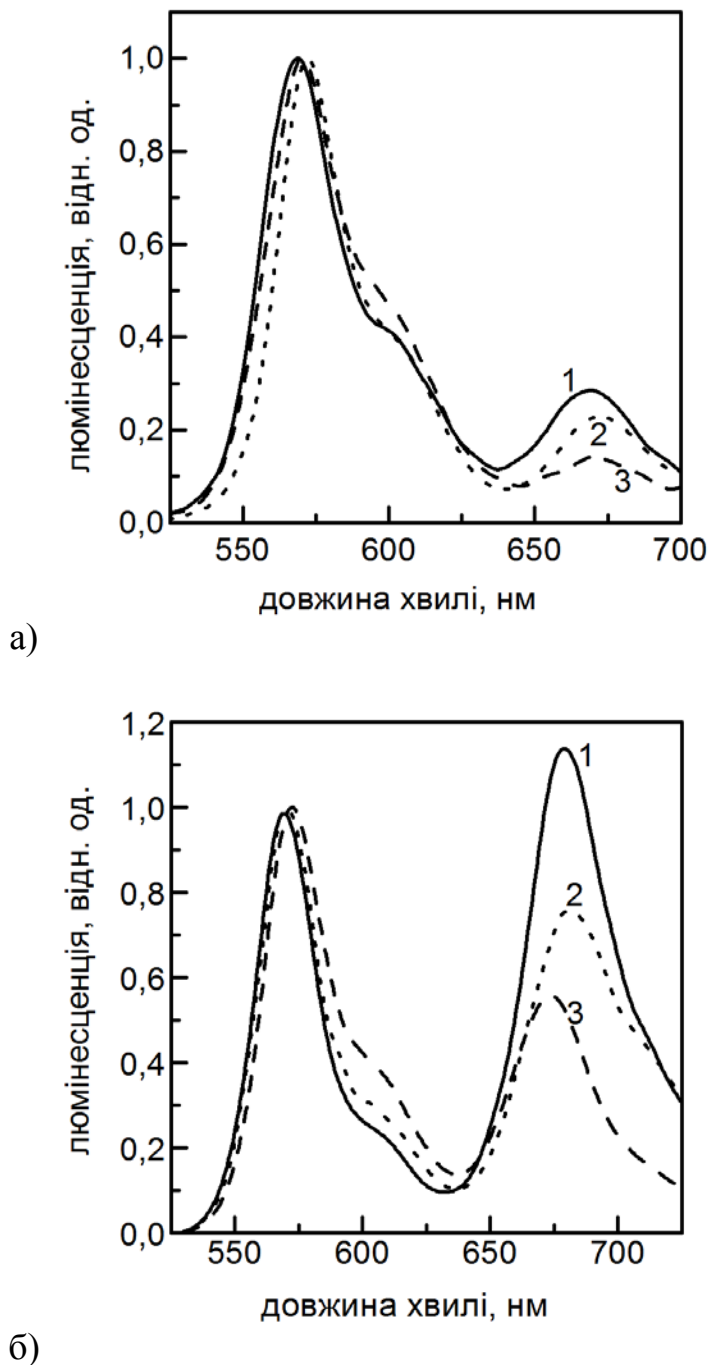


Рис. 3.12 Спектри люмінесценції ( $\lambda_{\text{збудж}} = 480$  нм) забарвлених матриць  $\text{SiO}_2$  при меншій концентрації барвників в висхідних розчинах: (а)  $C = 1 \times 10^{-5}$  М і (б)  $C = 2 \times 10^{-5}$  М. Позначення: 1 – послідовність  $\text{DiI} \rightarrow \text{DiD}$ , 2 – суміш  $\text{DiI} + \text{DiD}$ , 3 – послідовність  $\text{DiD} \rightarrow \text{DiI}$ . Спектри нормовані за максимумом смуги  $\text{DiI}$  для наочності.

У всіх випадках найбільша ефективність ЕЕТ спостерігається для послідовностей введення барвників  $DiI \rightarrow DiD$  (Рис. 3.10 і 3.12). Треба відмітити, що у випадку послідовності  $DiD \rightarrow DiI$  можна бачити, що максимум смуги люмінесценції акцептора  $DiD$  зміщений до довгохвильової області спектру ( $\lambda_{\text{макс}} = 688$  нм) у порівнянні з максимумом смуги люмінесценції  $DiD$  у випадку суміші  $DiI + DiD$  та послідовності  $DiI \rightarrow DiD$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 675$  нм). Це можна пояснити високою концентрацією барвнику [112,113].

Для виявлення причин зміни ефективності ЕЕТ при різних варіантах насичення матриць треба проаналізувати зміни в спектрах поглинання (з урахуванням зауваження щодо перепоглинання в забарвлених матрицях) [1,7,8]. Перед проведенням такого аналізу треба врахувати два важливих факти: 1)  $DiD$  має значно більший коефіцієнт екстинкції у порівнянні з  $DiI$  ( $\epsilon_{DiD}/\epsilon_{DiI} \sim 1.76$  [104]); 2) смуга поглинання  $DiI$  майже не впливає на максимум смуги поглинання  $DiD$ , але плече смуги поглинання  $DiD$  співпадає з максимумом смуги поглинання  $DiI$  (Рис. 2.7).

Згідно зі зміною оптичної густини висхідних розчинів до та після насичення в них матриці (Рис. 3.13) можна зробити такі висновки. При введенні до матриці обох барвників одночасно через їх суміш, вони входять до матриці у рівних пропорціях, що відображається у однаковому зменшенні смуг поглинання барвників у висхідному розчині, з урахуванням різниці у коефіцієнтах екстинкції (Рис. 3.13а). При введенні до матриці тільки одного з барвників, їх смуга поглинання у розчині зменшується згідно з повним насиченням матриці (приблизно 3 мас.%) (Рис. 3.13б і в, криві 2).

Найбільш цікавим є випадок повторного занурення вже забарвленої матриці до розчину, що містить інший барвник (Рис. 3.13б і в, криві 3). В обох випадках в спектрі поглинання розчину спостерігається не тільки зменшення смуги поглинання відповідного барвнику, але й поява смуги поглинання іншого барвнику. При цьому, з урахуванням усіх корегуючих факторів, кількість барвника, який потрапив до матриці, співпадає з кількістю барвнику, що вийшов з матриці. Вага  $SiO_2$  матриці після такої заміни частки барвнику не змінюється.



Таким чином, при послідовному введенні барвників до матриці барвник, що вводиться до матриці другим, витісняє частку барвнику, що був введений до матриці раніше, та займає його місце.

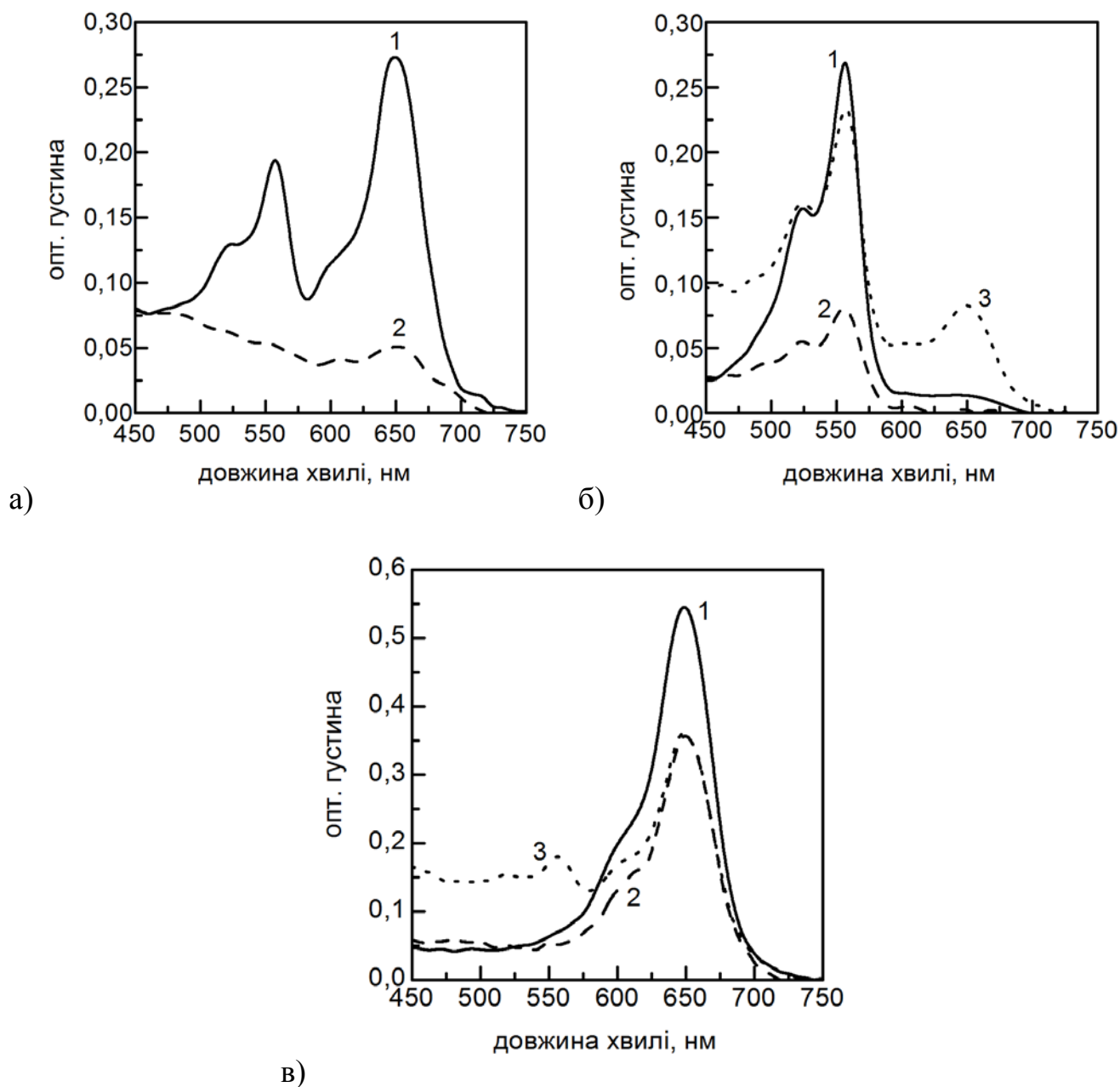


Рис. 3.13 Спектри поглинання розчинів барвників в хлороформі: (а) суміш DiI + DiD, (б) DiI, (в) DiD. Позначення: 1 – вихідний розчин, 2 – після занурення чистої матриці, 3 – після занурення матриці, що забарвлена іншим барвником.

Залишається невизначеним питання чи залежить кількість кожного барвнику у матриці від послідовності введення. Для цього треба порівняти зміну смуги

поглинання барвнику після насичення чистої матриці (Рис. 3.13б і в, криві 2) зі смугою поглинання цього барвнику, що з'являється у розчині іншого барвнику після занурення забарвленої матриці (Рис. 3.13б і в, криві 3). Розрахунки виявили, що при використанні послідовності DiI → DiD тільки близько 30% донору DiI залишається в матриці, тобто 70% барвнику заміщується акцептором DiD (Рис. 3.13в). З іншого боку, при використанні послідовності DiD → DiI тільки 37% акцептору DiD заміщується донором DiI (Рис. 3.13б). Таким чином, на відміну від випадку введення до матриці суміші DiI + DiD (1:1), у випадку послідовного введення барвників спостерігається їх нерівномірне входження до SiO<sub>2</sub> матриці з приблизним співвідношенням DiI/DiD = 1:2. Таке саме співвідношення раніше спостерігалось для найбільшої ефективності ЕЕТ між даними барвниками, введеними до міцел ПАР [112]. Нерівномірне входження донору і акцептору зумовлює підвищення ефективності ЕЕТ і у випадку нанопористих SiO<sub>2</sub> матриць. Більш того, через більшу кількість акцептору у випадку послідовності введення барвників DiI → DiD (DiI/DiD = 1:2,3) у порівнянні з послідовністю DiD → DiI (DiI/DiD = 1:1,8) ефективність ЕЕТ більша у першому випадку (Рис. 3.10). Однією з причин нерівномірного входження дуже схожих барвників до нанопористих SiO<sub>2</sub> матриць, найвірогідніше, є сильніша взаємодія барвнику DiD зі стінками нанопор. Можливо, що ключову роль у цьому відіграє більший дипольний момент барвнику DiD, але це є предметом для більш детальної перевірки.

### **3.3 Вплив фрактальної розмірності середовища на ЕЕТ між барвниками**

Як було показано в попередньому розділі, взаємодія між барвниками, що введено до нанопористої SiO<sub>2</sub> матриці, має свої особливості і може відобразитися через безвипромінювальне перенесення енергії (ЕЕТ). Тому для подальшого встановлення стану ціанінових барвників у нанопористих SiO<sub>2</sub> матрицях дуже корисним є аналіз ЕЕТ в залежності від умов обмеження простору у різних типах наноструктурованих об'єктів [4,10,11]. В якості таких було обрано міцели ПАР з діаметром близько 5 нм [112,112,117,118], фосфоліпідні ліпосоми з діаметром

близько 100 нм [118,119] і нанопористі  $\text{SiO}_2$  матриці [4,10,11]. В усіх випадках в якості донору і акцептору було використано пару DiI і DiD (Рис. 2.7).

Перед безпосереднім аналізом експериментальних даних треба навести теоретичне обґрунтування [4]. Основним параметром ЕЕТ, що буде використовуватися у подальшому, є інтенсивність люмінесценції або крива загасання люмінесценції донору у присутності чи відсутності ЕЕТ. В гомогенних розчинах, у яких молекули донору і акцептору розподілені у тривимірному об'ємі випадковим чином, крива затухання люмінесценції донору визначена наступним чином [51]:

$$I_D(t) = I_D(0) \exp[-t/\tau_D^0 - 2\gamma(t/\tau_D^0)^{1/2}], \quad (3.1)$$

причому  $\gamma = C_A/C_0$ , де  $C_A$  – концентрація акцептора,  $C_0$  – т.зв. критична концентрація акцептора, яка згідно з [120] виражається таким чином:

$$C_0 = \frac{3000}{2\pi^{3/2} N \cdot R_{DA}^3}, \quad (3.2)$$

де  $R_{DA}$  – ферстеровський радіус (відстань на якій половина енергії збудження донору переноситься на акцептор, звичайно становить 3-10 нм [51,56]),  $N$  – число Авогадро,  $\tau_D^0$  – час життя збудженого стану донору у відсутності акцептору.

Співвідношення квантових виходів люмінесценції донора за присутності ( $F_{DA}$ ) і за відсутності ЕЕТ ( $F_D$ ) виражається наступним чином [51]:

$$\frac{F_{DA}}{F_D} = 1 - \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) [1 - \text{erf}(\gamma)], \quad (3.3)$$

де  $\text{erf}(\gamma)$  – функція помилки:  $\text{erf}(\gamma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\gamma \exp(-x^2) dx$ .

Але в структурово неоднорідних середовищах і в системах з обмеженою геометрією, таких як міцели, ліпосоми, лінійні електроліти, полімерні гелі, нанопористі  $\text{SiO}_2$  матриці і т.ін., ефективна розмірність просторового розподілення взаємодіючих молекул може бути меншою за 3, тобто фрактальною [51]. Для таких систем рівняння (3.1) і (3.3) приймають більш складну форму.

В гетерогенних системах ефективність ЕЕТ залежить від морфології середовища, яка може бути описаною фрактальною розмірністю розподілення взаємодіючих молекул – параметром  $d$  [121-128]. Але якщо цей параметр можна безпосередньо використовувати для опису особливостей ЕЕТ у  $\text{SiO}_2$  матрицях [123], то його застосування для систем з обмеженою геометрією, таких як міцели і ліпосоми, не є очевидним. Втім, і для таких систем показана можливість застосування параметру  $d$  з метою отримання корисної інформації про структуру доменів, в яких сконцентровано донор і акцептор [127,129-132].

Для опису ЕЕТ у фрактало-подібних системах було використано модель [4], запропоновану в [133], що заснована на методі безперевних випадкових блукань [134,135]. Вона дозволяє отримати аналітичні вирази для концентраційної залежності відносного квантового виходу люмінесценції в структурах з фрактальною розмірністю. Привабливою рисою цієї моделі є те що параметр  $d$  є єдиним підгінним параметром, що визначається з порівняння аналітичних результатів з експериментальними даними.

Треба відмітити, що незважаючи на те, що гетерогенні наноструктури, що досліджувалися, можуть бути описані в термінах фрактальної розмірності, сама концепція фрактальної розмірності скоріш спекулятивна і не обов'язково відображає відповідні фізичні явища. В деяких випадках фрактальна розмірність скоріш пов'язана з граничними ефектами обмеженого простору, ніж з реальною фрактальною природою середовища. Наприклад, наші міцелярні і ліпосомальні системи не є фрактальними у строгому сенсі, проте можуть бути описані з використанням поняття фрактальної розмірності задля визначення відхилення від стандартної моделі ферстерівського перенесення енергії, пов'язаного з просторовим обмеженням розподілу барвників.

Розглянемо некогерентне перенесення збудження в системі, що складається з деякої кінцевої кількості донорів і акцепторів, що розподілені у середовищі випадковим чином [4]. Визначимо  $\rho_D(R)$  ( $\rho_A(R)$ ) як локальну густину імовірності знайти донор (акцептор) на відстані  $R$  від нульової відмітки системи координат, у якій розташовано молекулу донору. У тривимірному однорідному середовищі ( $d = 3$ ), розподілення донорів і акцепторів однорідні у просторі, тобто:

$$\rho_D(R) \equiv C_D, \quad \rho_A(R) \equiv C_A,$$

де  $C_D(C_A)$  – концентрація донору і акцептору, яка припускається локально постійною. У фрактальному середовищі с розмірністю  $d < 3$ , молекули донору і акцептору розподіляється згідно ступінному закону:

$$\rho_D(R) = C_D R^{d-3}, \quad \rho_A(R) = C_A R^{d-3}.$$

Визначимо  $G(x, y, t) = G(x - y, t)$  як густину імовірності знайти збудження в точці  $x$  у час  $t$ , при тому, що у час  $t = 0$ , збудження перебувало у точці  $y$ . Діагональна частина  $G_d(t) = G(0, t)$  описує затухання люмінесценції початково збуджених молекул, що є величиною, яка вимірюється в експериментах ЕЕТ [134,135].

$G_d(t)$  можна виразити у формі:

$$G_d(t) = \exp(-t/\tau_0) Q_D(t) Q_A(t),$$

$$Q_D(t) = \exp\left\{-dV_d(\sigma_D/2) \int_0^\infty R^{d-1} [1 - e^{-2tw(R)}] dR\right\}, \quad (3.4)$$

$$Q_A(t) = \exp\left\{-dV_d\sigma_A \int_0^\infty R^{d-1} [1 - e^{-tu(R)}] dR\right\}, \quad (3.5)$$

де  $\tau_0$  – час життя збудженого стану донору,  $V_d$  – об'єм одиничної сфери розмірністю  $d$ , тобто  $V_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(1+d/2)}$ , де  $\Gamma$  – гама-функція.  $w(R)$  ( $u(R)$ ) швидкості перенесення енергії з донора на донор (з донора на акцептор), що розташовані на відстані  $R$  один від одного. Для мультипольної взаємодії домішкових центрів отримуємо:

$$w(R) = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{R_{DD}}{R} \right)^s, \quad u(R) = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{R_{DA}}{R} \right)^s, \quad (3.6)$$

де  $R_{DD}$  і  $R_{DA}$  – ферстерівські радіуси між донором та донором і донором та акцептором, відповідно. Ступінь  $s$  визначається домінуючою мультипольною взаємодією, а саме,  $s = 6, 8$  або  $10$  для диполь-дипольної, диполь-квадрупольної та квадруполь-квадрупольної взаємодії, відповідно. Рівняння (3.4) і (3.5) разом з (3.6) визначають, що:

$$Q_D(t) = \exp \left[ -\gamma_D \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{d/s} \right], \quad Q_A(t) = \exp \left[ -\gamma_A \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{d/s} \right],$$

$$\text{з } \gamma_D = 2^{d/s-1} C_D V_d R_{DD}^d \Gamma(1-d/s), \quad \gamma_A = C_A V_d R_{DA}^d \Gamma(1-d/s).$$

У нашому випадку припустимо, що донор і акцептор зв'язані через диполь-дипольну взаємодію, тобто  $s = 6$ .

Згідно [133], відносний квантовий вихід донору визначається виразом:

$$\frac{F_{DA}}{F_D} = \frac{\int_0^\infty \exp(-t/\tau_0) Q_A(t) Q_D(t) dt / \tau_0}{1 + \int_0^\infty \exp(-t/\tau_0) Q_A(t) \frac{dQ_D(t)}{dt} dt}.$$

Оскільки в діапазоні концентрацій, що використовувалися, не спостерігалось самогасіння, а також значного зменшення анізотропії люмінесценції, то імовірність перенесення між донорами є нехтуючи малою. З цього можна припустити, що  $\gamma_D$  (ефективна концентрація донорів у фрактальному об'ємі) замала для спостерігання перенесення енергії між донорами. Таким чином,  $Q_D(t) \cong 1$ ,  $\frac{dQ_D(t)}{dt} \cong 0$ , звідси

$$\frac{F_{DA}}{F_D} = \Phi(d) \cong \int_0^\infty \exp(-t/\tau_0 - 2\gamma(d)(t/\tau_0)^{d/6}) dt / \tau_0, \quad (3.7)$$

де

$$\gamma(d) = \frac{\Gamma(1-d/6)}{2} C_A V_d R_{DA}^d. \quad (3.8)$$

У граничному випадку  $d = 3$ , рівняння (3.7) перетворюється на рівняння (3.3), тобто виконується стандартна ферстерівська модель.

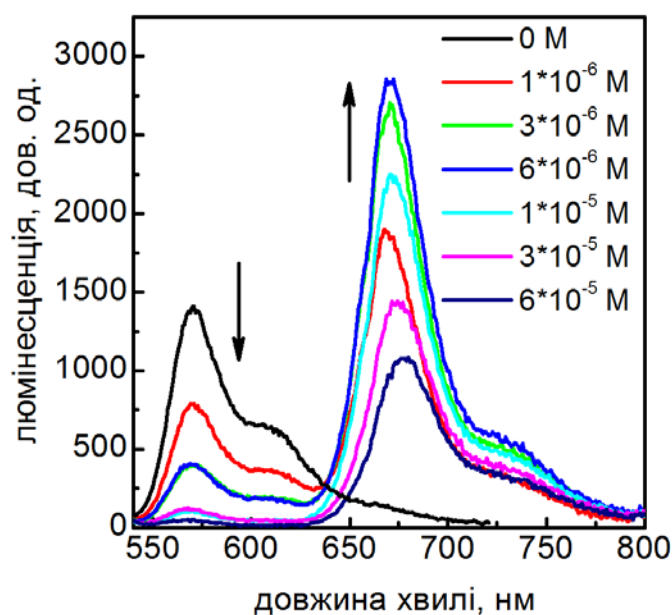
Відмітимо, що підінтегральна функція в рівнянні (3.7) безпосередньо пов'язана з теоретичною кривою загасання люмінесценції донору [133]:

$$I_D(t) = I_D(0) \exp[-t/\tau_0 - 2\gamma(d)(t/\tau_0)^{d/6}] \quad (3.9)$$

Останній вираз є узагальненням рівняння (3.1) для випадку фрактальної розмірності ЕЕТ. Таким чином згідно з рівняннями (3.7) і (3.9) є два незалежних підходи для кількісного визначення параметру  $d$  для кожного середовища: через визначення квантового виходу люмінесценції чи кривої загасання люмінесценції для різних концентрацій акцептора. В подальшому будуть використані обидва підходи [4,10,11].

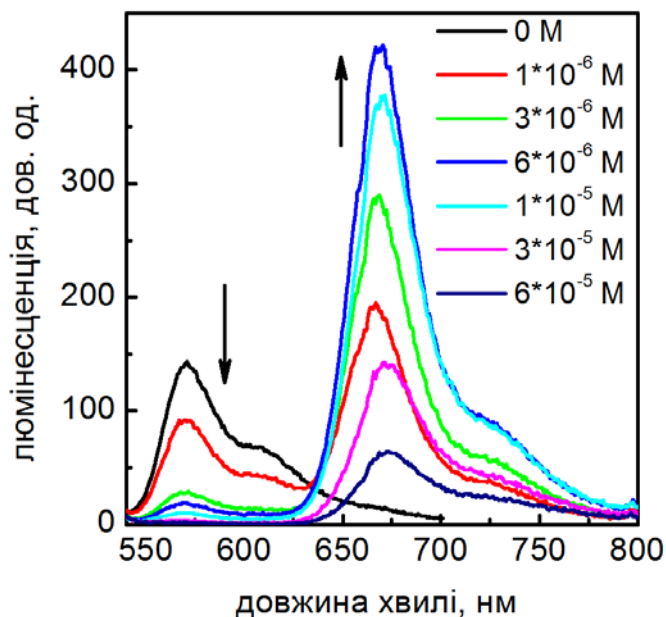
Барвники DiI і DiD завдяки довгим вуглеводневим радикалам  $C_{18}H_{37}$  (Рис. 2.7) мають дуже слабку розчинність у воді і формують у ній нелюмінесцентні агрегати

[104,112-114]. Але в водних розчинах, що містять міцели або ліпосоми, молекули цих барвників вбудовуються до міцел або ліпідного бішару ліпосом. Це приводить до значної зміни їх спектральних властивостей у порівнянні з водними розчинами: значно зростає інтенсивність смуг поглинання і люмінесценції, зсуваються максимуми смуг [112-114]. Солюбілізація барвників міцелами та ліпосомами призводить до локального концентрування барвників, що спостерігається через ефективний ЕЕТ між донором і акцептором навіть при низькій загальній концентрації барвників у розчині [112-114]. На Рис. 3.14 наведено спектри люмінесценції пари барвників при різній концентрації акцептора у різних середовищах.

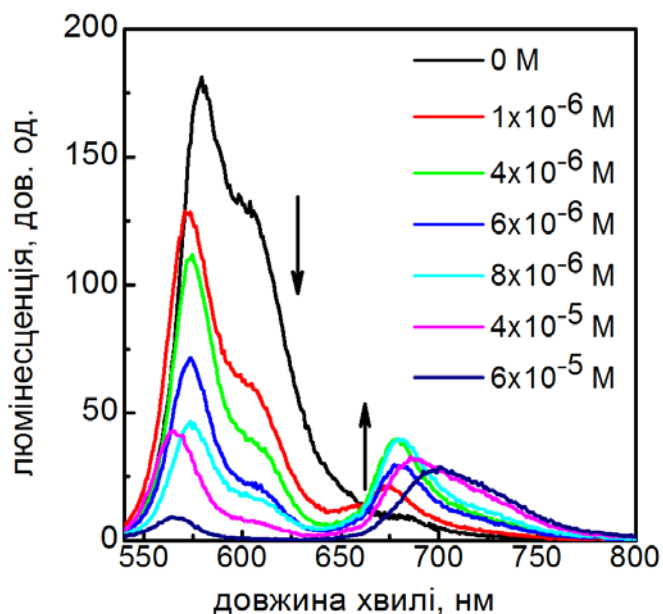


a)





б)



в)

Рис. 3.14 Спектри люмінесценції пари DiI-DiD ( $\lambda_{\text{збудж}} = 530$  нм) при різній концентрації DiD в різних середовищах: (а) міцели SDS, (б) фосфоліпідні ліпосоми, (в) SiO<sub>2</sub> матриці.

З Рис. 3.14 видно, що у всіх випадках присутність акцептору DiD призводить до гасіння люмінесценції донору DiI, причому цей процес залежить від концентрації акцептора. Крім того, при зростанні концентрації акцептора

спостерігаються помітні зміни характеру загасання люмінесценції донора для всіх середовищ. При цьому, якщо для випадку солюбілізації барвників міцелами та ліпосомами вони схожі (Рис. 3.15), то для барвників, що введені до нанопористих  $\text{SiO}_2$  матриць, характер змін відрізняється (Рис. 3.16).

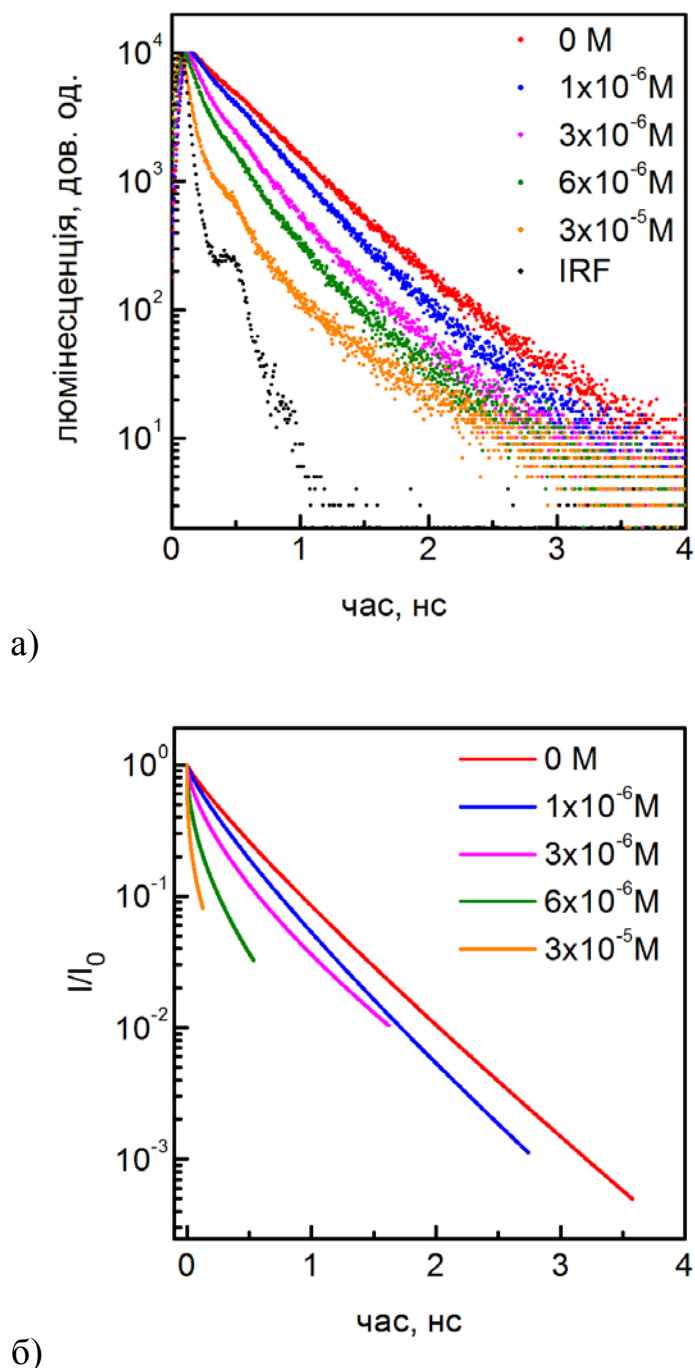
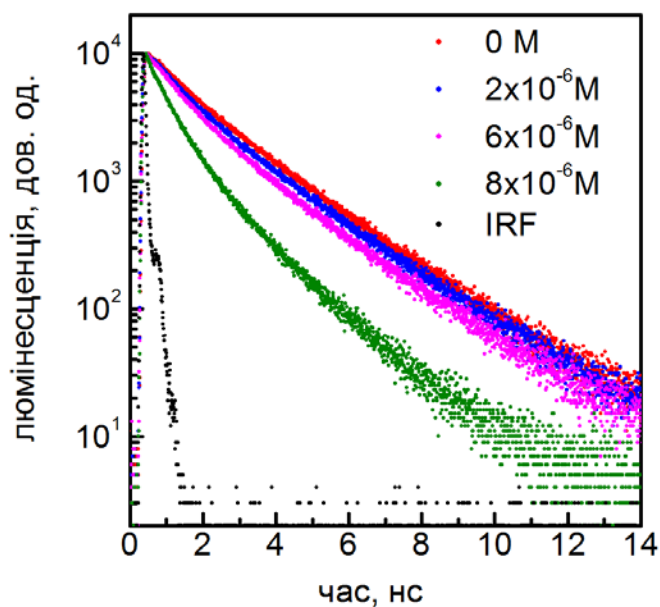
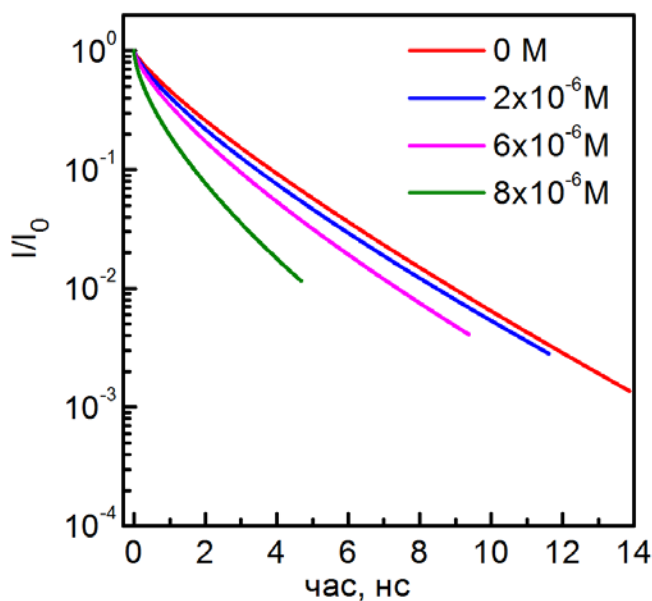


Рис. 3.15 (а) Залежність інтенсивності люмінесценції ( $\lambda_{\text{збудж}} = 531$  нм) від часу для DiI в ліпосомах при різній концентрації DiI в розчині, (б) криві (а) після деконволюції.



а)



б)

Рис. 3.16 (а) Залежність інтенсивності люмінесценції від часу ( $\lambda_{\text{збудж}} = 531$  нм) для DiI в  $\text{SiO}_2$  матриці при різній концентрації DiD в розчині, (б) криві (а) після деконволюції

Таким чином, гасіння люмінесценції донора можна пов'язати з процесом, що відбувається в збудженому стані, а саме з безвипромінювальним перенесенням енергії зі збудженого донору на акцептор в основному стані [51]. Для всіх

наведених випадків було отримано параметри ЕЕТ для пари DiI-DiD, такі як інтеграли перекриття  $J(\lambda)$  і ферстеровські радіуси  $R_0$  (Табл. 3.2) за допомогою стандартної процедури [51].

Табл. 3.2.

Параметри ЕЕТ ( $J$  і  $R_0$ ), час загасання люмінесценції донора ( $\tau_D^0$ ), константи Штерна-Фольмера гасіння люмінесценції донора ( $K_{SV}$  і  $K_{SV}^*$ ) параметр фрактальної розмірності  $d$  для пари DiI–DiD в різних середовищах

Середовище	$J$ , $M^{-1}cm^3$	$R_0$ , $\text{Å}$	$\tau_D^0$ , нс	$K_{SV}$ , $M^{-1}$	$K_{SV}^*$ , $M^{-1}$	$d_1$	$d_2$
Міцели	$5.3 \times 10^{-13}$	44	0.36	$3.8 \times 10^5$	$0.5 \times 10^3$	2.94	$3.0 \pm 0.01$
Ліпосоми	$2.1 \times 10^{-13}$	39	0.40	$1.32 \times 10^6$	$2.5 \times 10^3$	2.88	$2.95 \pm 0.01$
Матриці SiO <sub>2</sub>	$4.2 \times 10^{-13}$	39	1.40	$7.25 \times 10^4$	$9.05 \times 10^3$	2.68	$2.74 \pm 0.01$

$d_1$  – отримано для даних з гасіння люмінесценції;

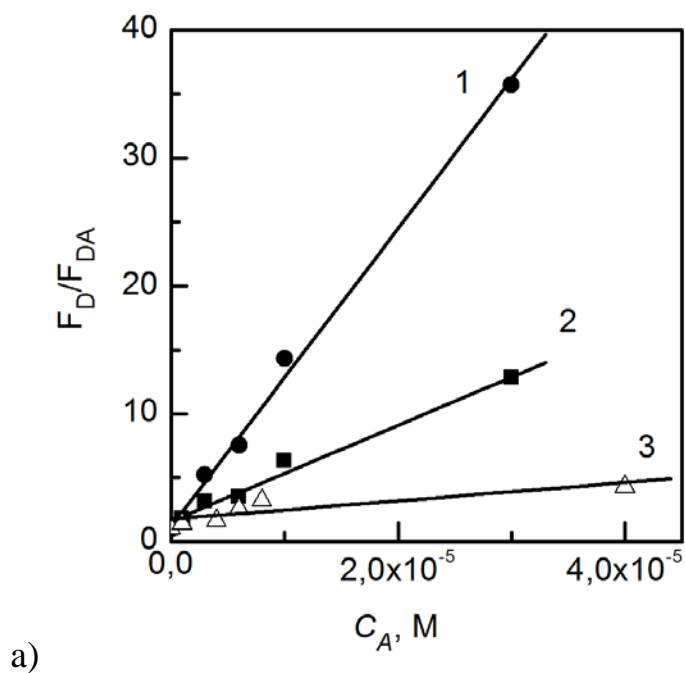
$d_2$  – отримано для даних з кривих загасання люмінесценції.

З Рис. 3.14 видно, що ефективність гасіння люмінесценції донора і посилення люмінесценції акцептора залежать від середовища, у якому знаходяться донор і акцептор. Ефективність гасіння люмінесценції донора можна оцінити за допомогою загальновідомого рівняння Штерна-Фольмера [51]:

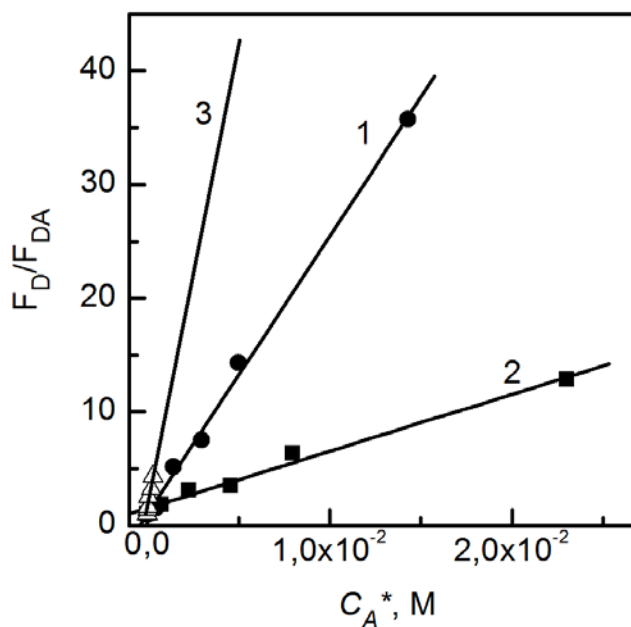
$$\frac{F_D}{F_{DA}} = 1 + K_{SV} C_A, \quad (3.10)$$

де  $F_D$  і  $F_{DA}$  – інтенсивність люмінесценції донора у відсутності і присутності акцептора, відповідно;  $K_{SV}$  – константа гасіння Штерна-Фольмера;  $C_A$  – концентрація акцептора.

Графіки Штерна-Фольмера ( $F_D/F_{DA}$  від  $C_A$ ) для пари DiI–DiD в різних середовищах наведено на Рис. 3.17а. Отримані значення  $K_{SV}$  (Табл. 3.2) є досить великими, що є доказом значної ефективності ЕЕТ у всіх середовищах навіть при малих концентраціях акцептора.



а)



б)

Рис. 3.17 Графіки Штерна-Фольмера гасіння люмінесценції DiI як функції концентрації  $C_A$  (а) і ефективної концентрації  $C_A^*$  (б) акцептора DiD в різних середовищах: 1 – ліпосоми, 2 – міцели, 3 – матриця SiO<sub>2</sub>.

Ми проаналізували [4,10,11] зміни відносної люмінесценції донора як функції концентрації акцептора і порівняли з теоретичною кривою процесу ЕЕТ, розрахованою за рівнянням (3.3) (Рис. 3.18а).

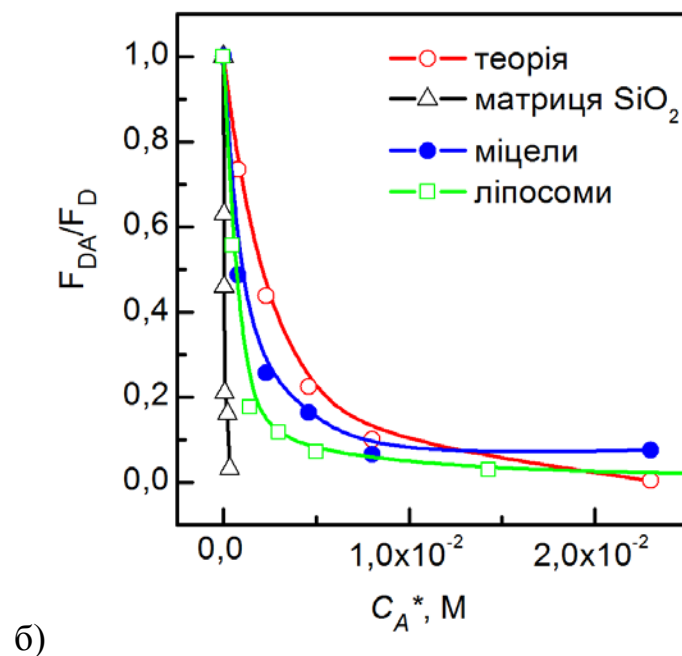
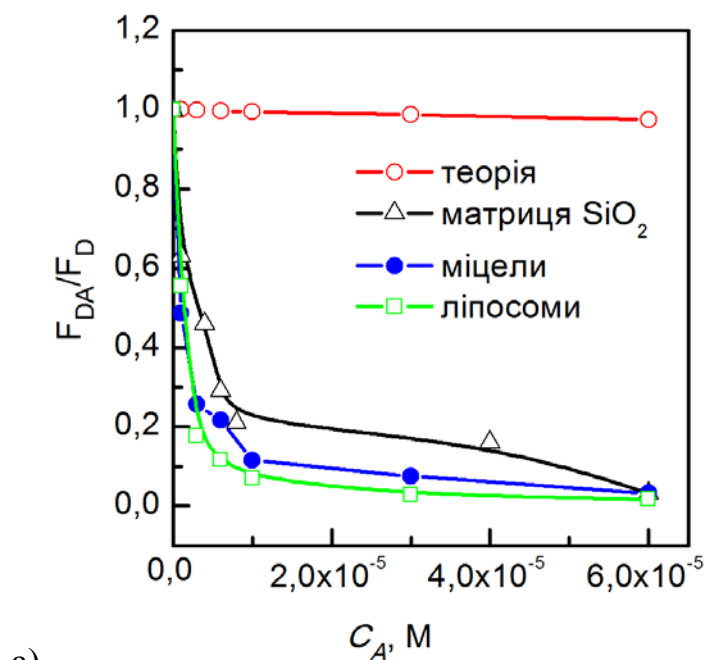


Рис. 3.18 Зміни відносного квантового виходу люмінесценції DiI як функції концентрації  $C_A$  (а) і ефективної концентрації  $C_A^*$  (б) акцептора DiD в різних середовищах.

З Рис 3.18а видно, що теоретична крива, яка розрахована для однорідного розчину з  $d = 3$  суттєво відрізняється від експериментальних кривих в досліджуваному діапазоні концентрацій. Така різниця може бути пояснена підвищеною локальною концентрацією барвників в нанооб'ємі міцел, ліпосом і пор  $\text{SiO}_2$  матриць. Іншими словами, ефективна концентрація барвників в неоднорідних середовищах вище за концентрацію в однорідному розчині. Звідси було розраховано ефективні концентрації акцептора  $C_A^*$  в усіх досліджуваних середовищах виходячи з наступних міркувань. В міцелах і ліпосомах було перераховано концентрації на їх загальний об'єм в 1 мл розчину з урахуванням діаметру міцел 5 нм і ліпосом – 100 нм. Концентрація барвників, введених до пор  $\text{SiO}_2$  матриць було визначено через зміну оптичної густини розчинів барвників до та після занурення матриці з тим припущенням, що коефіцієнт екстинкції барвнику в матриці товщиною 1 мм співпадає з коефіцієнтом екстинкції барвнику в розчині хлороформу.

Таким чином, було отримано, що ефективна концентрація акцептора  $C_A^*$  змінюється в діапазоні:  $8 \times 10^{-4} - 4,6 \times 10^{-2}$  М для міцелярних розчинів,  $5 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-2}$  М для ліпосомальних розчинів і  $4,3 \times 10^{-6} - 3 \times 10^{-4}$  М для  $\text{SiO}_2$  матриць [4,10]. Відмітимо, найбільш ефективна концентрація спостерігається для ліпосом, а найменша – для  $\text{SiO}_2$  матриць. Аналіз гасіння люмінесценції донора відносно ефективної концентрації акцептора (Рис. 3.17б) виявляє менші значення  $K_{SV}^*$  (Табл. 3.2). При цьому найбільша ефективність ЕЕТ спостерігається у випадку  $\text{SiO}_2$  матриць.

Криві зміни відносного квантового виходу люмінесценції донору в залежності від ефективної концентрації акцептора приведено на Рис. 3.18б. З Рис. 3.18б видно, що якщо експериментальні значення для міцелярних розчинів збігаються з теоретичною кривою, то у випадку ліпосомальних розчинів і нанопористих  $\text{SiO}_2$  матриць вони значно розбігаються. Тому для цих випадків потрібно взяти до урахування фрактальну розмірність  $d$ . Для її визначення було використано два незалежних підходи. По перше, було апроксимовано криві зміни відносного квантового виходу люмінесценції донору (Рис. 3.14б) згідно рівнянню

(3.7). По-друге, було апроксимовано криві загасання люмінесценції донора (Рис. 3.15б і 3.16б) згідно рівнянню (3.9). В обох випадках числові алгоритми було реалізовано в програмі Scilab (версія 5.4.1) з використанням методу найменших квадратів.

Результати, отримані за обома підходами (параметри  $d_1$  і  $d_2$ , відповідно), приведено у Табл. 3.2 [4]. Видно, що обидва підходи дають дуже східні результати, що вказує на коректність проведеного аналізу. Але параметр  $d_2$  уявляється більш коректним через вплив на зміни відносного квантового виходу люмінесценції донору численних факторів [51]. Згідно з отриманими даними (Табл. 3.2) значення параметру  $d$  для міцелярних розчинів близьке до 3, тобто розподіл барвників у цій системі можна вважати однорідним незважаючи на суттєве обмеження її простору. Але для ліпосомальних розчинів і нанопористих  $\text{SiO}_2$  матриць значення параметру  $d$  суттєво менші за 3, що вказує на неоднорідний кластеро-подібний розподіл барвників в нанооб'ємах. У випадку ліпосом це можна пов'язати з розподілом барвників не по всьому об'єму, а тільки у відносно тонких ліпідних шарах. Найменше значення фрактальної розмірності виявляють  $\text{SiO}_2$  матриці, що пояснює найбільшу ефективність ЕЕТ у цьому середовищі при найменших ефективних концентраціях барвників [4,10,11].

### Висновки до розділу 3

Підсумовуючи експериментальний матеріал, приведений у Розділі 3 можна зробити наступні висновки:

1.  $\text{SiO}_2$  матриці, що використовувались для проведення досліджень, є високопористим матеріалом з дуже малими нанорозмірними порами діаметром  $\sim 2$  нм. Незважаючи на те, що максимуми їх смуг люмінесценції та збудження люмінесценції лежать в ультрафіолетовому діапазоні, слабка люмінесценція  $\text{SiO}_2$  матриць також збуджується у видимій області спектру, що потрібно враховувати при проведенні досліджень.



2. Відпрацьовано введення до нанопор  $\text{SiO}_2$  матриць різних барвників. На прикладі двох ціанінових барвників DiI та DiD було показано значну адсорбційну здатність  $\text{SiO}_2$  матриць. Показано, що в залежності від коефіцієнту утримання барвників в нанопорах вони можуть виштовхувати один одного.
3. Доведено необхідність врахування фрактальної розмірності розподілення барвників в неоднорідних та середовищах з обмеженим простором. Показано, що зменшення фрактальної розмірності середовища приводить до зростання ефективності безвипромінювального перенесення енергії між барвниками, введеними до нього.

Матеріал, що ввійшов до Розділу 3, опублікований у роботах [1,4,6,7,8,10,11].

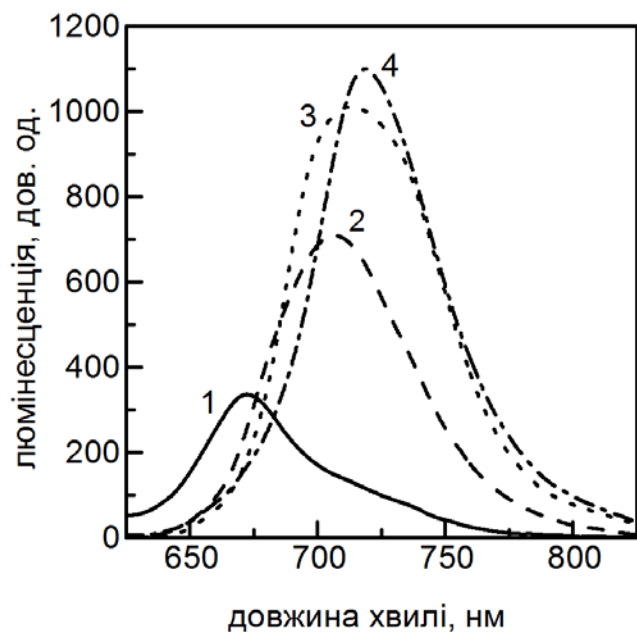
## РОЗДІЛ 4

### ФОРМУВАННЯ ЕКСИМЕРІВ ОРГАНІЧНИХ ЛЮМІНОФОРІВ В НАНОПОРИСТИХ $\text{SiO}_2$ МАТРИЦЯХ

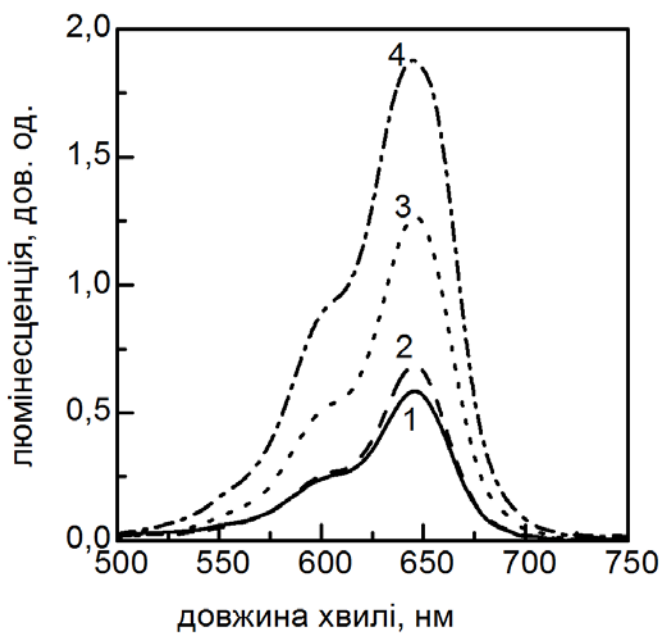
#### 4.1 Вплив концентрування ціанінових барвників в $\text{SiO}_2$ матриці на їх оптичні властивості

Таким чином, обмеження простору нанопор в  $\text{SiO}_2$  матрицях приводить до неоднорідного розподілу барвників, тобто фрактальної розмірності меншої за 3, що є причиною ефективної взаємодії між барвниками, введеними до матриці. Через складний характер міжмолекулярної взаємодії у нанопористих золь-гель матрицях до них є значний інтерес з боку вчених [21,22,83-91,136-140]. Було встановлено, що в основному взаємодія різного типу барвників з нанопорами пов'язана з утворенням водневих зв'язків із сіланоольними групами  $\text{SiO}_2$  скелету [21]. Відпал матриці при температурі вище  $150\text{ }^\circ\text{C}$  призводить до об'єднання сіланоольних груп у інертні сілаксанові містки. При цьому взаємодія барвників з нанопорами значно слабшає [21]. Оскільки густина сіланоольних груп є неоднорідною і є місця з їх густішим розташуванням, то в  $\text{SiO}_2$  матрицях спостерігаються ефекти агрегації барвників [83-91,136-140].

При використанні  $\text{SiO}_2$  матриць з дуже малими нанопорами  $\sim 2,1$  нм було встановлено [3,9], що при підвищенні концентрації барвнику DiD у спектрі люмінесценції забарвленої матриці з'являється смуга ( $\lambda_{\text{макс}} = 720$  нм), зміщена в довгохвильову сторону відносно мономерної смуги ( $\lambda_{\text{макс}} = 680$  нм) барвника (Рис. 4.1). При поступовому зростанні концентрації барвника в висхідному розчині, або при багаторазовому насиченні матриці в розчині з низькою концентрацією, спостерігається перерозподіл між інтенсивностями мономерної і довгохвильової смуг люмінесценції, причому остання стає домінантною у спектрі. При цьому, зростання концентрації барвника в матриці не впливає на його спектри поглинання, тобто ні форма, ані спектральна позиція смуги поглинання барвника не змінюються (Рис. 4.1б).



а)

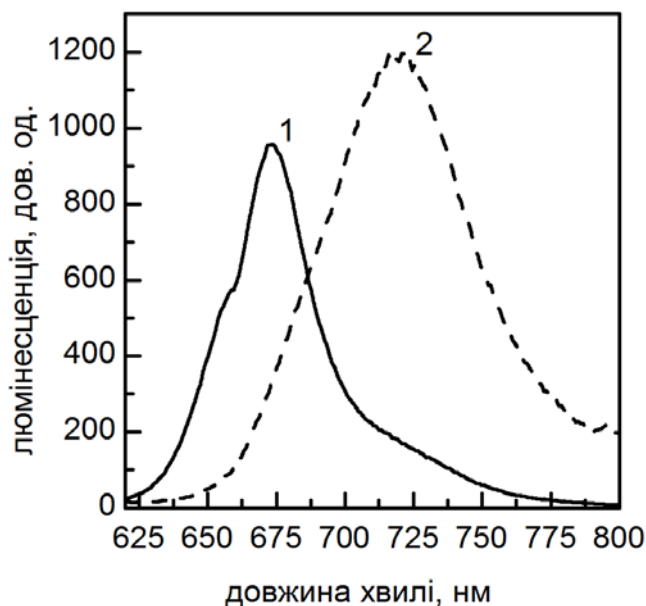


б)

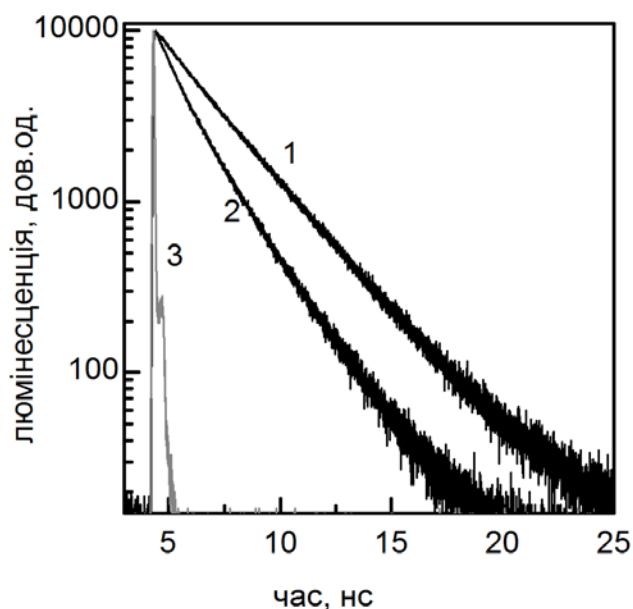
Рис. 4.1 (а) Спектри люмінесценції ( $\lambda_{\text{збудж}} = 610$  нм) та поглинання (б) DiD в  $\text{SiO}_2$  матрицях при послідовному введенні малої концентрації барвника ( $10^{-6}$  моль/л): 1 – після першого занурення матриці до розчину з барвником, 2 – після другого занурення і т.д.

Поява в спектрі люмінесценції довгохвильової безструктурної, смуги, яка ширша ( $\Delta_{\text{FWHM}} = 1130$   $\text{cm}^{-1}$  при апроксимації контуром Лоренца) за мономерну

смугу ( $\Delta_{FWHM} = 715 \text{ cm}^{-1}$  при апроксимації контуром Гауса), при відсутності змін у спектрі поглинання може бути свідомством утворення ексимерів [80]. Для перевірки ексимерної природи довгохвильової смуги світіння, було отримано криві загасання люмінесценції в максимумі мономерної та довгохвильової смуги в зразках, де вони є домінуючими (Рис. 4.2).



а)



б)

Рис. 4.2 (а) Спектри люмінесценції ( $\lambda_{збудж} = 610 \text{ нм}$ ) DiD з проявленою мономерною (крива 1) та агрегатною (крива 2) смугами та (б) залежність інтенсивності люмінесценції від часу ( $\lambda_{збудж} = 531 \text{ нм}$ ) при реєстрації у максимумах відповідних кривих (а). Крива 3 – IRF.

З Рис. 4.2 видно, що довгохвильова смуга характеризується більш короткими часами загасання люмінесценції ніж мономерна смуга барвника. Остання добре апроксимується моноекспоненційним законом загасання люмінесценції з часом життя  $\tau = 2,75$  нс. Якщо порівняти криві затухання люмінесценції мономерної смуги барвнику DiD у середовищах з різною полярністю, то видно що при зменшенні полярності середовища час загасання люмінесценції зростає:  $\tau^{\text{етанол}} = 1.35$  нс  $>$   $\tau^{\text{ДМФА}} = 1.75$  нс  $>$   $\tau^{\text{хлороформ}} = 2.2$  нс (Рис. 4.3).

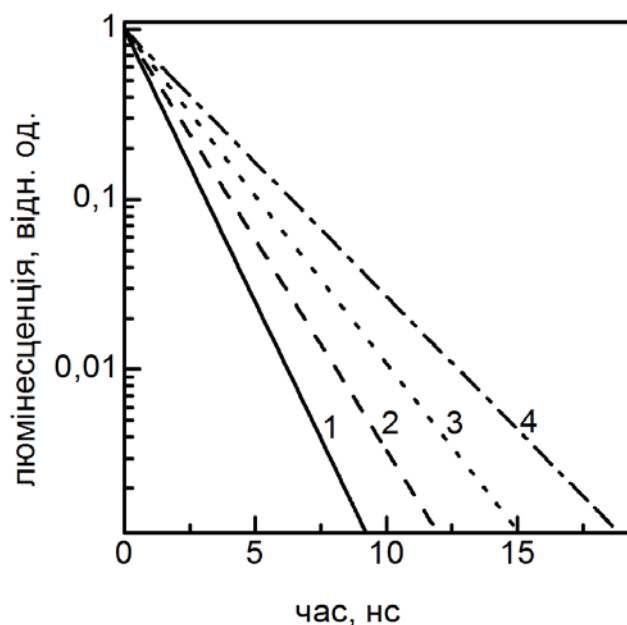


Рис. 4.3 Залежність інтенсивності люмінесценції від часу ( $\lambda_{\text{збудж}} = 531$  нм) для мономерної смуги ( $\lambda_{\text{реєстр}} = 680$  нм) барвнику DiD у середовищах з різною полярністю: 1 – етанол, 2 – ДМФА, 3 – хлороформ, 4 – SiO<sub>2</sub> матриця.

При цьому найбільший час загасання люмінесценції спостерігається для барвнику, що введений до SiO<sub>2</sub> матриці (Рис. 4.3). Це може бути зумовлено двома причинами: фіксацією барвників при їх взаємодії з порами SiO<sub>2</sub> матриці і неполярним оточенням молекул барвнику [51-53]. Дійсно, згідно літературним даним, при відпалі SiO<sub>2</sub> матриць при температурі 750 °С, як це відбувалося в нашому експерименті, майже всі сіланольні групи мають перетворитися на інертні

сілоксанові мостики [21]. З іншого боку, оскільки розмір пор у  $\text{SiO}_2$  матрицях, що використовувалися у даних експериментах, дуже малий ( $\sim 2,1$  нм), а розмір хромофорної частини барвника DiD завбільшки 1 нм, то цис-транс ізомеризація та інші види рухів для барвника мають бути суттєво загальмовані, що також приводить до зростання його часів загасання люмінесценції [51-53].

Проаналізуємо криву загасання люмінесценції, що зареєстрована у довгохвильовій смузі, для барвника DiD (Рис. 4.2б). Апроксимація її експоненціальним законом можлива лише за умови застосування набору з трьох експонент, що можна пов'язати з неоднорідним оточенням молекул барвника в нанопорах  $\text{SiO}_2$  матриці [90]. Це збігається з даними, отриманими в п. 3.3 щодо фрактальної розмірності розподілу барвників у  $\text{SiO}_2$  матриці, помітно меншої за 3 [4]. В такому разі більш коректним є використання закону загасання люмінесценції з урахуванням гаусова розподілення часів загасання [21,51].

У програмному забезпеченні FluoFit (PicoQuant, Німеччина), яке ми використовували для обробки даних загасання люмінесценції, цей закон записаний у вигляді:

$$I(t) = \int_{-\infty}^t IRF(t') \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\tau) e^{-\frac{t-t'}{\tau}} d\tau dt', \quad (4.1)$$

де  $\rho(\tau)$  – розподілення часів загасання, яке у випадку нормального (гаусова) закону розподілення має вигляд:

$$\rho(\tau) = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{\sigma_i(2\pi)^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\tau-\tau_i}{\sigma_i}\right)^2}, \quad (4.2)$$

де  $\sigma_i$  – стандартне відхилення гаусіану, яке можна виразити через ширину контуру  $\Delta_{FWHM}$ :

$$\sigma_i = \frac{\Delta_{FWHM i}}{(8\ln 2)^{1/2}}, \quad (4.3)$$

Дійсно, використання такої апроксимації дає добре узгодження з експериментальними даними (Рис. 4.4). Згідно проведеної апроксимації середній час загасання люмінесценції складає  $\tau_{av} = 1,45$  нс, а ширина гаусового розподілення часів загасання  $\Delta_{FWHM} = 1,9$  нс.

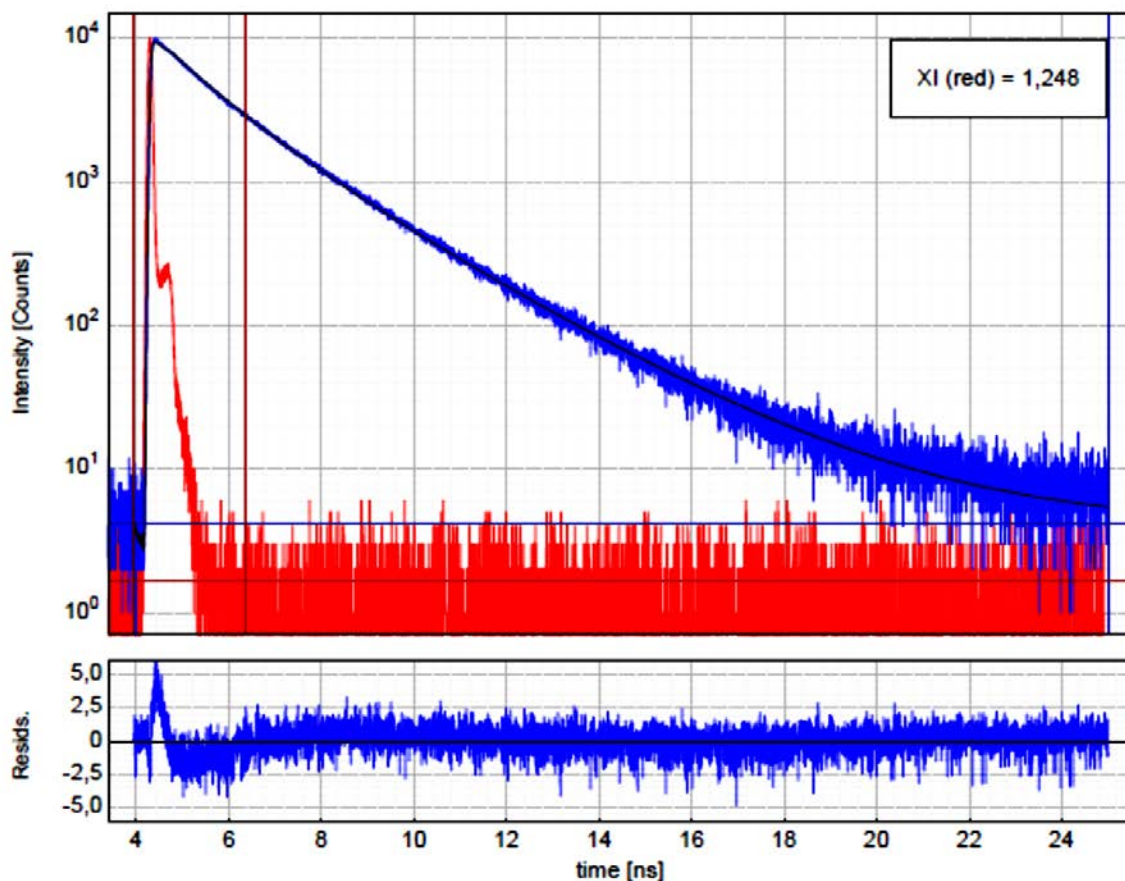


Рис. 4.4 Апроксимація кривої залежності інтенсивності люмінесценції ( $\lambda_{збудж} = 531$  нм) від часу для довгохвильової смуги ( $\lambda_{реєстр} = 730$  нм) DiD з урахуванням гаусова розподілення часів загасання.

Таким чином, середній час загасання люмінесценції барвника DiD у випадку довгохвильової смуги люмінесценції скорочується майже у два рази.

Відомо, що утворення ексимерів пірену у нанопорах SiO<sub>2</sub> матриць пов'язане перш за все з латеральною дифузією молекул вздовж стінок пор, а значить температурно-залежне [21]. Дійсно, зниження температури зразків приводить до

суттєвого зменшення інтенсивності ексимерної смуги [21]. Тому забарвлені барвником DiD матриці було охолоджено до температури рідкого азоту [3]. Було виявлено, що при цьому довгохвильова смуга люмінесценції зникає і відновлюється мономерна люмінесценція (Рис. 4.5).

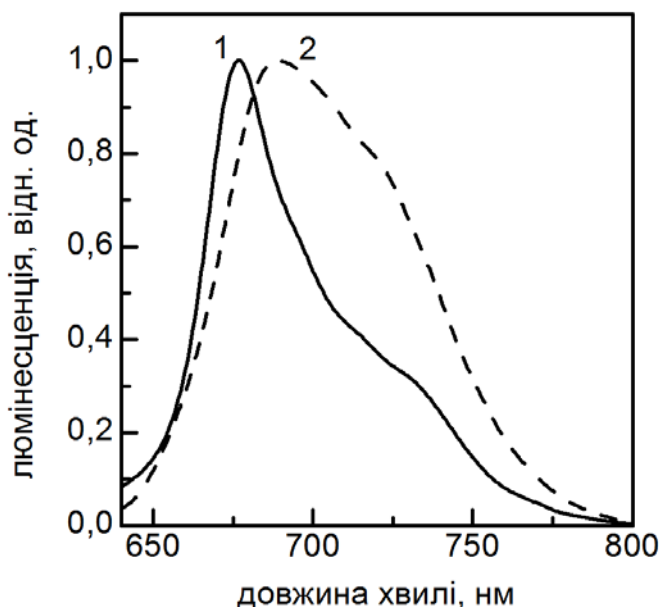


Рис. 4.5 Спектри люмінесценції барвника DiD в  $\text{SiO}_2$  матриці при різній температурі: 1 –  $T = 80 \text{ K}$ , 2 –  $T = 290 \text{ K}$ .

Таким чином, на основі загалу отриманих експериментальних даних можна стверджувати, що довгохвильова смуга люмінесценції, яка була виявлена у барвнику DiD при його концентруванні у нанопорах  $\text{SiO}_2$  матриці, має ексимерну природу [3].

#### **4.2 Особливості формування ексимерних станів у агрегатах ціанінових барвників внаслідок автолокалізації екситонів**

Як вже згадувалося у п. 1.4, ціанінові барвники схильні до формування впорядкованих люмінесцентних агрегатів, так званих J-агрегатів, спектральні властивості яких мають екситонну природу [43,44,66-69]. Відомо, що екситонні



збудження в J-агрегатах можуть локалізуватися в результаті екситон-фононої взаємодії, яка, зазвичай, характеризується константною  $g$  [75,78,141-144]. При сильній екситон-фононій взаємодії ( $g > 1$ ) деформація ґратки, викликана екситоном, може бути настільки велика, що екситон виявляється захопленим до індукованої їм потенційної ями і утворити т.зв. автолокалізований стан екситона [141-146]. При цьому енергія таких станів знижується і їх енергетичні рівні лежать нижче за дно зони екситона [141-146]. Також значно зменшується довжина делокалізації екситона аж до граничного випадку – формування ексимера, тобто екситона, що складається з двох молекул [141-146].

Незважаючи на те, що літературні дані щодо формування ексимерів ціанінових барвників у нанопористих матеріалах відсутні, а барвники DiD, DiI і DiO не схильні до утворення J-агрегатів [112-114,117-119], є дані щодо формування їх J-агрегатів і ексимерів у Ленгмюр плівках [147] внаслідок примусового концентрування, типового для даного типу плівок [147,148]. Тому перед подальшим дослідженням особливостей ексимерів даних барвників у порах SiO<sub>2</sub> матриць, було необхідно визначити особливості формування ексимерів у J-агрегатах ціанінових барвників в результаті автолокалізації екситонів [2].

Раніше, для J-агрегатів низки ціанінових барвників автолокалізація екситонів була підтверджена через сильну екситон-фононну взаємодію [146], а у випадку J-агрегатів amphі-PIС спостерігали люмінесценцію автолокалізованих екситонних станів, тобто ексимерів [146,149-151]. При цьому було встановлено, що на автолокалізацію екситонів у J-агрегатах значною мірою може впливати формування J-агрегатів у більш жорсткому середовищі, наприклад у оболонці з молекул поверхнево-активних речовин (ПАР) [146,152]. Тому в даній дисертаційній роботі було проаналізовано, як формування J-агрегатів у оболонці ПАР впливає на константу екситон-фононої взаємодії  $g$ , тобто на ймовірність автолокалізації екситонів [2].

Величину  $g$  було оцінено за нахилом низько-енергетичного краю екситонної смуги поглинання за правилом Урбаха [145]:

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(-\sigma \frac{E_0 - E}{kT}\right), \quad (4.1)$$

де  $\alpha(E)$  – коефіцієнт поглинання;  $\alpha_0$  і  $E_0$  – координати перетину прямих ліній, які є апроксимацією низько-енергетичних країв смуг поглинання у напівлогарифмічній шкалі при різних температурах;  $\sigma$  – нахил низько-енергетичного краю.

В свою чергу,  $\sigma$  залежить від температури згідно [145]:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_{ph}} \tanh\left(\frac{\hbar\omega_{ph}}{2kT}\right), \quad (4.2)$$

де  $\hbar\omega_{ph}$  – енергія фононої моди, яка взаємодіє з екситоном,  $\sigma_0$  – граничне значення  $\sigma$  при високій температурі.

Величина  $g$  пов'язана з  $\sigma_0$  простим виразом [145]:

$$g = \frac{s}{\sigma_0}, \quad (4.3)$$

де  $s$  – безрозмірний параметр, т.зв. індекс крутизни, який залежить тільки від розмірності і геометричних параметрів ґратки [145].

Було виявлено, що для J-агрегатів чотирьох ціанінових барвників (L-21, amphі-РІС, РІС і JC-1) нахил низько-енергетичного краю їх екситонної смуги поглинання стає більш крутим при їх формуванні у молекулярній оболонці ПАР (Рис. 4.6), що свідчить про зменшення константи екситон-фононої взаємодії  $g$  (Табл. 4.1), а отже і ймовірності автолокалізації екситонів [2].

Крім того, відомо, що люмінесценція автолокалізованих екситонів (ексимерів) для J-агрегатів amphі-РІС проявляється при низьких температурах [146,149-151], в той час як у випадку барвнику DiD у порах SiO<sub>2</sub> матриці

ексимерна смуга люмінесценції навпаки при зниженні температури зменшується (Рис. 4.5).

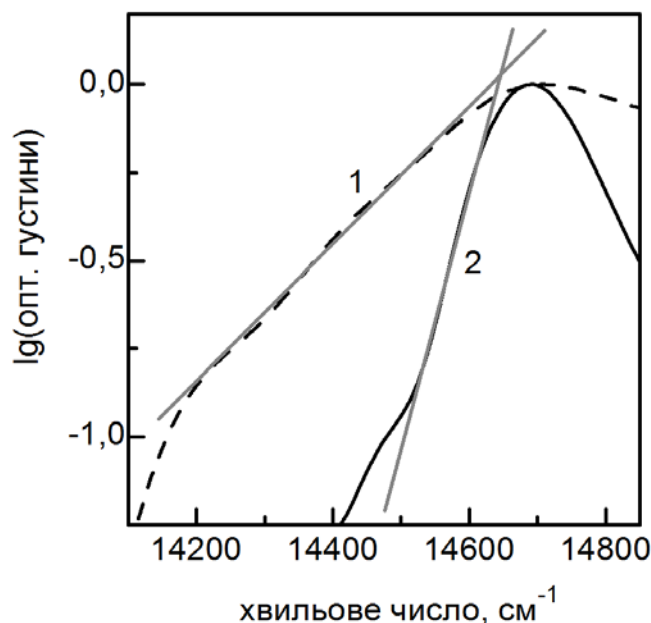


Рис. 4.6 Смуга поглинання J-агрегатів L-21 у напівлогарифмічному масштабі за відсутності (крива 1) та за присутності молекулярної оболонки з ПАА. Прямі лінії є апроксимаціями низько-енергетичного краю смуги.

Табл. 4.1.

Константа екситон-фононої взаємодії  $g$  для низки J-агрегатів за відсутності та присутності молекулярної оболонки з ПАА.

	L-21	amphi-PIС	PIС	JS-1
У водному розчині	2,2	1,1	0,75	1,4
У оболонці ПАА	0,6	0,9	0,55	0,85

Таким чином, можна зробити висновок, що поява ексимерної смуги у спектрі люмінесценції барвнику DiD, за умови його концентрування у нанопорах SiO<sub>2</sub> матриці (Рис. 4.1а), не пов'язаний із впорядкованою агрегацією (J-агрегацією) даного барвнику і формуванням автолокалізованих екситонів.

### 4.3 Конфігурація ексимерів органічних люмінофорів у порах SiO<sub>2</sub> матриць

Підсумовуючи наведене вище, можна констатувати, що при концентруванні в нанопорах SiO<sub>2</sub> матриці ціаніновий барвник DiD утворює ексимери, які є нетиповими для подібного типу барвників. Перед проведенням подальших експериментів для в'яснення особливостей формування ексимерів ціанінових барвників у SiO<sub>2</sub> матрицях було необхідно встановити характер взаємодії барвників з нанопорами. Зокрема, було необхідно встановити полярність середовища в нанопорах SiO<sub>2</sub> матриць. З одного боку, через високу температуру відпалу стінки матриці мають бути неполярними [21], що підтверджується при аналізі кривих загасання люмінесценції мономерів DiD (Рис. 4.3). З іншого боку, після введення до SiO<sub>2</sub> матриці барвників і їх «фіксації», матриці не захищалися від атмосферного повітря, тобто можна очікувати проникнення до нанопор водяних парів, що могли змінити середовище в порах і привести до агрегації барвників [106,107].

Для перевірки полярності оточення ціанінових барвників у порах SiO<sub>2</sub> матриць, до них було введено барвник DNBI (Рис. 2.6г), який є ефективним зондом полярності середовища [6,107,154]. В неполярних розчинах цей барвник виявляє смугу люмінесценції з максимумом  $\lambda_{\text{макс}} = 483,5$  нм, а в полярних розчинах в спектрі люмінесценції DNBI з'являється довгохвильова смуга з максимумом  $\lambda_{\text{макс}} = 596$  нм (Рис. 4.7) Поява довгохвильової смуги люмінесценції не залежить від концентрації барвнику і пов'язана з внутрішньо-молекулярним перенесенням заряду з поворотом фрагменту молекули (т.зв. ПІСТ станом) у збудженому стані барвнику [106,107].

При введенні DNBI до SiO<sub>2</sub> матриці, при низькій концентрації барвнику спостерігається тільки мономерна смуга люмінесценції з максимумом  $\lambda_{\text{макс}} = 505$  нм, яка зміщена у довгохвильову область спектру відносно розчину толуолу внаслідок сольватохромного ефекту [6,51,81] (Рис 4.8). Оскільки довгохвильова смуга люмінесценції відсутня, то можна зробити висновок, що водяний пар з навколишнього повітря не змінює середовище в порах на більш полярне.

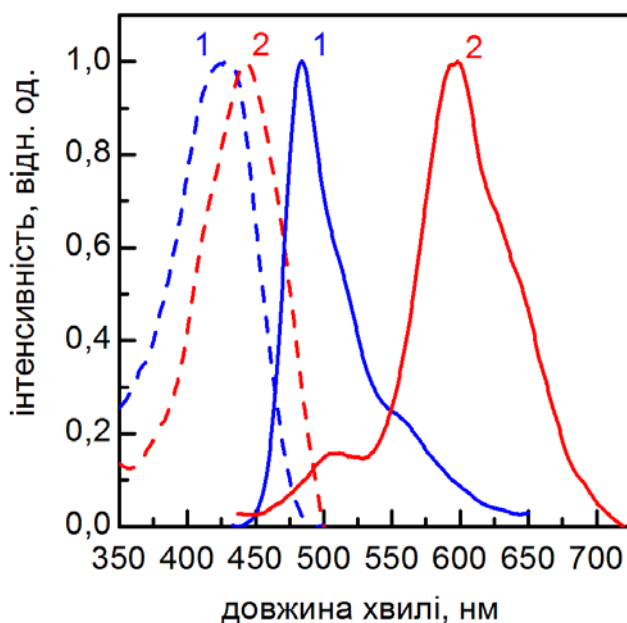


Рис. 4.7 Спектри поглинання (пунктирні криві) і люмінесценції (суцільні криві,  $\lambda_{\text{збудж}} = 415$  нм) DNBI у розчинах з різною полярністю: 1 – толуол, 2 – ДМФА.

Зростання концентрації барвнику приводить до появу довгохвильової смуги люмінесценції з максимумом  $\lambda_{\text{макс}} = 534$  нм (Рис. 4.8) [6].

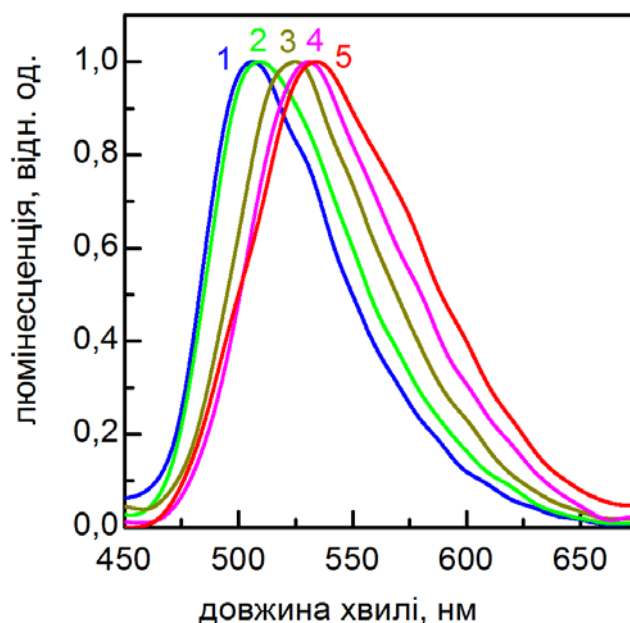


Рис. 4.8 Спектри люмінесценції ( $\lambda_{\text{збудж}} = 440$  нм) барвнику DNBI у  $\text{SiO}_2$  матриці при різних концентраціях у висхідному розчині у хлороформі: 1 –  $10^{-6}$  М, 2 –  $5 \times 10^{-6}$  М, 3 –  $10^{-5}$  М, 4 –  $5 \times 10^{-5}$  М, 5 –  $10^{-4}$  М.

Через концентраційну залежність нової довгохвильової смуги люмінесценції барвнику DNBI у  $\text{SiO}_2$  матриці можна припустити, що вона також має ексимерну природу, як і у випадку барвнику DiD. Для підтвердження даного припущення було зареєстровано криві загасання люмінесценції DNBI у максимумах мономерної та довгохвильової смуг (Рис. 4.9) [6].

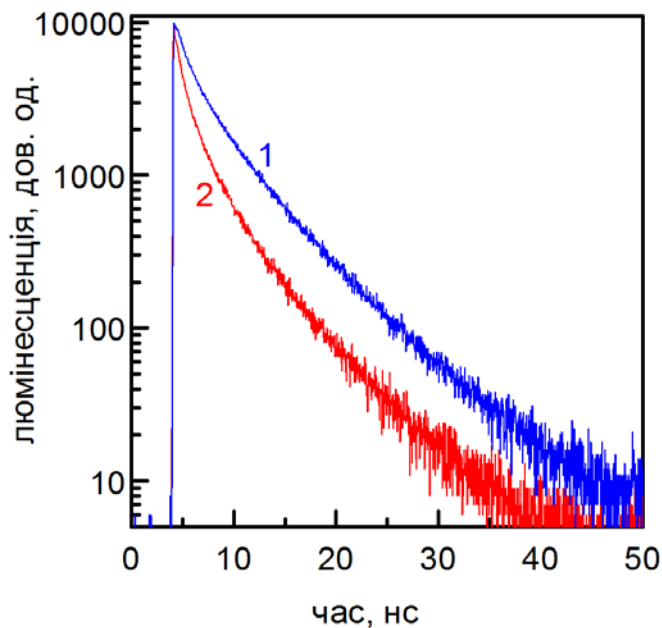


Рис. 4.9 Залежність інтенсивності люмінесценції від часу ( $\lambda_{\text{збудж}} = 439$  нм) для барвнику DNBI у  $\text{SiO}_2$  матриці при різних концентраціях та різних довжинах хвиль реєстрації: 1 –  $10^{-6}$  М,  $\lambda_{\text{реєстр}} = 515$  нм; 2 –  $10^{-4}$  М,  $\lambda_{\text{реєстр}} = 550$  нм.

З Рис. 4.9 видно, що крива загасання люмінесценції, що зареєстрована у довгохвильовій смугі, значно відрізняється від кривої загасання люмінесценції мономерної смуги і характеризується меншим часом загасання люмінесценції. Дійсно, крива загасання мономерної люмінесценції DNBI у  $\text{SiO}_2$  матриці не є моноекспоненційною і найкраще апроксимується трьома експонентами з такими параметрами:  $\tau_1 \sim 0,25$  нс (46,6% за амплітудою),  $\tau_2 \sim 2,15$  нс (34,0%),  $\tau_3 \sim 6,3$  нс (19,4%) і  $\tau_{\text{сер}} \sim 2,0$  нс. Останню компоненту загасання люмінесценції мономерів можна пов'язати з внеском люмінесценції  $\text{SiO}_2$  матриці (Рис. 3.5). Перші дві компоненти можна пов'язати з неоднорідним розподілом барвнику у порах  $\text{SiO}_2$

матриці (п. 3.3) і ефективним перенесенням енергії між молекулами одного типу, що зв'язані з різними фрагментами матриці (т.зв. гомо-ЕЕТ [51]). У такому випадку час загасання молекул-донорів має скоротитися, а молекул-акцепторів – збільшитися [51]. Дійсно, при більш детальному аналізі смуги люмінесценції мономерів DiD у SiO<sub>2</sub> матриці (Рис. 4.2а) можна виділити короткохвильове плече з максимумом  $\lambda_{\text{макс}} = 650$  нм, крива загасання якого скорочена відносно кривої загасання люмінесценції у максимумі смуги (Рис. 4.10).

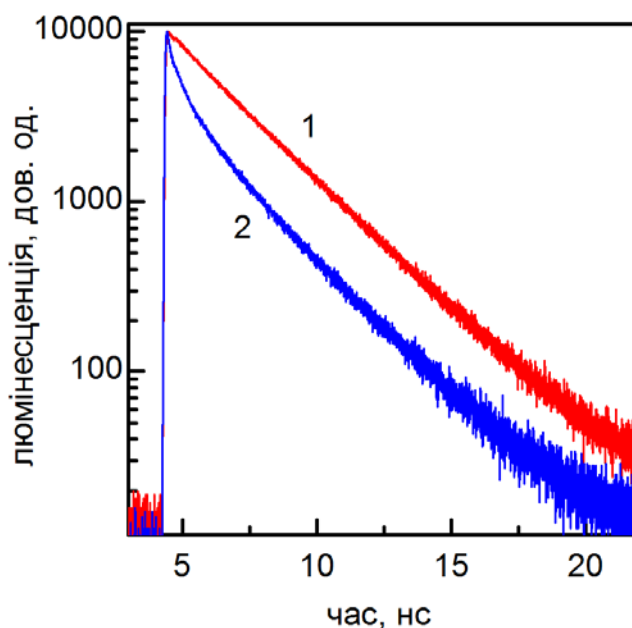


Рис. 4.10 Залежність інтенсивності люмінесценції від часу ( $\lambda_{\text{збудж}} = 531$  нм) для барвнику DiD ( $10^{-6}$  М) у SiO<sub>2</sub> матриці при різних довжинах хвиль реєстрації:

1 –  $\lambda_{\text{реєстр}} = 675$  нм; 2 –  $\lambda_{\text{реєстр}} = 640$  нм.

За деякими даними [21], дане плече пов'язане з молекулами барвнику, які взаємодіють з сіланоольними групами на поверхні пор, що залишилися після відпалу. При взаємодії максимум люмінесценції таких молекул зсувається до більш коротких довжин хвиль і вони стають донорами для молекул, які не зв'язуються з сіланоольними групами.

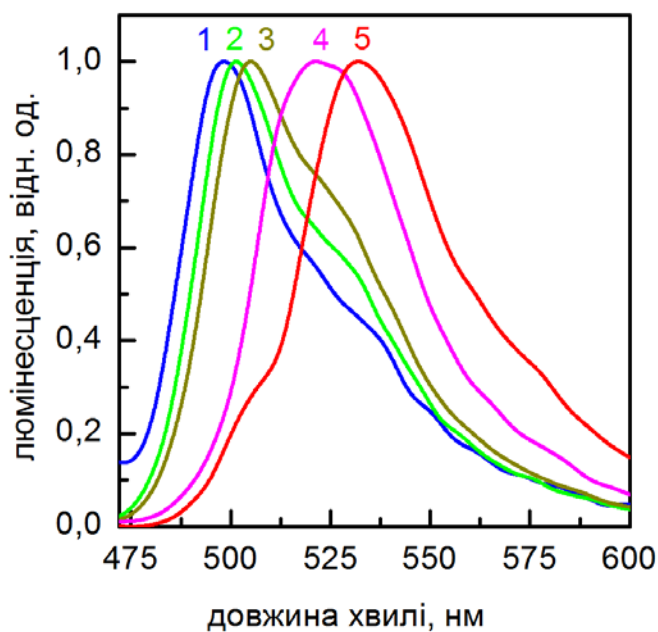
Повертаючись до аналізу кривих загасання люмінесценції DNBI у SiO<sub>2</sub> матриці (Рис. 4.9) відмітимо, що крива загасання довгохвильової смуги

люмінесценції також апроксимується трьома експонентами:  $\tau_1^{нов} \sim 0,24$  нс (60,2%),  $\tau_2^{нов} \sim 1,68$  нс (31,15%),  $\tau_3^{нов} \sim 8,6$  нс (8,65%) і  $\tau_{сер}^{нов} \sim 1,15$  нс [6]. Видно, що як середній час загасання люмінесценції, так і час загасання окремих компонент скоротилися аналогічно скороченню часів загасання для ексимерів DiD (Рис. 4.2б). Зокрема, спостерігається значне зростання внеску короткої компоненти, що можна пов'язати зі зростанням концентрації молекул барвнику у порах матриці, а значить і зростання взаємодії між ними. Відмітимо, що внесок люмінесценції самої матриці зменшився через збільшення інтенсивності барвнику за рахунок зростання його концентрації. Таким чином, довгохвильова концентраційно-залежна смуга люмінесценції DNBI у SiO<sub>2</sub> матриці з'являється внаслідок утворення ексимерів, як і у випадку барвнику DiD.

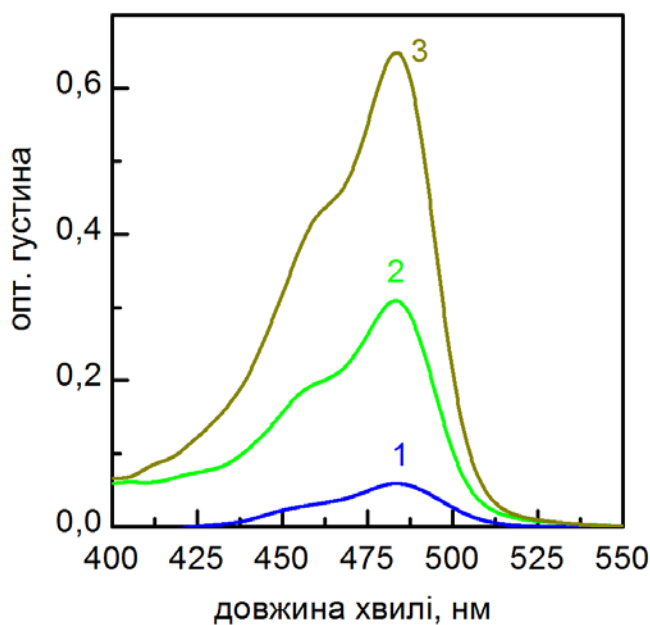
Оскільки ексимероутворення у SiO<sub>2</sub> матриці було виявлено не тільки для ціанінового барвнику DiD, але й для бензімідозольного барвнику DNBI, то було необхідно перевірити можливість формування ексимерів і для барвників DiO і DiI, які дуже схожі з DiD за будовою (Рис. 2.6) [5,6].

При введенні до SiO<sub>2</sub> матриці барвнику DiO у малій концентрації, його смуги поглинання і люмінесценції є типовими для мономерів з положенням максимумів, зумовленими сольватохромним ефектом:  $\lambda_{погл} = 483,5$  нм і  $\lambda_{люм} = 498$  нм (Рис. 4.11а, криві 1). Зростання концентрації барвнику приводить до появи нової широкої довгохвильової смуги люмінесценції з максимумом  $\lambda_{макс} = 532$  нм (Рис. 4.11а), а також перерозподілу інтенсивностей мономерної та довгохвильової смуг люмінесценції, як це спостерігалось для барвників DiD і DNBI. При концентрації DiO у висхідному розчині  $10^{-4}$  М, довгохвильова смуга люмінесценції стає домінуючою, в той час як мономерна смуга проявляється лише як плече довгохвильової смуги (Рис. 4.11а, крива 5). Подальше зростання концентрації барвнику не приводить до змін у спектрі люмінесценції. Як і у випадку DiD, зростання концентрації DiO у SiO<sub>2</sub> матриці не приводить до трансформації смуги поглинання барвнику (Рис. 4.11б). Таким чином, як і раніше, ми пов'язуємо появу нової довгохвильової смуги люмінесценції з формуванням ексимерів DiO у нанопорах SiO<sub>2</sub> матриці [5,6].





а)



б)

Рис. 4.11 (а) Спектри люмінесценції ( $\lambda_{\text{збудж}} = 470$  нм) і поглинання (б) барвника DiO у SiO<sub>2</sub> матриці при різних концентраціях барвника у вихідному розчині у хлороформі: 1 – 10<sup>-6</sup> М, 2 – 5 × 10<sup>-6</sup> М, 3 – 10<sup>-5</sup> М, 4 – 5 × 10<sup>-5</sup> М, 5 – 10<sup>-4</sup> М.

Це підтверджується при аналізі кривих загасання люмінесценції DiO при реєстрації у відповідних смугах люмінесценції при зростанні концентрації барвника у SiO<sub>2</sub> матриці (Рис. 4.12).

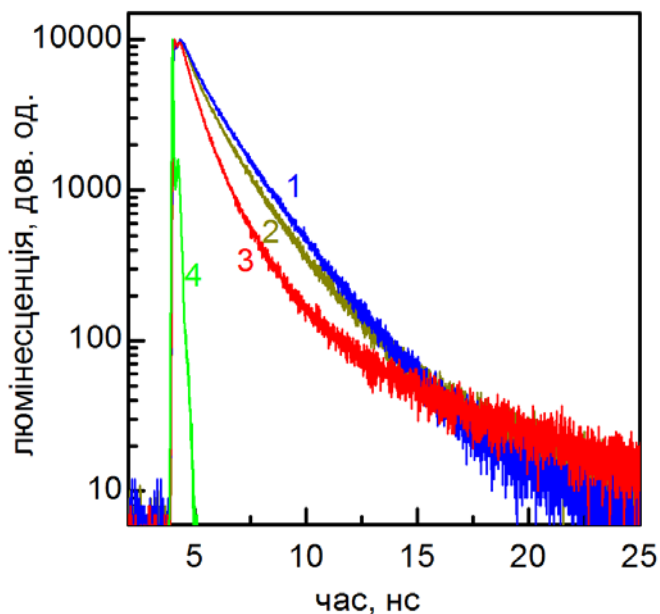


Рис. 4.12 Залежність інтенсивності люмінесценції ( $\lambda_{\text{збудж}} = 439$  нм) від часу для DiO у  $\text{SiO}_2$  матриці при різних концентраціях барвнику та різних довжинах хвиль реєстрації: 1 –  $10^{-6}$  М,  $\lambda_{\text{реєстр}} = 495$  нм; 2 –  $10^{-5}$  М,  $\lambda_{\text{реєстр}} = 505$  нм; 3 –  $10^{-4}$  М,  $\lambda_{\text{рег}} = 530$  нм; 4 – IRF.

Як у випадку DNBI, крива загасання мономерної люмінесценції DiO у  $\text{SiO}_2$  матриці не моноекспоненційна (Рис. 4.12, крива 1) з найкращою апроксимацією трьома експонентами:  $\tau_1 \sim 0,39$  нс (45,4% за амплітудою),  $\tau_2 \sim 1,62$  нс (51,4%),  $\tau_3 \sim 4,65$  нс (3,2%) і  $\tau_{\text{сер}} \sim 1,16$  нс [6]. Як і раніше, неекспоненційний характер кривої загасання ми пов'язуємо з неоднорідним розподілом барвнику у  $\text{SiO}_2$  матриці і можливістю перенесення енергії між молекулами одного типу [6]. Найменшу компоненту з найдовшим часом життя ми приписуємо люмінесценції  $\text{SiO}_2$  матриці (Рис. 3.5), а її значно менший внесок у порівнянні з кривими загасання DNBI – більш інтенсивній люмінесценції DiO, який використовується у якості люмінесцентного зонду [104]. Довгохвильова смуга люмінесценції, як і для барвників DiD і DNBI, має значно коротший час загасання люмінесценції у порівнянні з мономерною смугою люмінесценції (Рис. 4.12, крива 3):  $\tau_1^{\text{нов}} \sim 0,35$  нс (56,3% за амплітудою),  $\tau_2^{\text{нов}} \sim 1,2$  нс (42,1%),  $\tau_3^{\text{нов}} \sim 6,2$  нс (1,6%) і  $\tau_{\text{сер}}^{\text{нов}} \sim$

0,8 нс. Таким чином, і для DiO відбувається формування ексимерів при концентруванні у порах SiO<sub>2</sub> матриці [6].

Аналогічно веде себе і барвник DiI при введенні до SiO<sub>2</sub> матриці (Рис. 4.13).

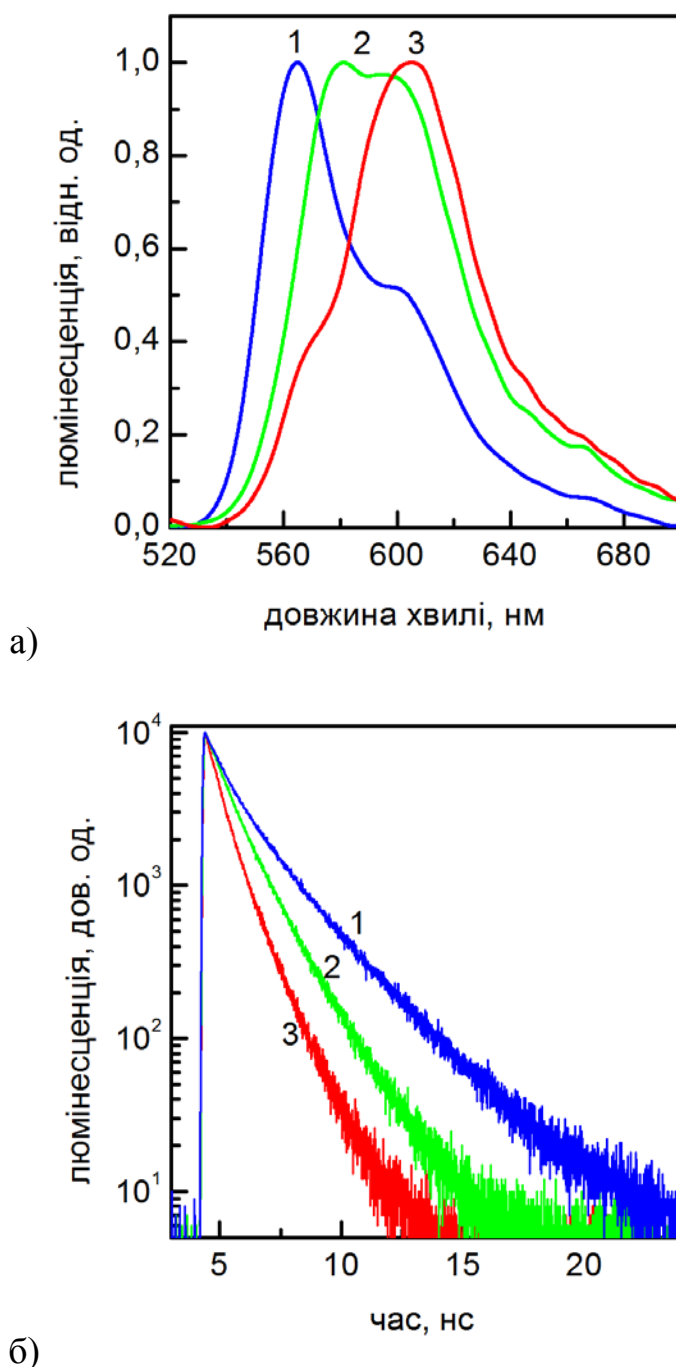
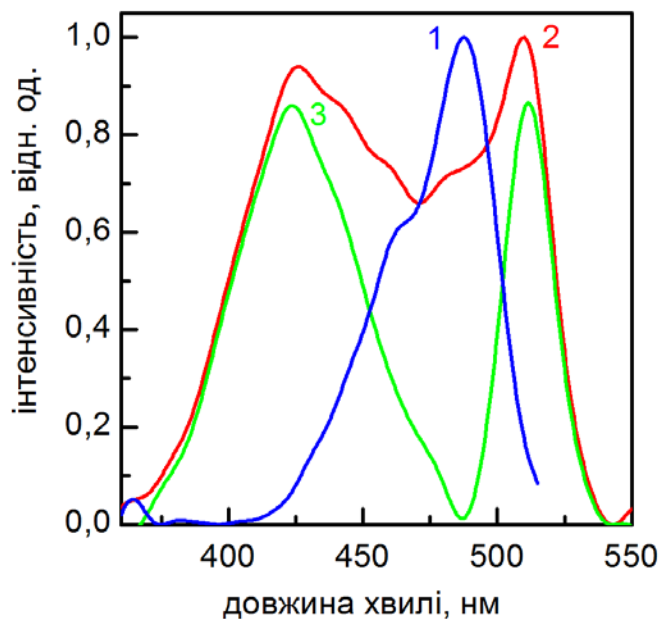


Рис. 4.13 (а) Спектри люмінесценції ( $\lambda_{\text{збудж}} = 530$  нм) та залежність інтенсивності люмінесценції ( $\lambda_{\text{збудж}} = 531$  нм) від часу в різних точках реєстрації (б) барвнику DiI у SiO<sub>2</sub> матриці при різних концентраціях барвнику у висхідних розчинах: 1 –  $C = 10^{-6}$  М ( $\lambda_{\text{реєстр}} = 565$  нм); 2 –  $C = 5 \times 10^{-5}$  М ( $\lambda_{\text{реєстр}} = 600$  нм); 3 –  $C = 10^{-4}$  М ( $\lambda_{\text{реєстр}} = 605$  нм).

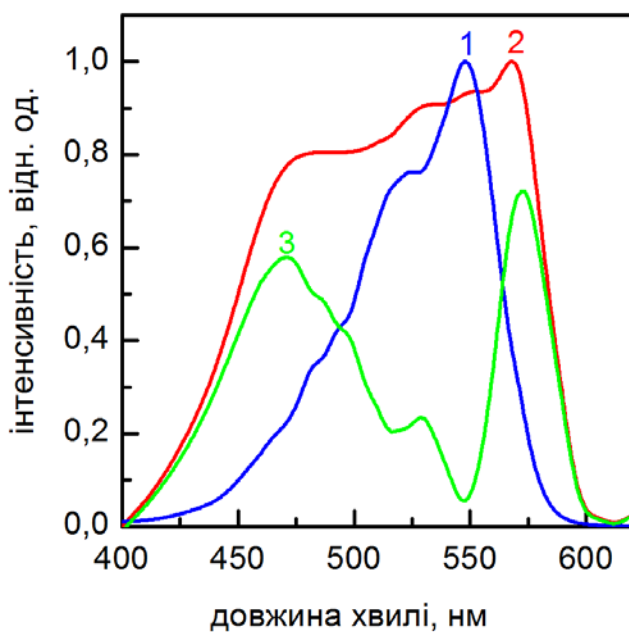
Як і для інших барвників, зростання концентрації DiI в матриці призводить до появи ексимерної смуги ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{екс}} = 605$  нм), що зміщена у довгохвильову область відносно мономерної смуги ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{мон}} = 565$  нм) і виявляє скорочений час загасання люмінесценції, а саме:  $\tau_{\text{сер}}^{\text{екс}} \sim 0,63$  нс у порівнянні з  $\tau_{\text{сер}}^{\text{мон}} \sim 1,34$  нс (Рис. 4.13) [5].

Але залишається питання, чому для всіх вимірюваних барвників зсув ексимерної смуги відносно мономерної смуги досить невеликий (для DiD –  $1650 \text{ см}^{-1}$ , для DiI –  $1170 \text{ см}^{-1}$ , для DiO –  $1280 \text{ см}^{-1}$ , для DNBI –  $1075 \text{ см}^{-1}$ ) [3,5,6] у порівнянні з типовим зсувом для ексимерів  $5000 \text{ см}^{-1}$  і більше [21]. Причиною може бути «статичне» формування ексимерів з димерів барвнику в основному стані на відміну від типового «динамічного» формування ексимерів внаслідок дифузії [90]. Одним з доказів такого припущення є збігання фронтів наростання кривих загасання мономерної та ексимерної люмінесценції (Рис. 4.2б, 4.9, 4.12 і 4.13б) [3,5,6]. Відомо, що фронт наростання для ексимерної люмінесценції має бути суттєвим [90]. Але для молекул пірену у золь-гель матриці було виявлено відсутність такого наростання саме внаслідок формування димерів барвнику в основному стані [90]. Іншим доказом такого процесу є «червоний» зсув смуги збудження ексимерної люмінесценції відносно смуги збудження мономерної люмінесценції [90]. Чим він більший, тим менший вклад «динамічного» ексимероутворення у порівнянні зі «статичним». Тому було отримано спектри збудження люмінесценції барвників DiI і DiO у  $\text{SiO}_2$  матриці з довжинами хвиль реєстрацією, що відповідають смугам мономерної і ексимерної люмінесценції (Рис. 4.14).

Смуги збудження мономерної люмінесценції для обох барвників (Рис. 4.14, крива 1) були подібними до відповідних смуг поглинання мономерів (Рис. 2.7). Але смуги збудження ексимерної люмінесценції для обох барвників значно відрізнялися від смуг поглинання мономерів (Рис. 4.14, крива 2) [5,6].



а)



б)

Рис. 4.14 Спектри збудження люмінесценції барвників DyO (а) і DyII (б) у SiO<sub>2</sub> матриці при різних концентраціях барвнику у висхідних розчинах і з різними довжинами хвиль реєстрації: 1 – 10<sup>-6</sup> М ( $\lambda_{\text{реєстр}}^{\text{DyO}} = 515$  нм і  $\lambda_{\text{реєстр}}^{\text{DyII}} = 590$  нм); 2 – 10<sup>-4</sup> М ( $\lambda_{\text{реєстр}}^{\text{DyO}} = 560$  нм і  $\lambda_{\text{реєстр}}^{\text{DyII}} = 630$  нм); 3 – вписаний спектр ексимеру.

У даних спектрах крім внеску мономерної смуги присутні дві додаткові смуги: одна з них виявляє довгохвильовий зсув ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{DyO}} = 511$  нм і  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{DyII}} = 573$  нм), а інша – короткохвильовий зсув ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{DyO}} = 423,5$  нм і  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{DyII}} = 470$  нм).

Така сама ситуація спостерігається і для барвника DNBI, хоча внесок нових смуг збудження люмінесценції ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{довг}} = 512 \text{ нм}$  і  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{кор}} = 377 \text{ нм}$ ) для нього менший (Рис. 4.15) [6].

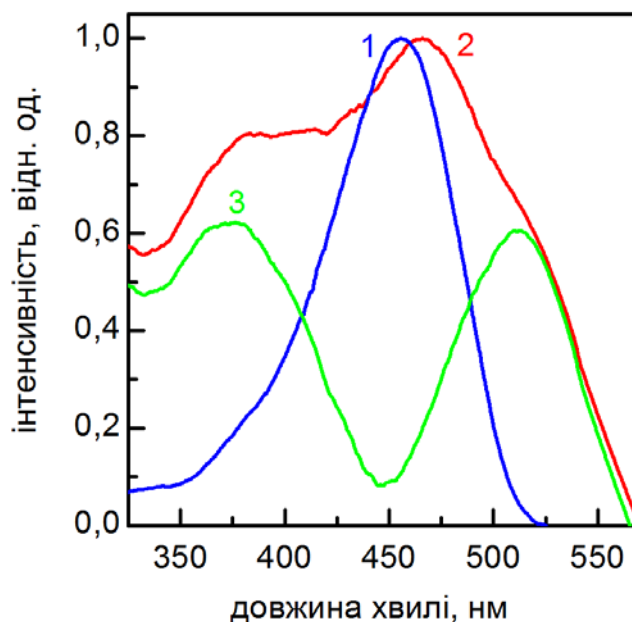


Рис. 4.15 Спектри збудження люмінесценції барвнику DNBI у  $\text{SiO}_2$  матриці при різних концентраціях барвнику у висхідних розчинах і з різними довжинами хвиль реєстрації: 1 –  $10^{-6} \text{ М}$  ( $\lambda_{\text{реєстр}}^{\text{DNBI}} = 530 \text{ нм}$ ); 2 –  $10^{-4} \text{ М}$  ( $\lambda_{\text{реєстр}}^{\text{DNBI}} = 575 \text{ нм}$ ); 3 – вписаний спектр ексимеру.

При відніманні зі смуг збудження ексимерної люмінесценції відповідних смуг збудження мономерної люмінесценції ми отримали спектри збудження «чистих» ексимерів (Рис. 4.14 і 4.15, криві 3), які відповідають спектрам поглинання димерів з т.зв. похилою геометрією (п. 1.4.1, Рис. 1.8в). Таким чином, можна розрахувати конфігурацію ексимерів досліджуваних барвників у нанопорах  $\text{SiO}_2$  матриці з застосуванням рівнянь (1.8) – (1.10). Результати розрахунків приведені у Табл. 4.2 [6].

З Табл. 4.2 видно, що ексимери барвників DiO і DiI у нанопорах  $\text{SiO}_2$  матриці дуже схожі за своєю конфігурацією, що і мало бути, оскільки вони дуже схожі за своєю структурою (Рис. 2.6). На відміну від них, для DNBI спостерігається значно

більша енергія розщеплення ексимерних смуг незважаючи на менший дипольний момент оптичного переходу  $M$ . Це можна пояснити значно меншою відстанню між молекулами у ексимері через відсутність стеричних перешкод, характерних для барвників DiO і DiI, які ускладнюють їх агрегацію [107,112-114].

Табл. 4.2

Параметри конфігурації ексимерів деяких барвників у  $\text{SiO}_2$  матриці

	$ M ^2, \text{D}^2$	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	$\alpha, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	$R, \text{Å}$
DiO	38,25	4060	55	62,5	4,8
DiI	47,2	3750	57	61,5	4,6
DNBI	18,8	6385	77	51,5	3,5

З урахуванням того, що довжина хромофорної частини для всіх даних барвників  $> 1$  нм, відстань між центрами молекул у ексимері менша 0,5 нм, а діаметр пор  $\text{SiO}_2$  матриці  $\sim 2,1$  нм, можна зробити висновок, що реальна структура ексимерів досліджуваних барвників має відрізнятися від моделі, приведеної на Рис. 1.8в. Більш адекватною для опису конфігурації наших ексимерів є модель, запропонована роботі [154] для H-агрегатів мероціанінових барвників (Рис. 4.16).

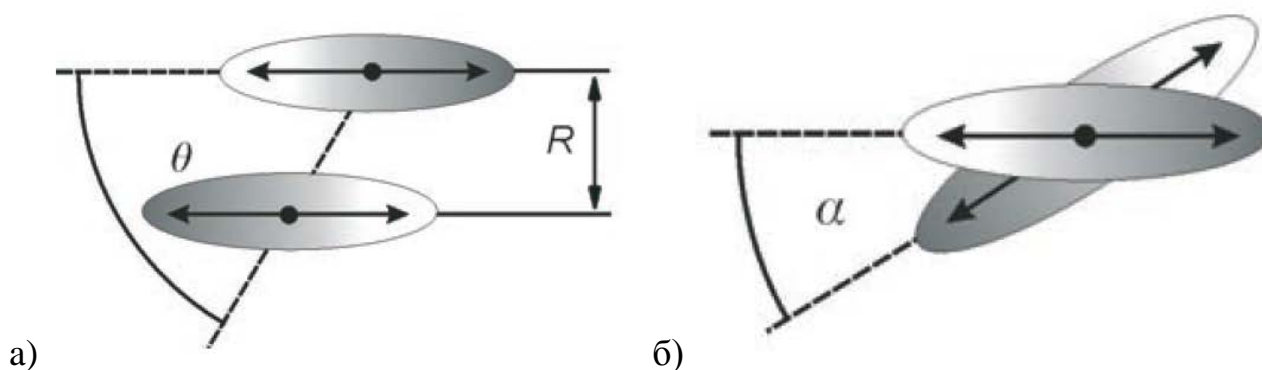


Рис. 4.16 Модифікована схема конфігурації димерів з похилою геометрією: (а) вид збоку, (б) вид зверху [154].

Оскільки в основному стані барвників їх димери відсутні (смуга поглинання мономерів не змінюється при збільшенні концентрації барвників у нанопорах), а також з урахуванням «статичного» характеру формування ексимерів, можна зробити висновок, що в основному стані утворюються димери з перпендикулярним розташуванням молекул (кут  $\alpha = 90^\circ$ , Рис. 4.16) [6]. При збудженні однієї з молекул, її розподіл електронної густини і напрям дипольного моменту оптичного переходу змінюються [40] і кут  $\alpha$  стає меншим за  $90^\circ$ , що приводить до утворення ексимеру з конфігурацією, приведеною на Рис. 4.16. Основним фактором, що впливає на ексимероутворення досліджуваних барвників є обмеження простору у нанопорах  $\text{SiO}_2$  матриці і особливості будови ціанінових барвників, оскільки подібна конфігурація ексимерів не повідомлялася не тільки для ціанінових барвників, але й для піренів та інших молекул, ексимероутворення яких у нанопористих матрицях інтенсивно досліджувалося [21,83-94,138-140].

#### Висновки до розділу 4

Підсумовуючи експериментальний матеріал, приведений у Розділі 3 можна зробити такі висновки:

1. При концентруванні у нанопорах  $\text{SiO}_2$  матриці у спектрах люмінесценції низки барвників (DiD, DiI, DiO і DNBI) спостерігається поява нової широкої смуги, зсунутої у довгохвильову область, час життя якої коротший за час життя мономерів досліджуваних барвників. Було встановлено, що поява даної смуги люмінесценції пов'язана з утворенням ексимерів барвників внаслідок сильної міжмолекулярної взаємодії в умовах обмеженого простору нанопор.
2. Формування ексимерів ціанінових барвників у нанопорах  $\text{SiO}_2$  матриці не пов'язане з їх J-агрегацією та автолокалізацією екситонів, характерних для ціанінових барвників.



3. Ексимери ціанінових барвників у порах  $\text{SiO}_2$  матриці формуються через утворення димерів у основному стані, для яких дипольні моменти оптичних переходів молекул розташовані перпендикулярно. Після збудження однієї з молекул такого димеру, її дипольний момент оптичного переходу змінює свою орієнтацію, що приводить до утворення ексимеру з т.зв. похилою конфігурацією. Розраховано параметри конфігурації для ексімерів барвників DiI, DiO і DNBI у  $\text{SiO}_2$  матрицях.

Основні наукові результати, викладені у Розділі 3, опубліковані у роботах [2,3,5,6,9].

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі була вирішена поставлена наукова задача та встановлено механізми люмінесценції ціанінових барвників DiI, DiD і DiO за умови їх взаємодії в нанопорах SiO<sub>2</sub> матриць.

Основні наукові та практичні результати є такими:

1. Встановлено, що введення ціанінових барвників DiI, DiD і DiO і бензімідазольного барвника DNBI до SiO<sub>2</sub> матриць з середнім розміром пор 2 нм приводить до значної модифікації люмінесцентних властивостей даних барвників. Визначено, що основну роль в цьому процесі має взаємодія між барвниками, як одного, так і різних типів, внаслідок підвищеної локальної концентрації барвників у порах з обмеженими об'ємом і геометрією.
2. Виявлено значну адсорбційну здатність пористих SiO<sub>2</sub> матриць по відношенню до ціанінових барвників DiD і DiI. Виявлено, що барвники різних типів можуть заміщувати один одного в нанопорах SiO<sub>2</sub> матриць.
3. Встановлено, що найбільшої ефективності безвипромінювального перенесення енергії між донором, барвником DiI, і акцептором, барвником DiD, введеними до нанопор, можна досягти при співвідношенні донор:акцептор = 1:2.
4. Визначено, що в нанопорах SiO<sub>2</sub> матрицях відбувається неоднорідний розподіл барвників за рахунок зменшеної фрактальної розмірності середовища  $d = 2,74$ . Це приводить до зростання ефективності перенесення енергії між барвниками DiD і DiI, введеними до матриць, у порівнянні з іншими наноструктурованими системами.
5. Виявлено нову довгохвильову смугу люмінесценції при концентруванні як ціанінових (DiD, DiI і DiO), так і бензімідазольного (DNBI) барвників в нанопорах SiO<sub>2</sub> матриць. Показано, що вона виникає внаслідок формування ексимерів барвників в умовах їх концентрування в нанооб'ємі пор матриць.

6. Встановлено, що ексимери органічних люмінофорів DiI, DiO і DNBI в нанопористих матрицях SiO<sub>2</sub> мають конфігурацію розорієнтованих димерів, які виявляють батохромну та гіпсохромні смуги в спектрі збудження люмінесценції ексимерів. Розраховано параметри конфігурації ексимерів досліджуваних барвників.

## ПРИМІТКИ

Роботу виконано за всебічної підтримки співробітників відділу нанокристалічних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України доктора фізико-математичних наук **С.Л. Єфімової**, кандидата технічних наук **І.І. Беспалової**, кандидата хімічних наук **І.А. Борового**.

Автор висловлює щирі подяки своєму науковому керівнику член-кореспонденту НАН України, професору **Юрію Вікторовичу Малюкіну** за постановку задачі і допомогу при виконанні досліджень за темою дисертаційної роботи.

Особлива подяка кандидату фізико-математичних наук **Олександрю Васильовичу Сорокіну** за цінні зауваження, які сприяли покращенню якості даної роботи.

Автор висловлює щирі вдячність всім співробітникам лабораторії наноструктурних органічних матеріалів за підтримку, прояв уваги і надану допомогу при виконанні даної роботи.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. FRET between cyanine dyes in nanopores of bulk sol-gel silica matrix / B.A. Gnap, I.I. Bepalova, S.L. Yefimova, A.V. Sorokin // *Funct. Mater.* – 2011. – v. 18, № 4. – P. 487–492.
2. Control of electron-lattice interaction in organic nanoclusters / Yu.V. Malyukin, B.A. Gnap, A.V. Sorokin, S.L. Yefimova // *Opt. Mater.* – 2012. – v. 32, № 12. – P. 2008-2011.
3. Cyanine dye excimer formation in nanoporous SiO<sub>2</sub> matrices / B.A. Gnap, I.I. Bepalova, S.L. Yefimova, A.V. Sorokin // *Func. Mater.* – 2013. – v. 20, №3. – P. 402-405.
4. Enhanced electronic excitation energy transfer between dyes molecules incorporated in nano-scale media with apparent fractal dimensionality / S.L. Yefimova, A.M. Rehalo, B.A. Gnap [et al.] // *Appl. Phys. A* – 2014. – v. 116. – P. 2131-2138.
5. Fluorescence of cyanine dye excimers in nanoporous silica / A.V. Sorokin, B.A. Gnap, I.I. Bepalova, S.L. Yefimova // *Func. Mater.* – 2015. – v. 22, № 2. – P. 207-211.
6. Configuration of organic dye excimers in nanoporous SiO<sub>2</sub> matrices / A.V. Sorokin, B.A. Gnap, I.I. Bepalova [et al.] // *J. Lumin.* – 2016. – v. 179. – P. 171-177.
7. Безызлучательный перенос энергии между цианиновыми красителями в нанопорах объемной силикатной золь-гель матрицы / Б.А. Гнап, И.И. Беспалова, С.Л. Ефимова, А.В. Сорокин // Тезисы докладов научно-технической конференции молодых ученых «Люминесцентные процессы в конденсированных средах (ЛЮМКОС-2011)». – Харьков (Украина), 2011. – С. 42.
8. FRET between organic luminophores embedded into nanopores matrix / B.A. Gnap, I.I. Bepalova, S.L. Yefimova [et al.] // *Book of abstracts of 3-rd*

- International Conference for Young Scientists «Low temperature physics – 2012». – Kharkiv (Ukraine), 2012. – P. 172.
9. Excimer formation of cyanine dyes incorporated into nanoporous sol-gel matrices / B.A. Gnap, I.I. Bespalova, A.V. Sorokin [et al.] // Book of abstracts of 9-th International Conference «Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-9)». – Lviv (Ukraine), 2013. – P. 33-34.
  10. Fractal enhancement of EET in nanovolumes of various structures / Yu. Malyukin, B. Gnap, S. Yefimova [et al.] // Book of abstracts of the Fourth «International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM-2013)». – Gdańsk (Poland), 2013. – P. 51
  11. Features of cyanine dyes interaction in SiO<sub>2</sub> matrices / B.A. Gnap, I.I. Bespalova, A.V. Sorokin [et al.] // Book of Abstracts of 3<sup>rd</sup> International Scientific-Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter (LUMCOS-2013)». – Kharkiv (Ukraine), 2013. – P. 38-39.
  12. Advances in nanoporous materials. Vol. 1 / ed. by S. Ernst. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 312 p.
  13. Nanoporous materials: Science and engineering / ed. by G.Q. Lu, X.S. Zhao. – London: Imperial College Press, 2004. – 900 p.
  14. Nanoporous materials: Types, properties and uses / ed. by S.B. Jenkins. – New York: Nova Science Publishers, 2010. – 366 p.
  15. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 224 с.
  16. Пул-мл Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул-мл, Ф. Оуэнс. – Москва: Техносфера, 2006. – 336 с.
  17. Композиционные детекторы излучения на основе нанопористых матриц / Ю.В. Малюкин, А.А. Масалов, М.К. Мырзахмет [и др.] – Астана: ТОО Мастер По, 2015. – 115 с.
  18. Sol-gel technologies for glass producers and users / ed. by M.A. Aegerter, M. Mennig. – New York: Springer Science+Business Media, 2004. – 493 p.

19. Corriu R. Molecular chemistry of sol-gel derived nanomaterials / R. Corriu, N.T. Anh. – Chichester: John Wiley & Sons, 2009. – 187 p.
20. Guglielmi M. Sol-gel nanocomposites / M. Guglielmi, G. Kickelbick, A. Martucci. – New York: Springer Science+Business Media, 2014. – 227 p.
21. Thomas J.K. Various aspects of the constraints imposed on the photochemistry of systems in porous silica / J.K. Thomas, E.H. Ellison // *Adv. Coll. Interf. Science.* – 2001. – Vol. 89-90. – P. 195–238.
22. Reisfeld R. Fluorescent dyes in sol-gel glasses / R. Reisfeld // *J. Fluoresc.* – 2002. – Vol. 12. – P. 317–325.
23. Avoir D. The nature of silica glass cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G / D. Avoir, D. Levy, R. Reisfeld // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88. – P. 5956–5959.
24. Avoir D. Organic fluorescent dyes trapped in silica and silica-titania thin films by the sol-gel method. Photophysical, film and cage properties / D. Avoir, V. R. Kaufman, R. Reisfeld // *J. Non-cryst. Solids.* – 1985. – Vol. 74. – P. 395–406.
25. Chemistry, spectroscopy and applications of sol-gel glasses / ed. by R. Reisfeld, C.K. Jorgensen. – Berlin: Springer-Verlag, 1992. – 265 p.
26. Optical and electronic phenomena in sol-gel glasses and modern application / ed. by C.K. Jorgensen, R. Reisfeld. – Berlin: Springer-Verlag, 1996. – 251 p.
27. Photostability of dye molecules trapped in solid matrices / A. Dubois, M. Canva, A. Brun [et al.] // *Appl. Optics.* – 1996. – Vol. 35. – P. 3193–3199.
28. Efficiency and photostability of dye-doped solid-state lasers in different hosts / E. Yariv, S. Schultheiss, Ts. Saraidarov, R. Reisfeld // *Opt. Mat.* – 2001. – Vol. 16. – P. 29–38.
29. Photostability enhancement of pyrromethene 567 and perylene orange in oxygen-free liquid and solid dye lasers / M.D. Rahn, T.A. King, A.A. Gorman, I. Hamblett // *Appl. Optics.* – 1997. – Vol. 36, № 24. – P. 5862–5871.
30. Reisfeld R. New developments in solid state lasers / R. Reisfeld, E. Yariv, H. Minti // *Opt. Materials.* – 1997. – Vol. 8. – P. 31-36.

31. Dye-doped sol-gel derived silica laser tunable from 352 nm to 387 nm / C. Ye, K.S. Lam, S.K. Lam, D. Lo // *Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 65. – P. 109–111.
32. Composite materials based on nanoporous SiO<sub>2</sub> matrices and squarylium dye / O.N. Bezkravnaya, I.M. Pritula, A.G. Plakysi [et al.] // *J. Non-Cryst.* – 2014. – Vol. 389. – P. 11–16.
33. Perylene- and pyrromethene-doped xerogel for a pulsed laser / M. Canva, P. Georges, J-F. Perelgritz [et al.] // *Appl. Optics.* – 1995. – Vol. 34, № 3. – P. 428–431.
34. Toward millions of laser pulses with pyrromethene- and perylene-doped xerogels / M. Faloss, M. Canva, P. Georges [et al.] // *Appl. Optics.* – 1997. – Vol. 36, № 27. – P. 6760–6763.
35. Anta J.A. ZnO-based dye-sensitized solar cells / J.A. Anta, E. Guillen, R. Tena-Zaera // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – P. 11413–11425.
36. Luminescent and scintillation properties of composites based on sol-gel SiO<sub>2</sub> matrices and organic scintillators / O. G. Vyagin, I. I. Bepalova, A. A. Masalov [et al.] // *Tech. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 40, № 11. – P. 953–956.
37. Development of nanocomposite alpha-detectors based on silica matrices and organic scintillators / V.V. Seminko, A.A. Masalov, O.G. Viagin [et al.] // *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security* / ed. by P. Petkov, D. Tsiulyanu, W. Kulisch, C. Popov. – Dordrecht: Springer Science+Business Media, 2015. – P. 415–419.
38. Качковский А.Д. Строение и цвет полиметиновых красителей / А.Д. Качковский. – Киев: Наукова думка, 1988. – 426 с.
39. Кузьмин В.А. Фотохимия полиметиновых красителей / В.А. Кузьмин // *Усп. науч. фотогр.* – 1984. – Т. 22. – С. 90–102.
40. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей / А.А. Ищенко. – Киев: Наукова думка, 1994. – 426 с.



41. Ishchenko A.A. The length of the polymethine chain and the spectral-luminescent properties of symmetrical cyanine dyes / A.A. Ishchenko // *Russ. Chem. Bull.* – 1994. – Vol. 43. – P. 1161–1174.
42. Hammer F.M. The cyanine dyes and related compounds / F.M. Hammer. – London: Interscience Publisher, 1964. – 780 p.
43. Cyanines during the 1990s: Review / A. Mishra, R. Behera, P.K. Behera [et al.] // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100. – P. 1973–2011.
44. Шапиро Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей / Б.И. Шапиро // *Усп. химии.* – 2006. – Т. 2, № 75. – С. 484–508.
45. Миз К.С.Е. Теория фотографического процесса / К.С.Е. Миз, Т.Х. Джеймс. – Ленинград: Химия, 1973. – 326 с.
46. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса / Т.Х. Джеймс. – Ленинград: Химия, 1980. – 265 с.
47. Daehne S. Color and constitution: one hundred years of research / S. Daehne // *Science.* – 1978. – Vol. 199. – P. 1163–1172.
48. Daehne S. Spectral sensitization and electronic structure of organic dyes / S. Daehne // *Photogr. Sci. Eng.* – 1979. – Vol. 23. – P. 219–239.
49. Daehne S. Structural principles of unsaturated organic compounds (with special reference to X-ray structure analyses of coloured substances / S. Daehne, S. Kulpe // *Abh. Akad. Wiss. DDR. Abt. Math.Naturw. Techn.* – 1977. – Vol. 8. – P. 1–128
50. Колесников А.М. Конформация полиметиновых красителей / А.М. Колесников, Ф.А. Михайленко // *Усп. химии.* – 1987. – Т. 56, № 3. – С. 466–488.
51. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. 3<sup>rd</sup> ed. / J.R. Lakowicz. – Singapore: Springer Science+Business Media, 2006. – 954 p.
52. Parson W.W. Modern optical spectroscopy. 2<sup>nd</sup> ed. / W.W. Parson. – Berlin: Springer-Verlag, 2015. – 572 p.
53. Valeur B. Molecular fluorescence. Principles and applications / B. Valeur – Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2002. – 381 p.

54. Demchenko A.P. Introduction to fluorescence sensing / A.P. Demchenko – New York: Springer Science+Business Media, 2009. – 586 p.
55. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов. – Ленинград: Наука, 1977. – 311 с.
56. Агранович В.М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В.М Агранович, М.Д. Галанин. – Москва: Наука, 1978. – 384 с.
57. Левшин Л.В. Люминесценция и ее применения: Молекулярная люминесценция / Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. – Москва: Изд-во МГУ, 1989. – 272 с.
58. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии / О.В. Свердлова. – Ленинград: Химия, 1985. – 248 с.
59. Optical properties of dye molecules adsorbed on fractal structures / D.I. Santos, M.A. Aegerter, C.H. Brito Cruz [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. – 1986. – Vol. 82. – P. 165–170.
60. Electronic excitation energy transfer between different types of dye molecules in a porous glass matrix / T. V. Antropova, Yu. A. Gordeeva, B. D. Ryzhikov, A. M. Saletskii // J. Appl. Spectrosc. – 2005. – Vol. 72, № 4. – P. 478–482.
61. Determination of local dye concentration in hybrid porous silica thin films / A. Synak, P. Bojarski, B. Grobelna [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2013. – Vol. 117, № 21. – P. 11385–11392.
62. Local dye concentration and spectroscopic properties of monomer-aggregate systems in hybrid porous nanolayers / A. Synak, B. Grobelna, L. Kułak [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119, № 25. – P. 14419–14426.
63. Photonic antenna system for light harvesting, transport and trapping / G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas [et al.] // J. Mater. Chem. – 2002. – Vol. 12. – P. 1–13.
64. Calzaferri G. Dye-modified nanochannel materials for photoelectronic and optical devices / G. Calzaferri, H. Li, D. Brühwiler // Chem. Eur. J. – 2008. – Vol. 14. – P. 7442–7449.

65. Wang L. Multicolor FRET silica nanoparticles by single wavelength excitation / L. Wang, W. Tan // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6, № 1. – P. 84–88.
66. West W. The dimeric state of cyanine dyes / W. West, S. Pearce // *J. Phys. Chem.* – 1965. – Vol. 69. – P. 1894–1903.
67. Behera G.B. Cyanine dyes: Self aggregation and behaviour in surfactants. A review / G.B. Behera, P.K. Behera, B.K. Mishra // *J. Surf. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 23, № 1–2. – P. 1–31.
68. Möbius D. Scheibe aggregates / D. Möbius // *Adv. Matter.* – 1995. – Vol. 7, № 5. – P. 437–444.
69. Würthner F. J-aggregates: From serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials / F. Würthner, T.E. Kaiser, Ch. R. Saha-Muller // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – P. 3376–3410.
70. McRae E.G. Enhancement of phosphorescence ability upon aggregation of dye molecules / E.G. McRae, M. Kasha // *J. Chem. Phys.* – 1958. – Vol. 28. – P. 721–722.
71. Kasha M. Molecular excitons in small aggregates / M.Kasha // *Spectroscopy of the excited state* / ed. by B. Di Bartolo, D. Pacheco, V. Goldberg. – NY: Premium Press. – 1976. – P. 337–363.
72. Kasha M. The exciton model in molecular spectroscopy / M. Kasha, H.R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi // *Pure Appl. Chem.* – 1965. – Vol. 11. – P. 371–392.
73. Effects of orthovanadate-based nanoparticles of various sizes on the aggregation behavior of polymethine dyes in aqueous solutions / G. Grygorova, V. Klochkov, S. Yefimova, Yu. Malyukin // *Chem. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 621. – P. 46–51.
74. Fluorescent H-aggregates of merocyanine dyes / U. Rösch, Sh. Yao, R. Wortmann, F. Würthner // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 7026–7030.
75. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов / А.С. Давыдов. – Москва: Наука, 1968. – 296 с.
76. J-aggregates. Vol. 1 / ed. by T. Kobayashi. – Singapore: World Scientific Publishing Co., 1996. – 596 p.

77. J-aggregates. Vol. 2 / ed. by T. Kobayashi. – Singapore: World Scientific Publishing Co., 2012. – 528 p.
78. Knoester J. Frenkel and charge-transfer excitons in organic solids / J. Knoester, V.M. Agranovich // *Electronic excitations in organic based nanostructures. Thin films and nanostructures* / ed. by V.M. Agranovich, G.F. Bassani. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 1–96.
79. Förster T. Ein konzentrationsumschlag d. fluoreszenz des pyrens / T. Förster, K. Z. Kasper // *Elektrochemie*. – 1955. – Vol. 59. – P. 976–980.
80. Birks J.B. Excimers / J.B. Birks // *Rep. Prog. Phys.* – 1975. – Vol. 38. – P. 903–974.
81. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин. – Ленинград: Наука, 1967. – 616 с.
82. Photophysics of fluorescently labeled oligomers and polymers / J.S.S. de Melo, T. Costa, C.S. de Castro, A.L. Macanita // *Photochemistry*. Vol. 41 / ed. by A. Albini, E. Fasani. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013 – P. 59–126.
83. Gordeeva Yu. A. Effect of pore sizes in silicate glass on the degree of association of dye molecules / Yu. A. Gordeeva, A. M. Saletskii // *J. Appl. Spectrosc.* – 2006. – Vol. 73, № 6. – P. 924–927.
84. Influence of pore size on the intensity of the monomer and excimer-like fluorescence of pyrene adsorbed onto porous glasses / T. Fujii, A. Ishii, N. Takusagawa [et al.] // *J. Photochem. Photobiol.* – 1995. – Vol. 86. – P. 219–224.
85. On the dynamic origin of the pyrene excimer emission on silica surfaces with varying pore size distribution / E. Wellner, M. Ottolenghi, D. Avnir, D. Huppert // *Langmuir*. – 1986. – Vol. 2. – P. 616–619.
86. Drake J.M. The nature of porous silica as probed by pyrene dynamics / J.M. Drake, J. Klafter // *J. Luminesc.* – 1984. – Vol. 31–32. – P. 642–644.
87. Thomas A. Influence of spatial restrictions on equilibrium reactions: a case study about the excimer formation of pyrene / A. Thomas, S. Polarz, M. Antonietti // *J. Phys. Chem.* – 2003. – Vol. 107. – P. 5081–5087.

88. Fujii T. Photophysics on solid surfaces ground state configuration of dimeric pyrene in the adsorbed state on a silica gel surface and geometrical relaxation for excimer formation / T. Fujii, E. Shimizu // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – Vol. 137. – P. 448–452.
89. Matsui K. Excimer fluorescence of pyrene in sol-gel silica / K. Matsui, N. Usuki // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1990. – Vol. 63. – P. 3516–3520.
90. Zachariasse K.A. Excimer formation with pyrenes on silica surfaces / K.A. Zachariasse // *Photochemistry on Solid Surfaces* / ed. by M. Anpo, T. Matsuura. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989. – P. 48–78.
91. Dabestani R. Pore size effect on the dynamics of excimer formation for chemically attached pyrene on various silica surfaces / R. Dabestani, M. Kidder, A.C. Buchanan III // *J. Phys. Chem.* – 2008. – Vol. 112. – P. 11468–11475.
92. Spectroscopy and photochemistry of fluorene at a silica gel/air interface / J.T. Barbas, M.E. Sigman, R. Arce, R. Dabestani J. // *Photochem. Photobiol.* – 1997. – Vol. 109. – P. 229–236.
93. Photochemistry of acenaphthene at a silica gel/air interface / C. Reyes, M.E. Sigman, R. Arce [et al.] // *J. Photochem. Photobiol.* – 1998. – Vol. 112. – P. 277–283.
94. Solid-state fluorescence study of naphthalene adsorption on porous material / Yu. Tozuka, E. Tashiro, E. Yonemochi [et al.] // *J. Coll. Interf. Sci.* – 2002. – Vol. 248. – P. 239–243.
95. Lumina Fluorescence Spectrometer. Installation Guide. – Thermo Fisher Scientific Inc., 2010. – 60 p.
96. USB4000 fiber optic spectrometer. Installation and operation manual. – Ocean Optics Inc., 2008. – 34 p.
97. FluoTime 200. Fluorescence lifetime spectrometer. User's manual, version 3.3. – PicoQuant GmbH, 2010. – 35 p.
98. Микроскоп для клинической лабораторной диагностики МИКМЕД-2. Руководство по эксплуатации Ю-33.22.926-03 РЭ. – ОАО «ЛОМО», 2008. – 45 с.

99. Gregg S.J. Adsorption, surface area and porosity. Second edition / S.J. Gregg, K.S.W. Sing. – London: Academic Press, 1982 – 303 p.
100. Condon J.B. Surface Area and porosity determinations by physisorption. Measurements and theory / J.B. Condon. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 274 p.
101. Synthesis of SiO<sub>2</sub> matrices doped with some inorganic compounds / T.A. Blank, I.I. Ganina, Yu.V. Malyukin, L.P. Eksperiandova // *Funct. Materials.* – 2009. – Vol. 16. – P. 517–519.
102. Ганина И.И. Получение и модификация люминесцентных свойств активированных оксидных нанокристаллов: дисс. ... кандидата техн. наук: 05.02.01 / Ганина Ирина Игоревна. – Харьков, 2010. – 141 с.
103. Development of nanocomposite alpha-detectors based on silica matrices and organic scintillators / V.V. Seminko, A.A. Masalov, O.G. Viagin [et al.] // *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security* / P. Petkov, D. Tsiulyanu, W. Kulisch, C. Popov (Eds.). – Dordrecht: Springer Science+Business Media, 2015. – P. 415–419.
104. The molecular probes handbook. A guide to fluorescent probes and labeling technologies. 11th Edition / I. Johnson, M.T.Z. Spence (Eds.). – Life Technologies Corporation, 2010. – 965 p.
105. Курільченко І.Ю. Флуоресцентне мічення нанорозмірних контейнерів для візуалізації їх взаємодії з біологічними об'єктами: дис. ... кандидата біол. наук: 03.00.20 / Курільченко Ірина Юріївна. – Київ, 2015. – 141 с.
106. Efimova S.L. Charge separation in molecular systems with strong donor and acceptor substitutes / S.L. Efimova, Yu.V. Malyukin // *Funct. Mat.* – 1998. – Vol. 5. – P. 349–352.
107. Єфімова С.Л. Оптична спектроскопія внутрішньо- та міжмолекулярної взаємодії в піразолінових та поліметинових люмінофорах: дис. ... кандидата фіз.-мат. наук: 01.04.05 / Єфімова Світлана Леонідівна – Харків, 2002. – 123 с.
108. Lam K.S. Single longitudinal mode lasing of coumarin-doped sol-gel silica laser / K.S. Lam, X.-L. Zhu, D. Lo // *Appl. Phys. B.* – 1999. – Vol. 68. – P. 1151–1153.

109. Excitation energy transfer in porous silicon/laser dye composites / V. Pranculis, I. Šimkiene, M. Treideris, V. Gulbinas // *Phys. Status Solidi A*. – 2013. – Vol. 210. – P. 2617–2621.
110. Porous silicon: From formation to applications: optoelectronics, microelectronics, and energy technology applications, Volume three / G. Korotcenkov (Ed.). – Boca Raton: CRC Press, 2015. – 415 p.
111. Ischenko A.A. Nanosilicon: Properties, synthesis, applications, methods of analysis and control / A.A. Ischenko, G.V. Fetisov, L.A. Aslanov. – Boca Raton: CRC Press, 2015. – 755 p.
112. Nano-scale control of energy transfer in the system “donor-acceptor” / S.L. Efimova, Yu.V. Malyukin, A.V. Sorokin [et al.] // *J. Lumin.* – 2005. – Vol. 112. – P. 439–443.
113. Безызлучательный перенос энергии в композициях карбоцианиновых красителей в мицеллах поверхностно-активных веществ / Ефимова С.Л., Сорокин А.В., Лебеденко А.Н. [и др.] // *ЖПС*. – 2006. – т. 73, № 2. – С. 152–157.
114. Влияние гидрофобности на взаимодействие органических молекул в “наноконтейнере” мицеллы поверхностно-активного вещества / С.Л. Ефимова, Г.Я. Гуральчук, Сорокин А.В. [и др.] // *ЖПС*. – 2008. – т. 75, № 5. – С. 646–652.
115. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии: Пер. с англ. / К. Райхардт. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
116. Analysis and design of analog integrated circuits. Fifth edition / P.R. Gray, P.J. Hurst, S.H. Lewis, R.G. Meyer. – New York: Wiley, 2009. – 897 p.
117. Influence of dye hydrophobicity on the efficiency of fluorescence resonance energy transfer between dyes in surfactant micelles / S.L. Yefimova, A.S. Lebed, G.Ya. Guralchuk [et al.] // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – v. 535. – P. 204–211.
118. Спектроскопия взаимодействий молекул красителей в нанобъеме мицелл и липосом / С.Л. Ефимова, Т.Н. Ткачева, И.Ю. Курильченко [и др.] // *ЖПС*. – 2012. – т. 79, № 6. – С. 913–920.

119. Nano-scale liposomal container with a «signal system» for substances delivering in living cells / S.L. Yefimova, A.S. Lebed, G.Ya. Guralchuk [et al.] // *Biopolymers and Cell*. – 2011. – Vol. 27, № 1. – P. 47–52.
120. Demchenko A. Nanoparticles and nanocomposites for fluorescence sensing and imaging / A. Demchenko // *Methods Appl. Fluoresc.* – 2013. – Vol. 1. – P. 022001.
121. Electronic energy transfer on fractals / U. Even, K. Rademann, J. Jortner [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – Vol. 52. – P. 2164–2167.
122. Singh D.R. Comparison between whole distribution- and average-based approaches to the determination of fluorescence resonance energy transfer efficiency in ensembles of proteins in living cells / D.R. Singh, V. Raicu // *Biophysical Journal*. – 2010. – Vol. 98. – P. 2127–2135.
123. Electronic excitation energy transfer between different types of dye molecules in a porous glass matrix / T.V. Antropova, Ju.A. Gordeeva, B.D. Rizhikov, A.M. Saletsky // *J. Appl. Spectr.* – 2005. – Vol. 72. – P. 478–482.
124. Dutta A.K. Excitation energy transfer between erythrosin B and malachite green adsorbed on a microheterogeneous polymer latex / A.K. Dutta // *Solid State Commun.* – 1995. – Vol. 95. – P. 159–165.
125. Klafler J. Energy transfer in fractal structures / J. Klafler, A. Blumen, G. Zumeofen // *J. Lumin.* – 1984. – Vol. 31-32. – P. 627–633.
126. Electronic energy transfer between dye molecules in polymer systems / A.Z. Baran, A.A. Ivantsov, V. Saletsky, F.V. Tkachev // *J. Lumin.* – 1998. – Vol. 76-77. – P. 420–423.
127. Farinha J.P.S. Resonance energy transfer in polymer nanodomains / J.P.S. Farinha, J.M.G. Martinho // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112. – P. 10591–10601.
128. Levitz P. Critical evaluation of the application of direct energy transfer in probing the morphology of porous solids / P. Levitz, J.M. Drake, J. Klafter // *J. Chem. Phys.* – 1988. – Vol. 89. – P. 5224–5236.
129. Yang C.L. "Fractal-like", but nonfractal, behavior of one-step dipolar energy transfer on regular lattices with excluded volume / C.L. Yang, P. Evesque, M.A. El-Sayed // *J. Phys. Chem.* – 1985. – Vol. 89. – P. 3442–3444.



130. Klafter J. Fractal behavior in trapping and reaction / J. Klafter, A. Blumen // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 80. – P. 875–877.
131. Berberan-Santos M.N. Picosecond electronic energy-transfer studies in sodium dodecyl sulfate micelles / M.N. Berberan-Santos, M.J.E. Prieto, A.G. Szabo // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – Vol. 88. – P. 255–261.
132. Klafter J. Direct energy transfer in restricted geometries / J. Klafter, A. Blumen // *J. Lumin.* – 1985. – Vol. 34. – P. 77–82.
133. Berberan-Santos M.N. Luminescence quenching in fractal media accelerated by migration M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, J.M.G. Martinho // *Optics and Spectroscopy.* – 1996. – Vol. 81. – P. 217–221.
134. Бурштейн А.И. Концентрационное тушение некогерентных возбуждений в растворах / А.И. Бурштейн // *Успехи физических наук.* – 1984. – т. 143, № 4. – С. 553–600.
135. Бодунов Е.Н. Приближенные методы в теории безызлучательного переноса энергии локализованных возбуждений в неупорядоченных средах / Е.Н. Бодунов // *Оптика и спектроскопия.* – 1993. – т. 74, № 3. – С. 518–551.
136. De Rossi U. Photophysical properties of cyanine dyes in sol-gel / U. De Rossi, S. Daehne, R. Reisfeld // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 251. – P. 259–267.
137. Активные среды на основе  $\text{SiO}_2$  с инкорпорированными молекулами родаминов и пирентетрасульфоновой кислоты / О.Н. Безкровная, И.М. Притула, В.М. Пузиков [и др.] // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2010. – т. 8, № 4. – С. 927–940.
138. Suzuki S. Photophysics of acridone. N-methylacridone, acridine, and pyrene adsorbed on silica gel / S. Suzuki, T. Fujii // *Photochemistry on Solid Surfaces* / M. Anpo, T. Matsuura (Eds.). – Amsterdam: Elsevier, 1989. – P. 79–92.
139. Surface photochemistry: the effect of surface modification on the photophysics of naphthalene and pyrene adsorbed on silica gel / R.K. Bauer, P. de Mayo, L.V. Natarajan, W.R. Ware // *Can. J. Chem.* – 1984. – Vol. 62. – P. 1279–1286.
140. Adsorption and excimer formation of 4-(1-pyrenyl)-butyltrimethylammonium bromide on non-porous silica nanoparticles in aqueous dispersions / K. Nakashima,

- S. Yasuda, A. Nishihara, Yu. Yamashita // *Colloids and Surfaces A*. – 1998. – Vol. 139. – P. 251–257.
141. *Excitons* / E.I. Rashba, M.D. Sturge (Eds.). – Amsterdam: North-Holland, 1982. – 496 p.
142. Агранович В.М. Теория экситонов / В.М. Агранович. – Москва: Наука, 1968. – 382 с.
143. Singh J. Excitation energy transfer processes in condensed matter. Theory and applications / J. Singh. – New York: Springer Science+Business Media, 1994. – 268 p.
144. Toyozawa Yu. Optical processes in solids / Yu. Toyozawa. – New York: Cambridge University Press, 2003. – 422 p.
145. Song K.S. Self-trapped excitons. Second edition / K.S. Song, R.T. Williams. – Berlin: Springer-Verlag, 1996. – 413 p.
146. Malyukin Yu.V. Features of exciton dynamics in molecular nanoclusters (j-aggregates): Exciton self-trapping (review article) / Yu.V. Malyukin, A.V. Sorokin, V.P. Semynozhenko // *Low Temp. Phys.* – 2016. – Vol. 42, № 6. – P. 429–440.
147. Reversible Transition between Excimer and J-Aggregate of Indocarbocyanine Dye in Langmuir–Blodgett (LB) Films / P. Debnath, S. Chakraborty, S. Deb [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – Vol. 119. – P. 9429–9441.
148. Ulman A. An introduction to ultrathin organic films. From Langmuir-Blodgett to self-assembly / A. Ulman. – San Diego: Academic Press, 1991. – 443 p.
149. Малукин Ю.В. Проявление автолокализации экситонных возбуждений в J-агрегатах / Ю. В. Малукин, В. П. Семиноженко, О. Г. Товмаченко // *ЖЭТФ*. – 1995. – Т. 107, № 3. – С. 812–824.
150. Distinctive features of exciton self-trapping in quasi-one-dimensional molecular chains (J-aggregates) / G. S. Katrich, K. Kemnitz, Yu. V. Malyukin [et al.] // *J. of Luminescence*. – 2000. – Vol. 90. – P. 55–71.
151. Malyukin Yu. Coexistence of free and self-trapped excitons in disordered J-aggregates / Yu. Malyukin // *Phys. Stat. Sol. (c)*. – 2006. – Vol. 3, № 10. – P. 3386–3393.

152. Anomalous surfactant-induced enhancement of luminescence quantum yield of cyanine dye J-aggregates / G.Ya. Guralchuk, I.K. Katrunov, R.S. Grynyov [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112, № 38. – P. 14762–14768.
153. Malyukin Yu.V. Spectroscopy of intermolecular interaction in the system: Dye–sodium dodecylsulphate micelles / Yu.V. Malyukin, S.L. Efimova, K. Kemnitz // *J. Lumin.* – 2001. – Vol. 94–95. – P. 239–242.
154. Fluorescent H-aggregates of merocyanine dyes / U. Rösch, Sh. Yao, R. Wortmann, F. Würthner // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 7026–7030