Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова

УДК 535.37; 535.016; 538.935; 539.2 На правах рукописи

**ТЕМИРБАЕВА ДИЛАРА АБАЕВНА**

**Плазмон-усиленные фотопроцессы в молекулярных системах**

8D05302 – Физика

Диссертация на соискание степени

доктора философии (PhD)

Научные консультанты

доктор физико-математических наук,

профессор

Н.Х. Ибраев

доктор физико-математических наук,

профессор

М.Г. Кучеренко

Республика Казахстан

Караганда, 2023

**СОДЕРЖАНИЕ**

|  |  |
| --- | --- |
| **ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**……........……....………………....….. | 4 |
| **ВВЕДЕНИЕ**…………………………...……............….….………...................... | 6 |
| **1 ОСОБЕННОСТИ фотопроцессов в молекулярных системах в ближнем поле металлических наночастиц**………………………………………………………………… | 11 |
| 1.1 Фотоника молекул органических красителей …………….......................... | 11 |
| 1.2 Локализованные поверхностные плазмоны в металлических наночастицах ……………………………………………………………………. | 13 |
| 1.3 Влияние плазмонного эффекта на абсорбционные и люминесцентные свойства органических флуорофоров……………………………………..…… | 16 |
| 1.4 Перенос электронной энергии в молекулярных средах…………………... | 21 |
| 1.4.1 Ферстеровский перенос энергии в присутствии наночастиц металлов... | 23 |
| 1.4.2 Влияние локализованного плазмонного резонанса наночастиц металлов на спин-запрещенные процессы передачи энергии …………..…… | 24 |
| **2 ОБЪЕКТЫ И экспериментаЛЬНЫЕ МЕТОДЫ иССЛЕДОВАНИЙ**.............................................................................................. | 27 |
| 2.1 Объекты исследования.................................................................................... | 27 |
| 2.2 Получение органических наноструктур методом Ленгмюра-Блоджетт… | 29 |
| 2.3 Методы и приборы для исследования абсорбционных и люминесцентных свойств материалов ………………………………............... | 31 |
| 2.4 Методика получения наночастиц и островковых пленок металлов……... | 34 |
| **3 ПЛАЗМОН-УСИЛЕННЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ В МОЛЕКУЛАХ КРАСИТЕЛЕЙ**…………………………………………………………………. | 37 |
| 3.1 Дистанционная зависимость плазмон–усиленной флуоресценции и длительной люминесценции молекулярных планарных наноструктур……... | 38 |
| 3.2 Математическая модель усиления и тушения люминесценции в присутствии плазмонных НЧ……………………………………………..……. | 48 |
| 3.3 Влияние НЧ Ag и Au на люминесцентные свойства ксантенового красителя в пленках Ленгмюра–Блоджетт…………………………………..… | 51 |
| **4 Влияние ЛОКАЛИЗОВАННОГО ПЛАЗМОННОГО ЭФФЕКТА НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРАХ**……….… | 53 |
| 4.1 Фёрстеровский перенос энергии в жидких растворах в присутствии наночастиц серебра................................................................................................ | 53 |
| 4.1.1 Влияние плазмонных наночастиц Ag и Au на FRET в донорно-акцепторной паре................................................................................................... | 53 |
| 4.1.2 Влияние плазмонного эффекта НЧ серебра на FRET в различных донорно-акцепторных парах................................................................................. | 56 |
| 4.2 Плазмон-ускоренный безызлучательный перенос энергии в гибридных наноструктурах....................................................................................................... | 59 |
| 4.2.1 Плазмонный эффект в донорно–акцепторных парах красителей с различной эффективностью FRET....................................................................... | 59 |
| 4.2.2 Математическая модель влияния локализованного плазмонного резонанса на индуктивно–резонансный перенос энергии................................. | 67 |
| **5 Влияние ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ НА СПИН–ЗАПРЕЩЕННЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ** ..................................................... | 74 |
| 5.1 Плазмонный эффект на одновременном синглет–синглетном и триплет–синглетном переносе энергии………................................................................... | 74 |
| 5.2 Влияние плазмонного эффекта на триплет–синглетный перенос энергии в пленках Ленгмюра–Блоджетт............................................................................ | 84 |
| **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**…………………............……………..………..……………… | 89 |
| **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**….……......................... | 92 |

**ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**

|  |  |
| --- | --- |
| НЧ | * наночастицы |
| FRET | * фёрстеровский резонансный перенос энергии |
| ЛПР | * локализованный плазмонный резонанс |
| *S–S* | * синглет-синглетный |
| *T–S* | * триплет-синглетный |
| Tn | * возбужденное триплетное состояние с номером *n* |
| S0, Sn | * основное и *n-*возбужденное синглетные состояния |
| OLED | * органические светоизлучающие диоды |
| Ag | * серебро |
| Au | * золото |
| *Фfl* | * квантовый выход флуоресценции |
| и | * скорость излучения в отсутствие и в присутствии металла |
| *knr* | * скорость безызлучательных процессов |
| SERS | * поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние |
| ППР | * поверхностный плазмонный резонанс |
| *τfl, τDF* или *τph* | * время жизни флуоресценции, замедленной флуоресценции или фосфоресценции |
| D | * донор энергии |
| A | * акцептор энергии |
| *ЕET*, | * эффективность переноса энергии в отсутствие и в присутствии плазмонных НЧ |
| *RF* | * радиус Фёрстера |
| *J* | * интеграл перекрытия |
| *kET,* | * скорость переноса энергии в отсутствие и в присутствии плазмонных НЧ |
| ОПС | * островковые пленки серебра |
| СОВ | * спин-орбитальное взаимодействие |
| ЗФ | * замедленная флуоресценция |
| DSSC | * сенсибилизированные красителем солнечные ячейки |
| Р6Ж | * родамин 6Ж |
| БР | * бенгальский розовый |
| О1 | * оксазин 1 |
| НК | * нильский красный |
| НС | * нильский синий |
| ПК | * полиметиновые красители |
| ИК | * инфракрасное излучение |
| ПДОАМ | * poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) |
| ЛБ | * Ленгмюра-Блоджетт |
| ПАВ | * поверхностно-активное вещество |
| УФ | * ультрафиолет |
| TCSPC | * time-correlated single photon-counting system |
| *C* | * концентрация |
| *R* | * радиус частиц |
| СЭМ | * сканирующий электронный микроскоп |
| ОПЗ | * островковые пленки золота |
| ТТА | * триплет-триплетная аннигиляция |
| ИКК | * интеркомбинационная конверсия |
| *h* | * расстояние от молекулы флуорофора до поверности НЧ |
|  | * векторный оператор дипольного момента молекулы красителя |
|  | * дипольная поляризуемость наночастицы |
|  | * диэлектрическая проницаемость растворителя |
|  | * скорость спонтанной эмиссии молекулы люминофора |
|  | * тензорная функция Грина |
|  | * единичный тензор |
| *U* | * теоретическая скорость безызлучательного переноса энергии |
|  | * резонансная частота лоренцева контура спектральной полосы люминесценции флуорофора |
| DA | * донорно-акцепторная пара |
| КН120 | * кумарин 120 |
|  | * скорость безызлучательного переноса энергии в присутствии плазмонной НЧ |
| *rDA* | * расстояния между молекулами донора (*D*) и акцептора (*A*) |
| *rD, rA* | * расстояния от центра НЧ до молекулы *D* или *А* |
|  | * Гауссовы контуры спектральных полос люминесценции донора и поглощения акцептора |
|  | * угол между направлением дипольных моментов переходов в соответствующих молекулах *D* и *А* и вектором, соединяющим центры тяжести молекул донора и акцептора |
| *U*(*ω, r*) | * скорость безызлучательного переноса энергии на частоте ** от красителя к плазмонной НЧ |
| ПВБ | * поливинилбутираль |

**ВВЕДЕНИЕ**

**Общая характеристика работы.** Исследовано влияние плазмонов на спин-разрешенные и запрещенные электронные переходы через синглетные и триплетные возбужденные электронные состояния сложных органических молекул. Изучена дистанционная зависимость плазмон-ускоренного распада возбужденных синглетных и триплетных состояний молекул красителей. Показано, что в ближнем поле наночастиц (НЧ) Ag происходит ускоренная дезактивация возбужденных синглетных и триплетных состояний молекул флуорофоров как по радиационному, так и по безызлучательному каналам. Установлено, что плазмонный эффект проявляется как в увеличении интенсивности, так и в сокращении длительности люминесценции гибридных органических систем с металлическими компонентами. Экспериментальные данные рассмотрены на основе предложенной математической модели процессов с участием триплетных состояний молекул.

Изучен плазмон-ускоренный фёрстеровский резонансный перенос энергии (FRET) в донорно-акцепторных парах с различной эффективностью передачи энергии в пленках Ленгмюра-Блоджетт. Показано, что скорость переноса энергии может быть увеличена в присутствии плазмонных НЧ Ag в несколько раз. При этом плазмонный эффект увеличения скорости переноса энергии больше для пары с более низкой эффективностью передачи энергии. Проведены расчеты с помощью математической модели, описывающей влияние локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) на синглет-синглетный (*S–S*) перенос энергии. Проведена оценка дистанционной зависимости скоростей переноса энергии в плазмонном поле и без него. Результаты расчетов, полученные с помощью модели, показывают хорошую корреляцию с экспериментальными данными.

Исследовано влияние плазмонного эффекта НЧ Ag на *S–S* и триплет-синглетный (*T–S*) перенос энергии в одной и той же донорно–акцепторной паре органических молекул. Установлено, что в плазмонном поле НЧ Ag регистрируется рост эффективности обоих типов передачи энергии. Плазмонный эффект практически одинаково влияет как на *S–S*, так и на *T–S* перенос энергии. Оценка скоростей передачи энергии с использованием модели диполь-дипольного взаимодействия показала хорошую корреляцию экспериментальных и расчетных данных для *S–S* переноса энергии.

**Актуальность темы.** Вблизи поверхности плазмонных НЧ металлов молекулы органических флуорофоров подвергаются действию отраженных электромагнитных полей. Благодаря сильному локальному электрическому полю плазмоны могут значительно влиять на скорости внутримолекулярных излучательных и безызлучательных переходов. Вследствие ЛПР свойства электронно-возбужденных состояний органических молекул изменяются в результате диполь-дипольного взаимодействия возбужденных молекул с плазмонами [1]. Данные эффекты полезны для многочисленных практических приложений, которые увеличивают квантовый выход излучения для энергоэффективных материалов, например: контролируемых оптических и лазерных сред, люминесцентных сенсоров, оптоэлектронных устройств [2] и др.

Эффективность плазмонов металлических НЧ на поглощение и люминесценцию в органических флуорофорах во многом определяется геометрическими и спектральными факторами НЧ и характеристиками окружающей среды. В зависимости от расстояния между НЧ и молекулами люминофоров, интенсивность флуоресценции либо увеличивается, либо уменьшается.

Вместе с тем, изучению влияния плазмонного эффекта на процессы длительного свечения органических люминофоров с участием их триплетных состояний посвящено значительно меньше работ. Долгоживущие триплетные состояния могут быть использованы в различных практических приложениях. В частности, такие молекулы-сенсибилизаторы являются ключевыми реагентами в процессах генерации синглетного кислорода 1O2 для фотодинамической терапии [3], также могут использоваться в фотовольтаических ячейках.

На процессе фёрстеровского переноса электронной энергии основаны многие важные фотофизические и фотохимические процессы, а также FRET может быть использован для эффективного переноса оптического возбуждения на коротких расстояниях. Например, явление межмолекулярного переноса энергии является основой FRET-микроскопии [4], а также применяется для изучения белков, для создания биосенсоров, солнечных фотоэлементов и др.

Известно, что при поглощении кванта света молекула люминофора переходит в возбужденное электронное состояние. При этом возможно образование как синглет-, так и триплет-возбужденной молекулы. Несмотря на большое время жизни, триплетные молекулы считаются «темновыми» и мало участвующими в процессе излучения из-за спинового запрета переходов между T1 и S0 состояниями [5]. Кроме того, долгоживущие триплетные состояния увеличивают вероятность рекомбинационных процессов носителей заряда. Совокупность этих двух факторов создает трудности при разработке органических светоизлучающих материалов и органической электроники. В связи с этим критическим вопросом является эффективное использование триплет-возбужденных молекул люминофоров. Для этого различными авторами предлагается использовать ап-конверсию [6], либо же *T–S* перенос энергии [7].

Триплет-синглетный перенос энергии может найти применение в увеличении квантовой эффективности внешней электролюминесценции органических светоизлучающих диодов (OLED) [8].

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

**Целью** диссертационной работы является исследование влияния плазмонного эффекта металлических НЧ на внутри- и межмолекулярные электронные процессы в конденсированных молекулярных системах.

З**адачи исследования**:

– исследование дистанционной зависимости влияния ЛПР НЧ Ag на радиационные переходы из синглетных и триплетных возбужденных состояний органических молекул;

– изучение влияния плазмонного эффекта на фёрстеровский резонансный перенос энергии в донорно-акцепторных парах с различной эффективностью передачи энергии;

– исследование дистанционной зависимости влияния плазмонного поля на фёрстеровский перенос энергии;

– проведение расчета скорости переноса энергии на основе математической модели влияния ЛПР на индуктивно-резонансный перенос энергии;

– сравнительное изучение эффективности процессов спин-разрешенного и спин-запрещенного межмолекулярного безызлучательного переноса энергии в условиях плазмонного резонанса;

– исследование влияния расстояния от донорно-акцепторной пары до плазмонных НЧ на скорость триплет-синглетного переноса энергии.

**Объектами исследования** являются ксантеновые и оксазиновые красители, катионные индополикарбоцианины, плазмонные НЧ Ag и Au, наноструктурированные пленки органических люминофоров, жирных кислот и полимерных материалов, полученные по технологии Ленгмюра-Блоджетт, полимерные пленки, допированные органическими красителями.

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

**Научная новизна** включает следующие основные результаты:

1. Показано, что оптимальное расстояние, на котором достигается максимальное усиление всех видов свечений, составляет 6–8 нм и приближенно совпадает с фёрстеровским радиусом безызлучательного индуктивно-резонансного процесса.

2. Изучено влияние НЧ серебра на ферстеровский перенос энергии в донорно-акцепторных парах с различной эффективностью передачи энергии. Показано, что плазмонные НЧ оказывают большее влияние на скорость передачи энергии в случае пары с низкой эффективностью переноса энергии.

3. Изучено влияние плазмонного эффекта в разрешенных и запрещенных по спину процессах переноса энергии в одной и той же донорно-акцепторной паре органических молекул. Установлено, что в плазмонном поле НЧ Ag регистрируется приблизительно одинаковый рост эффективности обоих типов переноса энергии.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. В плазмонном поле металлических НЧ максимальное усиление различных видов длительной люминесценции из триплетного состояния достигается на расстояниях 6-8 нм и совпадает с дистанционной зависимостью для флуоресценции, что обусловлено перемешиванием этих синглетных и триплетных состояний за счет спин-орбитальной связи.

2. Плазмонное усиление скорости фёрстеровского резонансного переноса энергии больше для донорно-акцепторной пары с исходной низкой эффективностью передачи энергии.

3. В плазмонном поле наночастиц серебра наблюдается приблизительно одинаковый рост эффективности как синглет-синглетного, так и триплет-синглетного переносов энергии в одной и той же донорно–акцепторной паре.

**Личный вклад диссертанта.** Автором выполнены работы по получению наноструктурированных пленок на основе сложных органических молекул, работы по получению металлических НЧ в растворах и островковых пленок серебра и золота. Выполнены все спектрально-люминесцентные и кинетические измерения. Проведена компьютерная обработка результатов экспериментальных измерений. Анализ полученных результатов и выводы работы в целом, а также математическое моделирование выполнены совместно с научными консультантами.

**Связь работы с научно-исследовательскими программами.** Диссертация выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ по ПЦФ «Наноплазмоника: синтез наноструктур, исследование свойств и современные применения» (2018-2020, РК №BR05236691) и ГФ «Плазмон–усиленные фотофизические процессы в конденсированных молекулярных средах» (2020-2022, РК №АР08856161), координируемых ГУ «Комитет науки Министерства науки и высшего образования».

**Аппробация работы и публикации.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: 11ая международная научная конференция «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и Эксперимент» (Караганда, 2019); VI Международная конференция, посвященная 150-летию открытия Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева – «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2019); «IX международной конференции по фотонике и информационной оптике» (Москва, 2019); І Международное книжное издание стран Содружества Независимых Государств «Лучший молодой ученый – 2020» (Нур-Султан, 2020); XII International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEPOM-12) (Kamianets-Podіlskyi, 2020); 5th International Symposium on Molecular Photonics dedicated to the memory of Academician A.N. Terenin (St. Petersburg, 2021); International symposium on emerging materials and devices (Nur-Sultan, 2021); Международная научно-практическая конференция «XIV Торайгыровские чтения» (Павлодар, 2022); Международная научная конференция «Химическая физика молекул и полифункциональных материалов» (Оренбург, 2022); XV Международная научная конференция «Физика твердого тела» (Астана, 2022).

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ: 4 статьи в журналах, входящих в базу Thomson Reuters и Scopus (1 статья в Journal of Luminescence – Q1, IF 3.28 (2019); 2 статьи в Journal of Luminescence – Q2, IF 4.171 (2022); Theoretical and Experimental Chemistry – Q4, IF 0.484); 1 статья, входящая в базу данных РИНЦ, 1 статья в журнале, рекомендованном Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНВО РК и 9 публикаций в материалах международных конференций.

**Практическая значимость работы:**

1. Комплексное теоретическое и экспериментальное исследование влияния плазмонных НЧ на синглет- и триплет-возбужденные молекулы органических красителей открывает возможность увеличения квантового выхода излучения, что важно при их использовании в различных практических приложениях, например: в медицине, биологии, электронике, сенсорике, фотовольтаике.

2. Экспериментальные данные по плазмон-усиленному фёрстеровскому резонансному переносу энергии могут быть использованы для увеличения фоточувствительности солнечных ячеек в видимой области спектра, при изучении фотобиологических процессов, связанных со сбором и доставкой световой энергии к реакционным центрам, а также для создания материалов с заданными свойствами, сенсоров, датчиков и преобразователей световой энергии.

3. Данные по влиянию НЧ металлов на триплет-синглетный перенос энергии могут быть использованы в оптоэлектронных и светоизлучающих устройствах для улучшения их характеристик.

**Структура и объем диссертации.** Структура диссертационной работы определена поставленными задачами и состоит из введения, 5 разделов, заключения, библиографии. Она изложена на 108 страницах машинописного текста, иллюстрируется 49 рисунками, 17 таблицами, содержит список цитируемой литературы из 257 наименований.

**1** **ОСОБЕННОСТИ фотопроцессов в молекулярных системах в ближнем поле металлических наночастиц**

**1.1 Фотоника молекул органических красителей**

Молекулы красителей имеют сложное строение и, как следствие, в молекулах красителей энергетические состояния имеют большое разнообразие. Энергия системы по квантовой теории основывается на ее внутренних свойствах. При поглощении света молекулой энергия поглощенного фотона *hν* идет на повышение энергии молекулы. Энергия поглощенного фотона оказывает прямое влияние на каком энергетическом уровне окажется молекула. Полная энергия *Е* молекулы может быть представлена как сумма отдельных её составляющих [5, с. 16]:

*Е* = *Еэл* + *Екол* + *Евр*+ *Еэл Екол* + *ЕэлЕвр* + *Екол Евр* (1.1)

где *Еэл* – электронная энергия молекулы;

*Екол* – колебательная энергия (периодическое изменение относительного расположения атомов в пространстве);

*Евр* – вращательная (периодическое изменение ориентации молекулы в пространстве);

*Еэл Екол* – электронно-колебательная энергия;

*ЕэлЕвр* – электронно-вращательная энергия;

*Екол Евр* – колебательно-вращательная энергия.

Различают два главных состояния электронных оболочек – синглетное, в котором все спины электронов антипараллельны, неспаренные электроны отсутствуют и триплетное состояния, где спины электронов параллельны, имеются неспаренные электроны. Основное состояние для большинства веществ – синглетное, за исключением кислорода, для которого основное состояние – триплетное.

На рисунке 1.1 показана схема различных внутримолекулярных процессов, вызываемых поглощением фотона [9]. Синглетное основное, первое и второе электронные состояния обозначены символами *S0*, *S1* и *S2*,соответственно. В левой части рисунка представлена совокупность синглетных состояний *Sn*, а в правой – совокупность триплетных состояний *Тn*. На каждом из этих электронных энергетических уровней флуорофоры могут существовать на нескольких колебательных энергетических уровнях. Переходы между состояниями изображены вертикальными линиями.

Рассмотрим основные процессы:

*Поглощение* – индуцированый процесс, при котором молекула (или атом) поглощает квант излучения и возбуждается от *S0* до *Sn*: *S0 + hνА → Sn*.

Излучательные процессы:

*Флуоресценция* – испускание фотона при переходе с первого (за немногими редкими исключениями) синглетного возбужденного уровня на основной. Это спонтанное излучение, при котором молекула (атом) в возбужденном состоянии спонтанно испускает квант излучения: *\*S1→S0 + hυфл*.

*Фосфоресценция* – излучательный переход между электронными состояниями различной спиновой мультиплетности: *\*T1 → S0 + hυфосф*.

*Термоактивированная замедленная флуоресценция* T1 ⟿ *S1 → S0 + hν*.

*Замедленная флуоресценция аннигиляционного типа*: *T1+T1 → [T…T]→ S1+S0 → 2S0 + hνАЗФ*.

Когда молекула флуорофора поглощает свет, происходит возбуждение электронов из нижних энергетических уровней на более высокие энергетические уровни. Это приводит к изменению электронной конфигурации молекулы, и происходят несколько процессов, показанных на рисунке 1.1 [10]. В зависимости от поглощенной энергии молекула флуорофора может перейти на высокие колебательные состояния *S1* или *S2*. За счет колебательной релаксации система безызлучательно из неравновесного переходит в равновесное состояние данного уровня. Также происходит внутренняя конверсия – безызлучательный переход, когда молекулы, за немногими редкими исключениями, из высокого возбужденного электронного состояния быстро релаксируют в электронной состояние с низшей энергии той же самой спиновой мультиплетности. Поскольку скорости данных переходов горазда выше скорости излучения, обычно они завершаются до радиационного перехода.

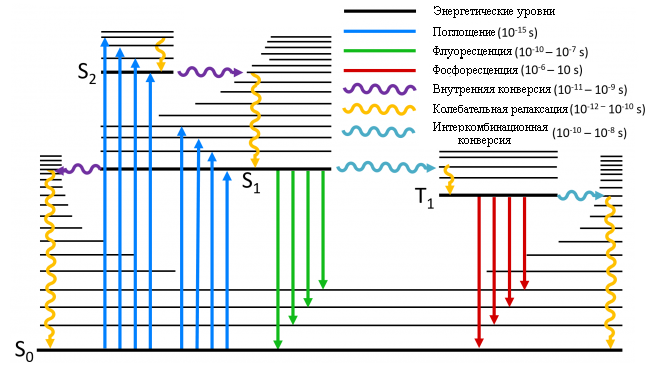


Рисунок 1.1 – Диаграмма Яблонского, показывающая возможные излучательные и безызлучательные переходы

Примечание – Составлено по источнику [9]

Молекулы в состоянии *S1* также могут сделать переход в первое триплетное состояние *T1*. [11]. Этот безызлучательный процесс называется интеркомбинационной конверсией. Излучение с уровня *T1* называется фосфоресценцией и обычно смещено в сторону более длинных волн по сравнению с флуоресценцией. Переходы между различными спиновыми мультиплетностями запрещены, в результате этого константы скорости триплетного излучения на несколько порядков меньше, чем для флуоресценции. Тяжелые атомы облегчают интеркомбинационные переходы и, таким образом, увеличивают квантовые выходы фосфоресценции. Молекулы, содержащие тяжелые атомы, такие как бром и йод, часто фосфоресцируют.

Время жизни – это среднее время, в течение которого флуорофор находится в возбужденном состоянии. Время затухания флуоресценции *τфл* является одной из важнейших характеристик флуоресцентной молекулы, поскольку оно определяет свойства динамических проявлений физических процессов.

Эффективность указанных процессов зависит от квантовых выходов интеркомбинационных переходов, величины энергии расщепления между триплетным (*T1*) и синглетным (*S1*) уровнями энергии [12]. Квантовый выход флуоресценции *Φfl* представляет собой долю возбужденных молекул, возвращающихся в основное состояние *S0* с излучением фотонов флуоресценции. По закону Стокса квантовый выход флуоресценции всегда меньше единицы [13].

**1.2 Локализованные поверхностные плазмоны в металлических наночастицах**

В последнее время заметно увеличилось число фундаментальных исследований поверхностного плазмонного резонанса (ППР), а также их использование в разработке структур и устройств. ППР представляет собой когерентные колебания электронов поверхностной проводимости, возбуждаемые электромагнитным излучением. Плазмоника – это изучение этих конкретных взаимодействий света и материи, которые позволили использовать широкий спектр приложений, включая плазмон-усиленную спектроскопию, контролирование света на наноуровне, биологическое и химическое зондирование и получение оптических изображений с высоким разрешением ниже дифракционного предела [14].

Однако с недавними достижениями, которые позволяют контролируемое изготовление и управление металлическими структурами в наномасштабе, исследователи продемонстрировали новые приложения, использующие преимущества локализованного поверхностного плазмонного резонанса. В случае ППР плазмоны распространяются вдоль границы раздела металл-диэлектрик на расстояния порядка десятков и сотен микрон [15, 16]. А при ЛПР свет взаимодействует с частицами, намного меньшими, чем длина волны падающего света (рисунок 1.2). Это приводит к плазмону, который локально колеблется вокруг НЧ с частотой, известной как ЛПР. Также как и ППР, ЛПР чувствителен к изменениям в окружающей диэлектрической среде [16, p. 268; 17].

D:\UserData\Desktop\Рисунок1,1.tif

Рисунок 1.2 – Схема ЛПР в плазмонных НЧ

Первые научные исследования поверхностных плазмонов относятся к началу двадцатого века, однако задолго до этого художники использовали плазмонные частицы для создания ярких цветов на стеклянных изделиях и окрашивания церковных окон. Примером этому может служить чаша Ликурга, которая относится к IV веку нашей эры и является известным образцом византийского искусства. В 1902 году профессор Wood R. наблюдает необъяснимые особенности при измерении оптического отражения на металлических решетках [18]. Примерно в то же время, в 1904 году, Maxwell Garnett J.C. описывает яркие цвета, наблюдаемые в стеклах, легированных металлом [19]. Используя уравнения Максвелла в 1908 году G. Mie развил теорию рассеяния света на сферических частицах [20]. Сегодня теория Ми, дополненная теориями Рэлея и Дебая, широко используется в научных и технических приложениях, таких как оптические покрытия, биологические исследования, нанотехнологии и диагностика материалов.

В 1956 году Fano U. в своей работе использует термин «поляритон» для спаренных колебаний связанных электронов и света внутри прозрачных сред [21], и в это же время Pinea D. опубликовал теоретическую работу, где объяснил потери энергии электронов, движущихся посредством коллективных колебаний. В 1957 году Ritchie R.H. опубликовал исследование о потерях энергии электронов в тонких пленках [22], в котором показано, что вблизи поверхности металлов могут существовать плазмонные моды. Это исследование представляет собой первое теоретическое описание поверхностных плазмонов. Дальнейшие исследования [23, 24] сделали большой прогресс в изучении поверхностных пламонов, вследствие чего эксперименты с ними стали легко доступными для многих исследователей. А в 1974 году Cunningham S. и его коллеги ввели термин «поверхностный плазмон-поляритон» [25].

Еще одно крупное открытие в области оптики металлов произошло в том же году, когда Fleischmann M. и его сотрудники наблюдали сильное комбинационное рассеяние от молекул пиридина вблизи шероховатых поверхностей серебра [26]. Значительный интерес к пониманию поверхностных плазмонов возник именно после открытия поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (SERS).

Все эти исследования подготовили почву для современного всплеска нанофотоники ППР. С момента начала изучения оптики поверхностных плазмонов произошел постепенный переход от фундаментальных к более прикладным исследованиям. Сегодня важнейшие технологические области, такие как оптическое хранение данных, оптическая литография и электроника, приближаются к фундаментальным физическим пределам, и ряд проблем может быть решен благодаря уникальным свойствам поверхностных плазмонов [27]. В настоящее время проводятся многочисленные исследования на их основе, которые могут привести к созданию различных оптических элементов и методов в наноэлектронике, фотонике, сенсорах и других областях.

НЧ благородных металлов вызывают большой интерес из-за их сильного поглощения и рассеяния света, особенно в видимой области. Локализованный поверхностно-плазмонный резонанс может возникать в металлических НЧ, в которых ограниченные свободные электроны колеблются с частотами, аналогичными частотам проходящих фотонов, и впоследствии входят в резонанс.

ЛПР отличается от ППР тем, что индуцированные плазмоны колеблются локально в наноструктуре (рисунок 1.2), а не вдоль границы раздела металл-диэлектрик. В результате длина затухания электромагнитного поля, наблюдаемого в поверхностных плазмонах, составляет порядка 200 нм [28], тогда как длина затухания электромагнитного поля в локализованных поверхностных плазмонах составляет порядка 6 нм [29] (оба затухают экспоненциально).

ЛПР относится к коллективным колебаниям электронов на границе раздела металлических структур, которые могут быть вызваны электромагнитным взаимодействием металла с падающим светом определенной длины волны.

Эффект ЛПР проявляет локальное усиление ближнего поля и представляет собой нераспространяющуюся электромагнитную моду с высокими характеристиками локализации [30, 31].Экспериментально было показано, что ЛПР очень чувствителен к нескольким структурным факторам, таким как химическая природа, размер, форма и расстояние между ними [30, p. 2101], и это налагает определенные требования при их изготовлении для надежных и воспроизводимых измерений.

В литературе широко распространены наноструктуры Au и Ag, их популярность обусловлена их высокими значениями чувствительности показателя преломления. Хотя наноструктуры Au обладают меньшей чувствительностью, чем наноструктуры Ag, они чаще выбираются для биосенсорных приложений из-за их меньшей токсичности и меньшей склонности к окислению [32]. Другим важным аспектом, который следует учитывать, является диаметр наноструктуры, при увеличении диаметра плазмонных НЧ наблюдается батохромный сдвиг и увеличение полуширины спектра поглощения [33]. Следовательно, диаметр наноструктуры будет отображать длину волны, на которой будет наблюдаться сигнал ЛПР. Более широкий спектр обусловлен преобладанием безызлучательного распада, вызывающего поглощение (в отличие от рассеяния, когда преобладающим становится излучательный распад) [33, p. 4212].

**1.3 Влияние плазмонного эффекта на абсорбционные и люминесцентные свойства органических флуорофоров**

Флуоресценция является одним из самых популярных методов маркировки, обнаружения и визуализации в химической, биологической, медицинской и диагностической областях [34, 35]. Поэтому улучшение флуоресцирующих свойств объектов является важной задачей. Для практического применения флуорофоры обычно должны обладать высокой яркостью и фотостабильностью. Однако многие флуорофоры имеют небольшой коэффициент экстинкции, низкий квантовый выход, проявляют обесцвечивание и/или мерцание. Плазмон-усиленная флуоресценция может стать многообещающим способом решения этих проблем, поскольку оптические свойства флуорофоров могут быть изменены металлическими наноструктурами [1, p. 121; 36].

Усилению флуоресценции с помощью плазмонных металлических наноструктур уделяется внимание с 1980-х годов [37, 38]. С этого времени, фундаментальные исследования и создание плазмонных функциональных материалов привлекают все большее внимание [39, 40]. В ранних экспериментах молекулы органических флуорофоров случайным образом наносили на шероховатые металлические поверхности, которые обычно состоят из ряда близко расположенных зазоров и острых концов. Такие структурные особенности способствуют значительному усилению локального поля и, следовательно, могут усиливать флуоресцентное излучение. Хотя на таких шероховатых металлических поверхностях действительно наблюдается усиление флуоресценции, локализованные моды плазмонного резонанса, связанные с наноразмерной нерегулярной геометрией, не могут быть четко идентифицированы. Сложность идентификации плазмонных мод связана с очень чувствительной зависимостью локализованных плазмонов от размера, формы, состава и окружающей среды металлических наноструктур. Только после точного задания размера и формы можно однозначно определить плазмонные свойства металлических наноструктур. За последние десятилетия был достигнут огромный прогресс в создании металлических наноструктур с четко определенными, очень однородными размерами и формами [41]. Такой прогресс позволяет проводить успешные исследования металл-усиленной флуоресценции. Высокие скорости возбуждения и излучения важны для визуализации или обнаружения веществ, особенно для обнаружения флуоресценции одиночных молекул [31, p. 11236; 42, 43].

На сегодняшний день исследованы различные виды металлов с плазмонным эффектом, включая серебро, золото, алюминий [44], медь [30, p. 2101], цинк [45], хром [46], железо [47] и родий [48]. Среди них нанокристаллы серебра и золота являются наиболее широко используемыми усиливающими материалами из-за их полос ЛПР в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Серебро обладает высокой эффективностью рассеяния и усиления [49-51], тогда как золото обладает химической инертностью и стабильностью, биосовместимостью, легкой модификацией и сопряжением с биомолекулами [34, p. 167; 52, 53].

Интересное явление металл-усиленной флуоресценции связано с уникальным ЛПР металлических НЧ, который вызывается коллективными колебаниями свободных электронов. При световом излучении локальное электромагнитное поле может сильно концентрироваться вблизи металлической поверхности. Молекулы люминофоров, расположенные вблизи плазмонных НЧ, подвергаются действию локальных электромагнитных полей (рисунок 1.3). Эффективность плазмонного влияния на поглощение и люминесценцию в органических флуорофорах во многом определяется геометрическими и спектральными факторами НЧ, характеристиками окружающей среды. В работе [41, p. 192] изменение интенсивности объясняется двумя способами. Во-первых, скорость его возбуждения может быть увеличена за счет усиленного локального поля, возникающего в результате возбуждения ЛПР. Молекула флуорофора, расположенная в области локального усиления поля подвергается повышенной интенсивности возбуждающего света. Во-вторых, вблизи плазмонной НЧ молекула флуорофора в возбужденном состоянии может подвергаться безызлучательному распаду, испускать фотон непосредственно в дальнее поле или быстро релаксировать, возбуждая локализованный плазмонный резонанс плазмонной НЧ посредством передачи энергии. Плазмонный резонанс может изменять как радиационные, так и безызлучательные скорости распада из-за локальной плотности фотонных состояний, вносимых плазмонным резонансом. После возбуждения, локализованный плазмон может распадаться как безызлучательно, так и переизлучиться в дальнее поле [41, p. 192].

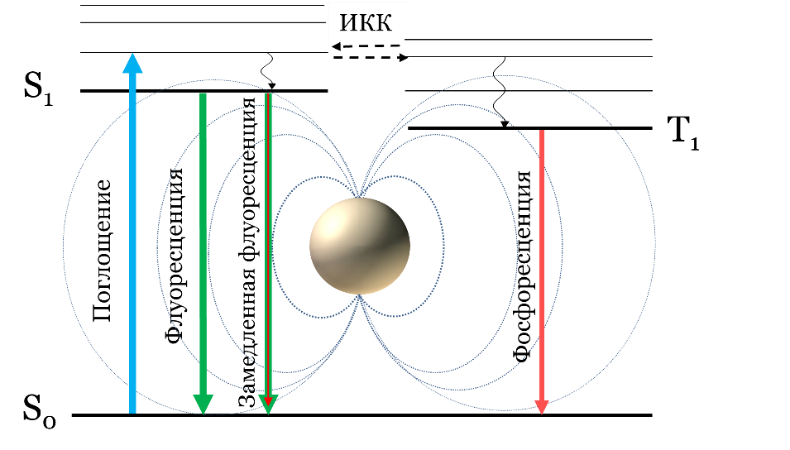


Рисунок 1.3 – Иллюстрация влияния плазмонной НЧ на электронные переходы в молекуле флуорофора

В зависимости от расстояния между НЧ и люминофорами, интенсивность флуоресценции либо увеличивается, либо уменьшается. Для увеличения интенсивности излучения флуорофора необходимо, чтобы молекула находилась достаточно близко к плазмонной наноструктуре, поскольку усиление поля почти экспоненциально затухает с увеличением расстояния от металлической поверхности. Но если флуорофор находится слишком близко или даже непосредственно прикреплен к поверхности, его флуоресценция будет тушиться из-за безызлучательного распада за счет переноса энергии и/или заряда на металл [41, p. 191]. Чтобы избежать тушения флуоресценции, обычно требуется промежуточный слой соответствующей толщины (обычно 5-30 нм), чтобы разделить флуорофор и металлическую наноструктуру, а также промежуточный слой, соединяющий их. В результате обычная система металл-усиленной флуоресценции всегда состоит из трех компонентов, включая металлическую наноструктуру, флуорофор и промежуточный слой. Например, в работе [54] исследовалась дистанционная зависимость влияние НЧ золота, прикрепленной к игле сканирующего микроскопа, на интенсивность флуоресценции Нильского синего. Максимальный рост интенсивности флуоресценции в 30 раз наблюдался при растоянии 5 нм между НЧ и молекулой флуорофора. Дальнейшее увеличение приводит к тушению интенсивности флуоресценции из-за безызлучательных процессов в молекуле хромофора.

Такие эффекты ЛПР могут быть применены в биомедицинских исследованиях, лазерной технологии [55], для обнаружения биологических и химических аналитов [56-58], мониторинга качества пищевых продуктов, определения состояния окружающей среды [59, 60] и др. Так в работе [61] показано, что в присутствии НЧ серебра порог лазерной генерации уменьшается. Кроме того, плазмонный резонанс может улучшать характеристики органических светодиодов и фотоэлектрических устройств [62-64].

Теория взаимодействия флуорофоров с металлами сложна. Понимание физики этих взаимодействий требует решения уравнений Максвелла для предполагаемых металлических поверхностей и флуорофоров [65].

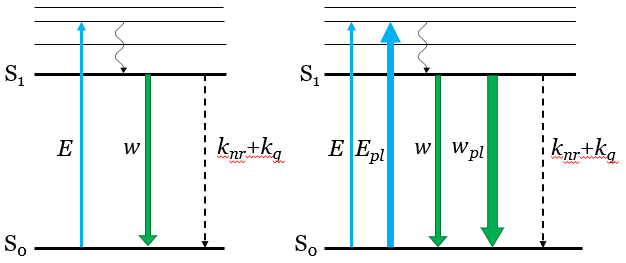
Рассмотрим диаграмму Яблонского (рисунок 1.4). Поглощение фотона переводит флуорофор в первое возбужденное синглетное состояние (*S1*), после чего возбужденные молекулы могут испускать фотон со скоростью или возвращаться в основное состояние в процессе безызлучательного распада со скоростью (рисунок 1.4). Возможны и другие процессы дезактивации для дезактивации уровня *S1*, такие как процессы тушения со скоростью *kq*.

Квантовый выход люминофора *Ф0* без влияния плазмонного эффекта описывается хорошо известными уравнениями, где квантовый выход *Ф0* флуорофора отражает конкуренцию между радиационным распадом и безызлучательными процессами [1, p. 122]:

(1.2)

Время жизни флуоресценции, или время затухания, является средним временем жизни ансамбля флуоресцентных молекул остающихся в *S1* состоянии:

(1.3)



а б

а – для условий свободного пространства и модифицированная диаграмма; б – при наличии плазмонных металлических НЧ: *E* – возбуждение, *Epl* – усиленная скорость возбуждения металла; и – скорость излучения в присутствии металла, *knr* – скорость безызлучательных процессов

Рисунок 1.4 – Классическая диаграмма Яблонского

Окружение флуорофора сильно влияет на это время жизни и интенсивность, но не уменьшает заметно значение *w*. Эти изменения происходят из-за *knr* или *kq*. Если *Ф0* относительно мало, то *knr+kq* много больше *w*. Если наоборот, то *w* больше суммы *knr+kq*. Мы можем модифицировать спектральные изменения флуорофора изменением скоростей *knr* или *kq*. При этом *Ф0* и будут изменяться вместе.

Присутствие поблизости металлической НЧ может изменить скорость излучения возбужденного флуорофора. Предположим, что флуорофор находится на заданном расстоянии от металлической поверхности, а интенсивность излучения увеличивается и определяется как . Квантовый выход (*Фpl*) и время жизни (*τpl*) флуорофора теперь определяются выражением [1, p. 123; 66]:

(1.4)

(1.5)

где *w* – немодифицированная скорость радиационного распада;

– модифицированная металлом скорость радиационного распада.

Возможность модифицировать и контролировать скорость радиационного распада (*w+*) может иметь большой вклад для использования флуоресценции в фундаментальных исследованиях и их применении. Эти уравнения привели к необычным предсказаниям для комбинаций флуорофор-металл [66, p. 261]. Из выражений (1.3) и (1.4) видно, что с увеличением значения квантовый выход *Фpl* увеличивается, а время жизни *τpl* уменьшается. Это противоречит большинству наблюдений в области флуоресценции [67], где квантовый выход в свободном пространстве, *Ф0*, и время жизни, *τ0*, обычно изменяются синхронно [68], как описывается хорошо известными уравнениями (1.2), (1.3).

Расчеты с использованием уравнений (1.4, 1.5) показывают, что наибольшее увеличение квантового выхода было получено для наиболее слабых флуорофоров, где увеличение имеет меньшее влияние для *Ф0*=0.5. При довольно высоких значениях */w*, квантовый выход всех флуорофоров, как можно видеть, становится однообразным. Когда происходит столкновительное тушение, уменьшается и квантовый выход, и время жизни благодаря процессам, которые депопулируют уровень *S1* с типичной скоростью *kq*[*Ф*] [66, p. 270].

Флуорофоры с более высокими временами жизни тушатся больше, чем с более коротким временем жизни. Для низких квантовых выходов в растворе, содержащем тушитель вблизи металлической поверхности, ожидается увеличение интенсивности ближе к поверхности из-за увеличения радиационной скорости, которая соперничает более эффективно с тушением. Поэтому, излучение от потушенных флуорофоров будет наблюдаться вблизи металлических частиц. Интересно, что дальнейшее увеличение концентрации тушителя может дать ситуацию, когда будет наблюдаться только один флуорофор вблизи поверхности.

В [66, p. 270] проводили исследования влияния квантового выхода флуорофоров на эффективность плазмонного эффекта. Как показали результаты, чем меньше квантовый выход, тем больше коэффициенты усиления интенсивности излучения флуорофоров.

Вместе с тем, практически отсутствуют работы по изучению влияния ЛПР на процессы длительного свечения органических люминофоров с участием их триплетных состояний, которые имеют множество применений в различных областях науки и технологии. В частности, такие молекулы-сенсибилизаторы являются ключевыми реагентами в процессах генерации синглетного кислорода 1O2 для фотодинамической терапии [3, p. 1798; 69, 70], также могут использоваться в фотовольтаических ячейках [71, 72].

Различные авторы изучали фосфоресценцию, усиленную НЧ серебра [69, p. 25108; 73-76] и золота [77-80]. В работе [69, p. 25108] изучена металл-усиленная фосфоресценция бенгальского розового на ОПС, где получили усиление интенсивности фосфоресценции в 5 раз. В [73, p. 19538] была исследована дистанционная зависимость люминесценции эозина в безводном глицерине и получено примерно 9-кратное усиление флуоресценции и почти 4-кратное усиление замедленной флуоресценции и фосфоресценции.

Анализ литературных источников показывает, что в настоящее время существует немного работ, посвященных изучению механизмов влияния плазмонных НЧ на длительную люминесценцию органических люминесцентных молекул. Радиационный интеркомбинационный переход *T1→S0* в молекулах, приводящий к их фосфоресценции, возможен только за счет заимствования интенсивности из спин-разрешенного излучательного перехода *S1→S0*[81] (рисунок 1.5). Фактор заимствования пропорционален величине матричного элемента спин-орбитального взаимодействия (СОВ) состояний *T1* и *S1*. В свою очередь, величина матричного элемента СОВ тем больше, чем больше заряд ядра атома галогена, замещающего атом водорода в органических молекулах. В молекулах с более тяжелыми атомами заместителей эффект плазмонного влияния на радиационные переходы должен быть более заметным несмотря на то, что общий квантовый выход флуоресценции будет уменьшаться при замещении водорода все более тяжелыми галогенами.

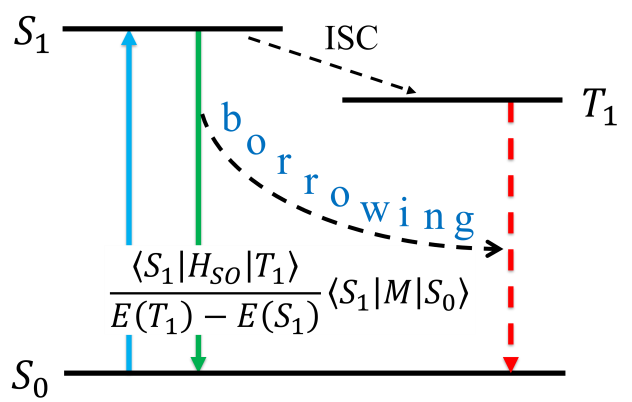
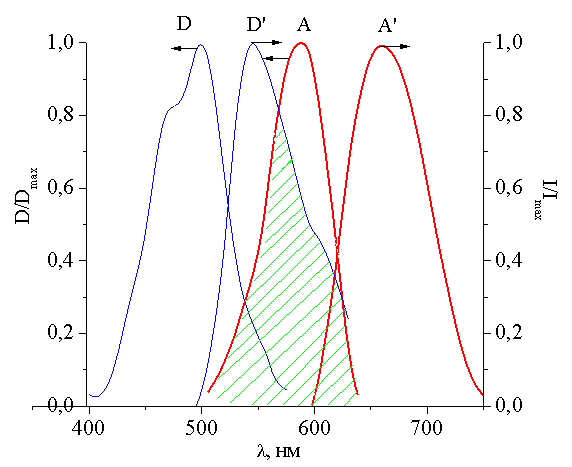
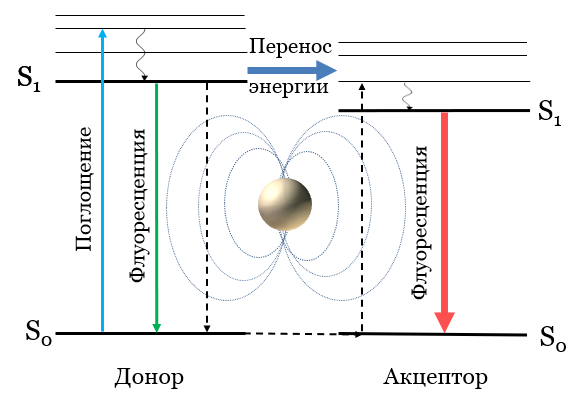


Рисунок 1.5 – Схема заимствования интенсивности из *S1→S0*перехода для *T1→S0*перехода

**1.4 Перенос электронной энергии в молекулярных средах**

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения является одним из основных процессов многих фотофизических и фотохимических реакций (рисунок 1.6). Механизм, теоретическое описание которого впервые было предложено Фёрстером в 1940-х годах, позволяет измерять расстояния до 10 нм и основан на безызлучательном диполь-дипольном взаимодействии отдающих и принимающих энергию молекул [82]. Исходя из зависимости эффективности передачи энергии от расстояния между взаимодействующими молекулами, данный процесс используется в качестве «спектроскопической линейки», позволяя значительно улучшить пространственное разрешение флуоресцентной микроскопии [83, 84]. Порядка 70 лет FRET исследовался, внедрялся в современные экспериментальные методы нанонауки и рассматривался во множестве приложений в оптике, фотонике и оптоэлектронике. Он может быть использован для изучения протеинов и мембран [85, 86], создание биосенсоров [87, 88], для создания биохимических и биофизических сенсоров [89] и др.

а б

а – акцептора (A, A’); б – схема *S–S* переноса энергии

Рисунок 1.6 – Нормированные спектры поглощения (D, A) и флуоресценции (D’, A’) донора (D, D’)

Интерес к переносу энергии электронного возбуждения в последнее время связан не только со стремлением получить фундаментальные знания об особенностях переноса энергии в различных ансамблях, но и c необходимостью удовлетворения технологического спроса на органические электронные материалы.

Ограничение по расстоянию происходит из-за зависимости скорости передачи энергии от обратной шестой степени донорно-акцепторного расстояния *r* [90]:

(1.6)

где *RF* – радиус Фёрстера;

*kD* – скорость распада чистого донора.

Эффективность переноса энергии *ЕET*можно рассчитать по формуле (1.7) [91, 92]:

(1.7)

где *τ0D* и *τ*D – время жизни флуоресценции донора без и в присутствии акцептора.

Радиус Фёрстера, *RF*, можно рассчитать, используя

(1.8)

где *κ*2 – ориентационный фактор, описывающий в пространстве дипольных моментов переходов D и A;

*ΦD* – квантовый выход донора энергии в отсутствие акцептора;

*n* – показатель преломления среды,

*J= –* интеграл перекрытия. *J* является мерой того, насколько хорошо перекрываются испускание донора и поглощение акцептора, и реализует молярное поглощение акцептора *εA(λ)* и нормированные по площади спектры излучения донора [91, c. 15].

1.4.1 Ферстеровский перенос энергии в присутствии наночастиц металлов

В последнее время внимание исследователей стали привлекать механизмы переноса энергии в донорно-акцепторных парах в различных средах в присутствии плазмонных НЧ [93-98].

В присутствии ЛПР в зависимости от характеристик плазмонных НЧ может меняться эффективность передачи энергии от донора к акцептору. Плазмон-усиленный FRET может быть использован во многих практических приложениях, например, для увеличения излучательных характеристик акцептора энергии [99, 100], а также для создания сенсоров с высокой чувствительностью и точностью и новых активных материалов для светоизлучающих диодов [100, p. 130; 101, 102]. В работах [103, 104] было показано, что FRET может быть использован также для исследования фотоиндуцированного процесса переноса электрона, что весьма важно для фотовольтаических устройств. Диполь-дипольное взаимодействие с плазмонными наноструктурами и резонансными фотонными полостями сильно влияют на эффективность и скорость FRET [105, 106]. Такие условия могут быть использованы в метаматериалах и фотонных кристаллах с высоким потенциалом применения.

Однако, данный процесс малоизучен для широкого класса соединений, хотя был исследован на уровне отдельных молекул и частиц, а также для определенных соединений в ряде теоретических и экспериментальных работ [94, p. 8287; 98, p. 673; 107].

В отсутствие металлических частиц скорость переноса энергии зависит от расстояния между донором и акцептором, как показано в формуле (1.6). Если донор и акцептор расположены вдоль длинной оси эллипсоида с ориентацией их диполей также вдоль этой оси, предсказываются значительные увеличения скоростей переноса энергии, где увеличения даны как отношение скоростей переноса в присутствии, , и в отсутствие, *kET*, плазмонных НЧ металла. Было предсказано усиление до 104 раз, что зависит от энергии перехода, находящейся в резонансе с частицей [1, p. 126].

Экспериментально в присутствии плазмонных НЧ серебра наблюдали резкое увеличение эффективности переноса энергии между донорами и акцепторами, связанными с двойной спиралью ДНК [1, p. 126]. В [66, p. 261; 108] пары, расположенные рядом с островковыми пленками серебра (ОПС), демонстрируют по крайней мере 5-кратное увеличение (165 Å) расстояния Фёрстера по сравнению с наблюдаемым значением на образце без НЧ серебра (37,4 Å).

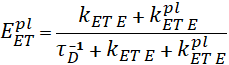
Эффективность FRET можно усилить путем изменения расстояния между донорно-акцепторной системой и ОПС, а также путем изменения интеграла перекрытия спектров донора и акцептора и спектра ЛПР металлических наноструктур [109]. В гибридных структурах с НЧ серебра и золота авторами работ [93, p. 3650] было показано, что скорость переноса энергии зависит от степени перекрытия спектров плазмонов и донорно-акцепторной пары.

При этом важно понимать, что почти во всех случаях переноса энергии его полезность в качестве спектроскопической линейки определяется величиной радиуса Фёрстера, *RF*.

Резонансный перенос энергии широко используется в биохимических [110-112] и биомедицинских исследованиях [113-115]. Резонансный перенос энергии происходит всякий раз, когда флуорофоры с подходящими спектральными свойствами находятся в пределах расстояния фёрстерского радиуса *RF*. Радиус Фёрстера колеблется от 20 до 100 Å [88, p. 274]. Было предсказано, что теоретическое усиление скорости переноса энергии вблизи металлических частиц может достигать более 100 раз на расстояниях до 700 Å [93, p. 3650; 116]. Лакович и др. [88, p. 274] исследовали влияние островковых пленок серебра на передачу энергии между донором родамином 6Ж и акцептором DODCI при растворении в гомогенном растворе. Присутствие НЧ серебра приводит к резкому уменьшению интенсивности донора и резкому увеличению излучения акцептора. Это объясняется увеличением передачи энергии на DODCI.

Скорости переноса энергии в присутствии плазмонных НЧ () и без них () рассчитываются из выражений для эффективности передачи энергии (1.9), (1.10) [92, с. 310; 117, 118]:

, (1.9)

, (1.10)

где – эффективность переноса энергии в присутствии плазмонных НЧ.

1.4.2 Влияние локализованного плазмонного резонанса наночастиц металлов на спин-запрещенные процессы передачи энергии

Большинство исследований FRET сосредоточено на синглет-синглетном переносе энергии, поскольку диполь-дипольное взаимодействие естественным образом связано с разрешенными переходами между синглетными состояниями [119-121]. Если имеет место значительное перекрытие спектра фосфоресценции и поглощения акцептора и частичное снятие интеркомбинационного запрета в одном из партнеров, то вероятность протекания триплет-синглетного перехода достаточно велика. Это позволяет использовать триплетные состояния с механизмом, аналогичным синглет-синглетному переносу энергии (FRET) [122-125].

Триплет-синглетный перенос энергии был предсказан Фёрстером [82, p. 321] и подтвержден Ермолаевым и Свешниковой [126], которые обнаружили этот вид переноса энергии с использованием ряда фосфоресцентных доноров и флуоресцентных акцепторов в жестких средах. Так, экспериментально было показано, что теория Фёрстера может быть применена к донорно-акцепторным парам, подвергающимся триплет-синглетному переносу энергии [124, p. 3040; 126, p. 1295].

Спин-запрещенный *T–S* (рисунок 1.7) перенос энергии происходит по индуктивно–резонансному механизму [122, p. 7; 127]. Его скорость на несколько порядков меньше, чем скорость разрешенного синглет–синглетного переноса энергии. Это связано с тем, что синглетная доля в возбужденном триплетном состоянии донора крайне мала и зависит от величины постоянной спин-орбитального взаимодействия (СОВ) *S1* и *T1* состояний.

Триплет-синглетный перенос энергии широко используется для получения высокоэффективных флуоресцентных органических устройств [128, 129], для создания биохимических и биофизических сенсоров [130], может быть использован как метод увеличения скорости излучения света из возбужденных триплетных состояний [131]. В работе [129, p. 1045] авторы используют безызлучательный перенос энергии, чтобы в четыре раза повысить эффективность флуоресцентного органического светоизлучающего устройства в красной спектральной области. Триплет-синглетный перенос энергии используется в новой концепции излучателя для органических светоизлучающих диодов, названной термоактивируемой замедленной флуоресценцией (ЗФ) [130, p. 4914; 132]. В [133] продемонстрирована одновременная и эффективная передача энергии как из донорного синглетного, так и из триплетного состояний одного фотолюминесцентного молекулярного вида, показывая, что сотрудничество между этими двумя каналами передачи экситонов возможно.

Авторами [7, p. 22538] триплет-синглетный перенос энергии был использован для получения высокоэффективных органических синих светодиодов. Эффективность электролюминесценции изготовленных устройств достигает 17%. Похожий подход был использован в [134], где были синтезированы производные пирен-оксадиазола, а также для увеличения квантовой эффективности внешней электролюминесценции зеленого OLED на основе 3-(9,9-диметилакридин-10(9H)-ил)-9H-ксантен-9-она [135].

Кроме того, *T–S* перенос энергии (рисунок 1.7) зачастую может быть осуществлен в молекулярных диадах и комплексах [131, p. 1; 136, 137]. Показано, что в таких системах скорость переноса энергии между триплетными и синглетным состояниями в 36 раз выше [131, p. eaaw5978-1], чем скорость излучения из триплетного состояния.

Во время триплет-синглетного переноса энергии в донорно-акцепторных парах наряду с уменьшением времени жизни и квантового выхода люминесценции донора наблюдается сенсибилизованное послесвечение акцептора. Этот спектр идентичен спектру флуоресценции акцептора, а его длительность равна времени жизни фосфоресценции донора в присутствии данной концентрации акцептора.

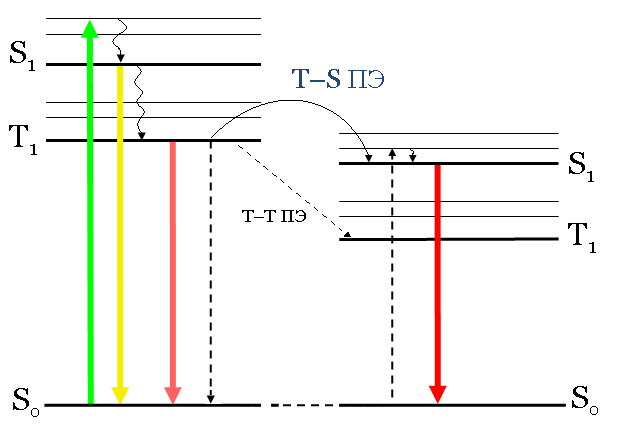


Рисунок 1.7 – Схема *Т–S* переноса энергии

Управление энергетикой возбужденного состояния между молекулами для использования и переноса энергии имеет первостепенное значение в приложениях, основанных на свете, от фотокатализа до медицинской визуализации и разработки OLED следующего поколения. Излучение триплетного состояния (фосфоресценция) является запрещенным спиновым переходом, однако статистически 75% всех образовавшихся возбужденных состояний являются триплетами, что представляет собой огромное количество энергии, потерянной при попытках создать высокоэффективные устройства. В частности, производительность OLED может быть значительно улучшена, если триплеты могут быть преобразованы обратно в высокоизлучающие синглеты, особенно те, которые основаны на тщательно подобранных уровнях энергии возбужденного состояния для управления передачей энергии типа Фёрстера, которые более эффективны, чем термически активируемая замедленная флуоресценция и системы тяжелых атомов.

В принципе, FRET из триплета в синглет возможен только в том случае, если рассматриваемое триплетное состояние не является чистым, то есть если оно смешивается с синглетными состояниями [122, p. 7] посредством спин-орбитального взаимодействия. Это связано с тем, что в случае *T–S* переноса энергии, вышеупомянутое требование спектрального перекрытия для механизма FRET должно обеспечиваться перекрытием фосфоресценции донора и спектром поглощения акцептора. Заметная связь также является необходимым условием как для эффективной интеркомбинационной конверсии, так и для фосфоресценции. Таким образом, само собой разумеется, что этот конкретный процесс может также играть важную роль в поведении молекул термоактивируемой ЗФ и заслуживает изучения. В более общем плане оценка вклада отдельных механизмов переноса экситонов в общую производительность устройства имеет фундаментальное значение и является предметом экспериментальных исследований [130, p. 4914; 138, 139].

**2 ОБЪЕКТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**2.1 Объекты исследования**

Органические красители широко используются в супрамолекулярной химии не только для исследования фундаментальных химических взаимодействий, но и в качестве компонентов функциональных материалов. Многие из них нашли широкое применение в качестве флуоресцентных индикаторов в медицине [140, 141], биологии [142-144] и диагностика инфицированных опухолей [145, 146]. Органические красители применялись также в качестве фотоокислительно-восстановительных катализаторов в органическом синтезе [147], лазерах [148-150], нановолокнах [151] и в лакокрасочной промышленности [152], а также они занимают центральное место в разработке сенсибилизированных красителем солнечных элементов (DSSC) и, как известно, улучшают их фотоэлектрические характеристики [153].

В общем случае органические красители представляют собой сложные ароматические соединения со значительным структурным разнообразием. Существует множество различных классов красителей с совершенно разной химической структурой. В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны красители нескольких классов.

*Ксантеновые красители* – соединения, содержащие в своей структуре ксантеновое ядро [154]. Ксантеновые красители считаются одним из наиболее широко распространенных классов флуоресцентных молекул и включают широкий спектр соединений. К наиболее важным представителям относятся флуоресцеиновые и родаминовые красители. Оба класса красителей промышленно доступны с помощью простых реакций конденсации с конца 19 века. Родамины находят широкое применение в микроскопии или в качестве лазерных красителей, так как имеют высокие квантовые выходы более 95% [155]. В работе были использованы следующие ксантеновые красители и их амфифильные аналоги – родамин 6Ж (Р6Ж), дециловый эфир флуоресцеина, дециловый эфир эозина, гептадециловый эфир родамина С, гептадециловый эфир бенгальского розового (БР). Структурные формулы приведены на рисунке 2.1.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| а | б | в | г |

а – флуоресцеин; б – эозин; в – родамин С; г – БР

Рисунок 2.1 – Структурные формулы амфифильных аналогов ксантеновых красителей

*Оксазиновые красители* относятся к классу гетероциклов, в которых шестичленное кольцо включает атомы азота (N) и кислорода (O) в различных положениях по отношению друг к другу [156]. Благодаря своим фотохромным и флуоресцентным свойствам они успешно применяются в различных областях, таких как мониторинг окружающей среды посредством обнаружения в реальном времени токсичных аналитов, таких как цианид [157], флуоресцентная визуализация сверхвысокого разрешения [158] клеток и тканей in vivo для понимания клеточной динамики [159], разрабатывания инновационных переключаемых чернил [160, 161] и многое другое.

В качестве объектов исследования были выбраны красители оксазин 1 (О1), Нильский красный (НК) и его амфифильный аналог (оксазин 41), а также Нильский синий (НС). Структурные формулы красителей приведены на рисунке 2.2.

а б

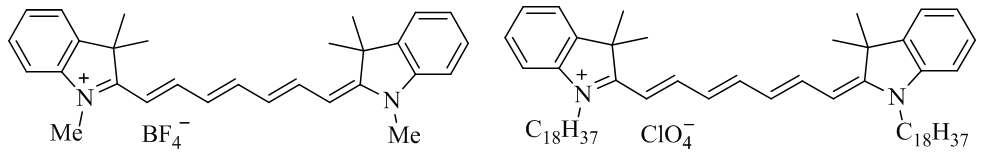
а – R1= Н, R2=O – НК; R1= OC9H19, R2=O; – оксазин 41; R1= Н, R2=H2N – НC; б – оксазин 1

Рисунок 2.2 – Структурные формулы оксазиновых красителей

Все исследуемые красители были получены в Центре «НИОПиК» (Москва, Россия).

*Полиметиновые красители* (ПК) являются перспективными красителями, обладающими широким диапазоном поглощения и излучения – от видимого до ИК диапазонов [162]. Конъюгация флуоресцентных красителей ближнего ИК-диапазона с фотосенсибилизирующими молекулами обладает большим потенциалом для фотодинамической терапии [163, 164]. Также такие красители находят широкое применение при разработке многофункциональных оптических сред на основе органических красителей, в частности в фотовольтаике [165], медицине и биологии [166], оптике [167], информационных технологиях [168], текстильной промышленности, производстве фотографических товаров, в лазерной технике [169] и других областях, использующих сенсибилизирующие и флуоресцирующие свойства этой группы красителей.

В данной работе были использованы катионный симметричный индотрикарбоцианин и его амфифильный аналог. Они были синтезированы в коллаборации с Институтом органической химии НАН Украины и представляют собой уникальные соединения (рисунок 2.3).



а б

а – полиметинового красителя; б – его амфифильного аналога

Рисунок 2.3 – Структурные формулы

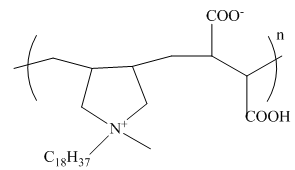


Рисунок 2.4 – Структурная формула ПДОАМ

В качестве полимерного амфифильного соединения был использован poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) (ПДОАМ) (рисунок 2.4). Он образуется в результате циклополимеризации гидрофобно замещенного диалиламина с малеиновой кислотой. ПДОАМ относится к полиамфолитам [170], т.е. к полимерным соединениям, содержащих как анионно-, так и катионообменные группы атомов в зависимости от pH раствора [171].

**2.2 Получение органических наноструктур методом Ленгмюра-Блоджетт**

Почти 90 лет назад Ленгмюр опубликовал свою первую работу по исследованию двумерных систем молекулярных пленок на границе раздела газ-жидкость [172]. Однако лишь в 1980-ых годах интерес к этой области начал расти впечатляющими темпами. О важности пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) свидетельствует экспоненциальный рост числа публикаций в этих областях. По крайней мере, часть этого интереса связана с тем фактом, что оптоэлектроника [173] и молекулярная электроника [174, 175] стали областями на переднем крае материаловедения. Кроме того предпринимаются многочисленные попытки создания гибридных материалов с использованием метода ЛБ, как в случае полимерных мембран [176], OLED [177], нанобиологии [178] пластиковых солнечных элементов [179] и т.д. Монослои ЛБ могут обеспечить желаемый контроль на молекулярном уровне, и поэтому их следует рассматривать как потенциальные методы конструирования органических материалов [180].

Технология ЛБ является полезным и хорошо зарекомендовавшим себя инструментом для изготовления ультратонких пленок. Состав и толщина ЛБ пленок могут точно регулироваться на молекулярном уровне. Еще в 1988 г. Арока и его коллеги использовали ЛБ монослой в качестве промежуточного слоя для определения зависимости металл-усиленной флуоресценции от расстояния [181]. В исследованиях Рэя синтезированные длинноцепочечные алкиламиновые производные нитробензоксадиазола были нанесены на ОПС методом ЛБ [182, 183]. Это можно объяснить четко определенной ориентацией в монослоях ЛБ пленки, что приводит к преимущественному возбуждению. В ЛБ технологии используются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые представляют собой класс молекул с высоким технологическим и биологическим значением [184]. Обычно эти молекулы состоят из гидрофильного (водорастворимого) и гидрофобного (нерастворимого в воде) компонентов [184, с. 166]. Благодаря амфифильной природе ПАВ, они проявляют свое поведение в растворе, формируя мицеллы, бислои и везикулы, а также накапливаются на границах раздела (воздух/вода или масло/вода). Гидрофобная часть обычно состоит из углеводородных или фторуглеродных цепей [185].

Используемая в работе ванна KSV NIMA – это оборудование, используемое для создания тонкопленочных покрытий с контролируемой плотностью упаковки. Он позволяет создавать многослойные структуры с различным составом слоев и на любую твердую подложку. Базовая конфигурация системы LB KSV NIMA представлена на рисунке 2.5.



1 – рама; 2 – барьеры (поршень); 3 – поверхность ванны; 4 – датчик поверхностного давления; 5 – погружной механизм; 6 – интерфейсный блок

Рисунок 2.5 – Конфигурация системы для нанесения пленок методом Ленгмюра-Блоджетт

Примечание – Составлено по источнику [186]

Основные части ванны ЛБ состоят из рамы, барьеров, верхней части ванны, датчика поверхностного давления, погружного механизма и блока сопряжения [186]. Рама является основной конструкцией системы, включая места крепления других устройств и механизм движения барьеров. Барьеры отвечают за сжатие ПАВ на поверхности субфазы. На поверхности ванны удерживается субфаза и поверхностно-активное вещество. В ЛБ ванне имеется углубление для погружения подложки. Датчик поверхностного давления или весы измеряют поверхностное давление во время измерения. Наконец, интерфейсный блок подключает устройства и управляет ими. Интерфейсный блок подключается к ПК, где программное обеспечение KSV NIMA LB контролирует все действия по измерению. Некоторыми действиями также можно управлять напрямую с интерфейсного блока.

Среднюю молекулярную площадь можно определить, отслеживая расстояние, на которое переместились барьеры, и зная размеры ванны. Поверхностное давление измеряется методом пластины Вильгельми (электронные весы Вильгельми). В этом методе измерение производится путем определения силы поверхностного натяжения пластины, подвешенной так, что она частично погружена в субфазу. Метод основан на измерении силы, необходимой для компенсации воздействия силы поверхностного давления на границе "субфаза-газ" в монослое амфифильного материала, используя пластинку Вильгельми.

Одним из наиболее важных показателей свойств монослоя является измерение поверхностного давления при различных площадях поверхности воды. Это осуществляется при постоянной температуре и известно как поверхностное давление – изотерма площади (*π-А*-изотерм). Для записи изотермы используются барьеры, которые уменьшают площадь с постоянной скоростью, при постоянном контроле поверхностного давления.

Для данного метода используется сверхчистая деионизованная вода в качестве субфазы. Вода имеет удельное сопротивление R=18,2 МΩ/см, а чистота воды контролируется по значению поверхностного давления, которое должно составлять 72,8 мН/м при температуре 20°C [187]. После прикапывания раствора вещества в хлороформе на поверхность воды для образования более однородной пленки несжатый монослой выдерживался в течение 40 минут. Затем монослой подвергали симметричному сжатию при постоянной скорости барьера 8 мм/мин до образования сплошной пленки на границе раздела воздух/вода. Значение поверхностного давления, при котором проводился перенос монослоя на подложку, определялся по *π-А* изотерме. Монослой переносили по Z типу со скоростью движения 2 мм/мин. Для оценки количества и качества монослоя, нанесенного на твердую подложку, используется коэффициент переноса. Этот коэффициент определяется как отношение площади монослоя, уменьшенной во время нанесения на подложку, к площади самой подложки. Для идеальной передачи коэффициент переноса равен 1. В качестве подложек использовались прямоугольные пластинки из плавленого нелюминесциирующего кварца.

**2.3 Методы и приборы для исследования абсорбционных и люминесцентных свойств материалов**

*Измерение спектров поглощения и люминесценции образцов*

Спектры поглощения исследуемых растворов и пленок были измерены на спектрофотометре Cary 300 (Agilent Technologies). Спектрофотометр Cary 300 – это универсальный прибор УФ-видимого диапазона с рядом принадлежностей и большим фотометрическим диапазоном для использования в исследовательских лабораториях. Спектрофотометр позволяет регистрировать спектры поглощения в диапазоне от 190 до 900 нм. В спектрофотометре Agilent Cary 300 используется две лампы (видимый диапазон – галогенная лампа (вольфрам) с кварцевым окошком. УФ – дейтериевая лампа). В спектрофотометре установлен высокоскоростной монохроматор Черни-Тернера. Спектры флуоресценции, а также спектры и кинетики затухания ЗФ и фосфоресценции образцов были измерены с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse (Agilent Technologies). В Саrу Eclipse используется ксеноновая лампа (80 Гц, *Paver*=65–70 мВ, полуширина импульса 2 мкс). Прибор позволяет записывать спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции в диапазоне от 220 до 1100 нм.

Измерения спектров флуоресценции приводились в режиме «Флуоресценции» при стационарном фотовозбуждении при атмосферном давлении. При измерении спектров ЗФ и фосфоресценции использовался режим «Фосфоресценции». Регистрация сигнала излучения осуществлялась через 100 мкс после окончания вспышки ксеноновой лампы. Измерения ЗФ и фосфоресценции проводились с использованием вакуумируемого криостата OptistatDN (Oxford Instruments).

Относительная погрешность спектральных измерений, выполненных на установках Cary Eclipce и Cary 300, не превышает 5%. Точность измерения спектров поглощения составляет ±0,2 нм, спектральная точность спектров флуоресценции ±1,5 нм.

*Регистрация кинетики люминесценции и квантового выхода флуоресценции*

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

Времена жизни флуоресценции определяли при обработке кинетики затухания с помощью программного обеспечения SPCImage (Becker&Hickl). Интенсивность затухания люминесценции описывалась с помощью формулы (2.1):

 (2.1)

где *τi* – время затухания;

*αi* – амплитуда (доля вклада) i-oй компоненты (= 1,0).

Качество подгонки кривых оценивали по значению *χ2*. Величина погрешности измеряемого времени жизни флуоресценции для используемой системы составляет 5% [188].

Измерения кинетики затухания ЗФ и фосфоресценции образцов проводились в диапазоне времени от 30 мкс до нескольких миллисекунд на оптическом спектрометре с регистрацией в режиме счета фотонов. Для возбуждения образцов использовали импульсное лазерное излучение длительностью 8 нс и длиной волны 532 нм. В случае экспоненциального характера затухания свечения, длительность затухания ЗФ и фосфоресценции определялась из выражения (2.2):

*I* (*t*) *= I*0exp(*-kt*)(2.2)

где *I*0*, I* (*t*)– интенсивности люминесценции соответственно в нулевой и произвольный моменты времени;

*k=1/τ* – константа скорости затухания свечения, вычисляемая из графика, построенного в координатах ln(*I*0 */I*)от *t*.

Ошибка в оценке констант скоростей деактивации триплетных состояний люминофоров с использованием данных, полученных на данной установке, составляет 2-5%. При определении погрешности измерения использовался метод Стьюдента.

Квантовый выход флуоресценции был измерен абсолютным методом c помощью интегрирующей сферы AvaSphere 30-REFL и спектрометра AvaSpec-ULS2048 (Avantes, Нидерланды). В качестве источника монохроматического света использован лазер с *λgen*=532 нм, *τ*=7 нс, *Е*=20 мкДж. При измерении образец сравнения и сам образец поочередно помещались внутрь интегрирующей сферы в облучающий поток монохроматического излучения. Абсолютный квантовый выход оценивался в соответствии с формулой (2.3):

 (2.3)

где *PN(Abs)* – количество фотонов, поглощенных образцом;

*PN(Em)* – количество фотонов, излучаемых образцом;

*λ* – длина волны;

*h* – постоянная Планка;

c – скорость света;

, – интегральные интенсивности света возбуждения с эталоном сравнения и образцом, соответственно;

,  – интенсивности фотолюминесценции с эталоном сравнения и образцом, соответственно.

**2.4 Методика получения наночастиц и островковых пленок металлов**

*Методика синтеза металлических наночастиц методом лазерной абляции*

Плазмонные НЧ Ag или Au в растворе этанола были получены методом лазерной абляцией мишени серебра или золота второй гармоникой твердотельного Nd:YAG лазера LQ215 (*λgen*=532 нм, *τ*=10 нс, *Е*=90 мДж). В качестве растворителя использован перегнанный 96% этанол. Частота облучаемого пакета импульсов была равна 20 Гц, а время абляции 10 мин.

Размер металлических НЧ в коллоидных растворах определяли с помощью метода динамического светорассеяния на анализаторе размеров частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern). Концентрация (*C*) полученных НЧ в растворе была рассчитана по следующей формуле (2.4):





, (2.4)

где *Δm* – разница в массе мишени до и после абляции;

*m* – средняя масса одной частицы;

*R* – радиус частиц;

*ρ* – плотность вещества;

*N* – число частиц.

Концентрация НЧ Au и Ag в рабочих растворах составляла около *СAg*=10−10 моль/л. Согласно данным сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Mira 3MLU (Tescan) они имеют сферическую форму (рисунок 2.6).

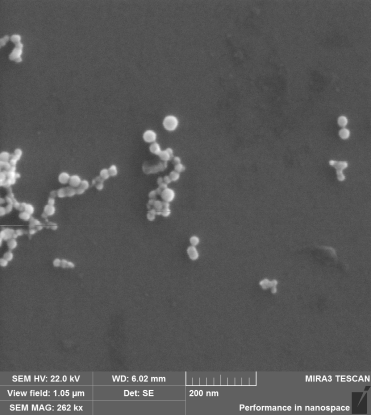


Рисунок 2.6 – СЭМ-изображение НЧ Ag, полученных методом лазерной абляции

*Методика получения островковых пленок серебра и золота методом магнетронного напыления*

Островковые пленки серебра (ОПС) были осаждены на кварцевые подложки с использованием метода магнетронного напыления на установке Quorum Q150R ES. Толщина пленок Ag была равна 5±0,03 нм. Термический отжиг пленок серебра проводили в муфельной печи в течение 30 минут при температуре 240°С.

Морфологию и структуру пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3LMU (Tescan). Как показали СЭМ исследования (рисунок 2.7), после отжига в пленке происходит образование кластеров из частиц Ag сферической формы с радиусом 40-50 нм. Спектры поглощения пленок Ag до и после температурной обработки показаны на рисунке 2.7с.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | D:\UserData\Desktop\опс до и после отжига.tif |
| а | б | с |

а – до; б – после отжига

Рисунок 2.7 – СЭМ изображения (а-б) и спектры поглощения ОПС (с)

Островковые пленки золота (ОПЗ) были приготовлены методом магнетронного напыления пленки Au толщиной 5 нм. Затем эти пленки отжигали в муфельной печи при 350°C в течение 10 минут. Из рисунка 2.8 видно, что после отжига в пленке происходит образование кластеров из частиц Au с радиусом около 20-50 нм.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 2 | D:\userData\Desktop\ОПЗ 16-11-2020\350\4,2.png | D:\Dilara\Докторантура\Диссертация\РИСУНКИ\опз.jpg |
| а | б | с |

а – до; б – после отжига

Рисунок 2.8 – СЭМ изображения (а-б) и спектры поглощения ОПЗ (с)

Из проведенных исследований видно, что при напылении Au и Ag образуются практически непрерывные пленки, как это показано на рисунках 2.7а и 2.8а. В результате формирования таких пленок спектр их поглощения имеет вид широкой бесструктурной полосы. После отжига металлических пленок происходит разрыв непрерывной пленки и формирование НЧ. При этом образование НЧ Ag происходит при более низких температурах (240°C) по сравнению с формированием НЧ Au (350°С).

*Методика получения ОПС методом химического синтеза*

ОПС также были синтезированы по методике, описаной в работе [189]. Для этого сначала был приготовлен раствор нитрата серебра (0,5 г в 60 мл деионизированной воды) в чистом стеклянном стакане емкостью 100 мл, оборудованном мешалкой с тефлоновым покрытием, и затем раствор был помещен на электрическую плиту. При максимальной скорости перемещивания был добавлен свежеприготовленный 5% (масс/об) раствор гидроксида натрия (200 мкл). Это приводит к образованию темно-коричневых осадков частиц серебра. Затем для повторного растворения осадков постепенно было добавлено примерно 2 мл гидроксида аммония. Прозрачный раствор был охлажден до 5°C с последующим замачиванием покровных стекол в растворе. Покровные стекла были заранее обработаны раствором пираньи. Далее удерживая покровные стекла при 5°C, был добавлен свежий раствор D-глюкозы (0,72 г в 15 мл воды). Затем эта смесь была нагрета до 30°C. Цвет смеси при нагревании меняется от желто-зеленого до желтовато-коричневого, а цвет стекол становится зеленоватым. Следующим этапом было извлечение стекол из смеси, промывка водой и обработка ультразвуком в течение 1 мин при комнатной температуре. СЭМ изображения ОПС до и после термического отжига при 190°C в течение 3 часов приведены на рисунке 2.9а и 2.9б. На рисунке 2.9с представлен спектр поглощения ОПС. После термического отжига форма спектра поглощения не меняется.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *D:\Dilara\Experiments\ОПС 08-09-21\на стекле без отжига\1,1.png* | *D:\Dilara\Experiments\ОПС 08-09-21\на стекле с отжигом\2.png* | *D:\UserData\Desktop\ОПС синтез.tif* |
| а | б | с |

а – до; б – после отжига

Рисунок 2.9 – СЭМ изображения (а-б) и спектр поглощения ОПС, полученного методом химического синтеза (с)

**3 ПЛАЗМОН-УСИЛЕННЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ В МОЛЕКУЛАХ КРАСИТЕЛЕЙ**

В настоящее время одной из важных задач современной оптической спектроскопии и люминесценции является изучение фотофизических процессов, происходящих в органических красителях и молекулярных ансамблях вблизи поверхности металлических НЧ. Оно связано с когерентным колебанием свободных электронов зоны проводимости металлов на границе раздела двух материалов, обладающих положительной и отрицательной вещественной частью диэлектрических функций. Поверхностный плазмонный резонанс зависит от химической природы, формы, размера, расположение плазмонной НЧ и свойств окружающей среды.

Молекулы хромофоров, находящиеся рядом с плазмонными НЧ, подвергаются воздействию локальных электромагнитных полей. Интенсивность излучения органических флуорофоров может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от расстояния между молекулами и НЧ. Оптимальное расстояние между флуорофором и наноструктурой является критическим фактором для достижения максимального усиления. Слишком близкое расположение может привести к безызлучательному переносу энергии от флуорофора к наноструктуре. С другой стороны, поскольку усиление поля почти экспоненциально затухает с увеличением расстояния, если расстояние слишком велико, то плазмонная НЧ не будет значительно влиять на внутримолекулярные процессы в молекуле флуорофора. Таким образом, оптимальное расстояние между флуорофором и плазмонной наноструктурой должно быть тщательно подобрано для достижения максимальной эффективности усиления светового сигнала.

Данные эффекты полезны для многочисленных практических приложений, которые увеличивают квантовый выход излучения для энергоэффективных материалов, например, в фотодинамической терапии, контролируемых оптических [55, р. 18001] и лазерных средах [190], люминесцентных сенсорах [57, p. 10589; 191], оптоэлектронных устройствах [2, p. 1], и др.

В ряде работ изучался вопрос о дистанционной зависимости плазмонного эффекта [54, p. 113002; 182, p. 8374; 183, p. 5902; 192-197]. В работе [182, p. 8374] максимальное усиление флуоресценции в ЛБ пленках производных Alkyl-NBD было зарегистрировано на образце, нанесенном непосредственно на поверхность ОПС. В [192, p. 7091] сообщили об оптимальном расстоянии 10 нм для максимального усиления флуоресценции сульфородамина С в пленках ЛБ на ОПС. В работе Mishra H. и др. [73, p. 19538] было обнаружено, что эозин в глицерине, расположенный на расстоянии равным 1 нм от ОПС, дает максимальное усиление излучения вместе с соответствующим максимальным уменьшением времени затухания люминесценции.

В настоящее время немного публикаций, посвященных исследованию механизмов влияния плазмонного эффекта на различные внутри– и межмолекулярные каналы деактивации триплетных состояний органических молекул. Фосфоресцентный переход *T1→S0* возможен лишь благодаря заимствованию интенсивности такого перехода из разрешенного излучательного перехода *S1→S0*[81, с. 230]. Фактор заимствования пропорционален величине матричного элемента СОВ состояний *T1* и *S1*. В свою очередь, величина матричного элемента СОВ тем больше, чем больше заряд ядра атома галогена, замещающего атом водорода в органических молекулах. Следовательно, в молекулах с более тяжелыми атомами заместителей эффект плазмонного влияния на радиационные переходы должен быть более заметным несмотря на то, что общий квантовый выход флуоресценции будет уменьшаться при замещении водорода все более тяжелыми галогенами. Такие исследования могут быть полезны как для понимания взаимодействий плазмон-люминофор, так и может быть использовано для фотодинамической терапии, OLED.

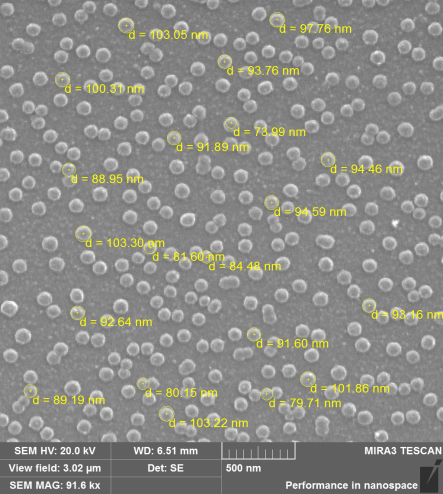
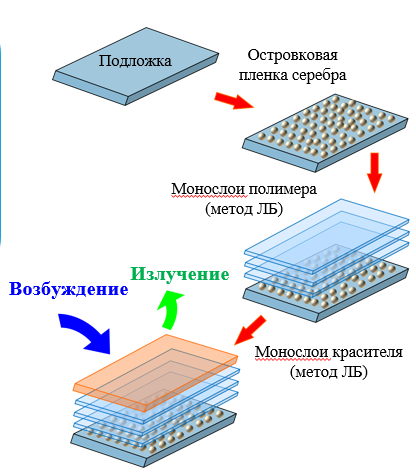
**3.1 Дистанционная зависимость плазмон–усиленной флуоресценции и длительной люминесценции молекулярных планарных наноструктур**

В настоящей работе была исследована дистанционная зависимость плазмонного эффекта на различных видах люминесценции из синглетного и триплетного возбужденных состояний молекул децилового эфира эозина на поверхности островковых пленок Ag [198].

Эозин – ксантеновый краситель, образующийся в результате реакции брома на флуоресцеин. Из-за эффекта тяжелого атома при комнатной температуре наряду с традиционной флуоресценцией он имеет ЗФ E-типа и фосфоресценцию в диапазоне длин волн от 475 до 800 нм [199]. Из-за длительного времени затухания ЗФ широко используется для исследования времени вращательной диффузии биологических макромолекул в мембранах, а также для характеристики поверхностей оксидов металлов[200]. Эозин используется для окрашивания цитоплазмы, коллагена и мышечных волокон для микроскопических исследований, окрашивания тканей и т.д. Потенциал использования эозина в биологии[201] и промышленных исследованиях[202] делает дистанционно-зависимые исследования эозина плазмон–усиленного излучения полезным для разработки будущих интенсивных флуоресцентных зондов для изучения систем в различных временных диапазонах, то есть от нано до миллисекундного временного диапазона. Zhang Y. и др. [203] получили увеличение интенсивности ЗФ в 2,5 раз и фосфоресценции эозина в 1,9 раз в пленке поливинилового спирта, нанесенного на поверхность ОПС. А Mishra H. и др. [74, p. 10837] получили примерно 9-кратное усиление флуоресценции и почти 4-кратное усиление ЗФ и фосфоресценции эозина в безводном глицерине по сравнению с контрольным образцом, не содержащим серебра.

Такие исследования полезны не только для понимания динамики дистанционной зависимости флуорофоров от плазмонных НЧ, но и для многочисленных практических приложений, которые увеличивают квантовый выход флуоресценции и фосфоресценции энергоэффективных материалов следующего поколения, таких как биосенсоры, фотонные устройства и аналитические платформы на основе металл-усиленной люминесценции.

ОПС были осаждены на кварцевые подложки с использованием метода магнетронного напыления (рисунок 3.1а). Затем на чистое стекло и стекло с ОПС с помощью ЛБ технологии были последовательно нанесены пленки ПДОАМ по методике работы [171, р. 2111], а затем красителя (рисунок 3.1б). Для заданного расположения молекул красителя относительно пленки ОПС была использована технология ЛБ. Между планарным слоем молекул красителя и ОПС располагались монослои амфифильного полимера. Длина мономерной молекулы оценивалась с помощью метода молекулярной механики из HyperChem 8.0. Монослои ПДОАМ с границы раздела вода/воздух переносились на твердую подложку при поверхностном давлении *π*=35 мН/м по Z–типу (рисунок 3.2). Для этого давления определялась удельная площадь мономерной молекулы на границе раздела сред. С учетом удельной площади была оценена ориентация мономерных молекул на поверхности субфазы. При этих условиях толщина перенесенного монослоя ПДОАМ равна ~2 нм. Коэффициенты переноса монослоев были равны 0,97±0,01.

а б

Рисунок 3.1 – а) СЭМ изображение ОПС; б) схема приготовления образца

Монослои эозина (рисунок 2.1) были приготовлены в ванне KSV Nima, с использованием в качестве субфазы деионизованной воды при комнатной температуре. При приготовлении пленок красителя, чтобы исключить процессы молекулярной агрегации и самотушения флуоресценции красителя, его смешивали с амфифильным полимером. Соотношение молекул красителя к мономерам ПДОАМ в пленке было равно 1:50. Монослой формировали на поверхности воды методом раскапывания красителя в хлороформе. Полученный монослой выдерживался в течение 40 минут для стабилизации. Затем его подвергали симметричному сжатию при постоянной скорости барьера 10 мм/мин до образования сплошной пленки на границе раздела вода/воздух. Перенос монослоя эозина на подложку осуществляли при постоянном поверхностном давлении *π*=33 мН/м со скоростью движения подложки через границу раздела сред 2,5 мм/мин по Z–типу. Качество молекулярных ЛБ слоев оценивали по коэффициенту переноса, который был равен ~0,95.

Для изучения дистанционной зависимости плазмонного эффекта расстояние от ЛБ пленки красителя до поверхности пленки Ag изменяли с помощью разного количества монослоев ПДОАМ.

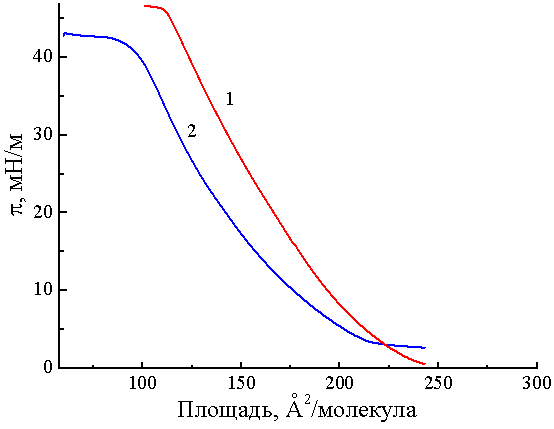


Рисунок 3.2 – π-А-изотерма сжатия ПДОАМ (1) и смешанного монослоя красителя эозин и ПДОАМ (2) на поверхности раздела фаз

На рисунке 3.3 показаны спектр поглощения ОПС (кривая 1) и спектры поглощения и флуоресценции эозина в ЛБ пленке (кривые 2, 3). Из рисунка 3.3 видно, что спектр поглощения ОПС существенно перекрывается со спектрами поглощения и флуоресценции красителя. Это обеспечивает достаточно высокую степень влияния поля плазмонных колебаний ОПС на возбуждение и радиационные переходы в молекулах.

D:\UserData\Desktop\Рис дис 3,3а.tif

Рисунок 3.3 – Нормированные спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3) ОПС (1) и ЛБ–пленок эозина (2, 3)

Интеграл перекрытия спектров поглощения ОПС и красителя равен 38,7 о.е. Перекрытие спектра поглощения ОПС со спектром флуоресценции молекул эозина составляет 34,7 о.е. Из этого следует ожидать, что плазмонный эффект в большей степени будет влиять на скорость возбуждения молекул красителя, чем на спонтанную флуоресценцию. Оптическая плотность трехслойной ЛБ пленки эозина на стекле в максимуме полосы поглощения составляет ~0,007. На поверхности ОПС оптическую плотность пленки красителя трудно оценить из-за эффектов рассеяния света островками Ag и низкого значения оптической плотности.

Дистанционная зависимость влияния плазмонного эффекта на интенсивность флуоресценции красителя представлена на рисунке 3.4. С ростом расстояния между поверхностью ОПС и ЛБ пленкой красителя интенсивность свечения растет, а затем падает. На вставке показана дистанционная зависимость интенсивности флуоресценции.

Наибольшее усиление интенсивности флуоресценции, в 4,75 раз, наблюдается на расстоянии *h*≈6–8 нм, и коэффициент усиления последовательно снижается с дальнейшим увеличением расстояния между поверхностью ОПС и нижней границы красителя с 8 до 14 нм. Полученные результаты согласуются с данными, полученными для Ферстеровского переноса энергии в ЛБ–пленках на ОПС, описанные в подпункте 4.2.1.

D:\UserData\Desktop\Рис дис 3,4а.tif

1 – на стекле, 2 – 0 нм, 3 – 4 нм, 4 – 6 нм и 5 – 14 нм

Рисунок 3.4 – Спектры флуоресценции эозина на стекле (1) и ОПС (2–5), покрытых разной толщиной полимера ПДОАМ

Примечание – На вставке – дистанционная зависимость интенсивности флуоресценции

Усиление флуоресценции на ОПС может быть связано как с прямым воздействием плазмонного эффекта на скорость флуоресценции, так и с ростом скорости поглощения света молекулами красителя. Как указано выше, поглощение света ЛБ пленками на ОПС не удалось измерить с высокой точностью. Поэтому были измерены квантовые выходы флуоресценции *Фfl*, которые непосредственно характеризуют скорости флуоресценции. Пленка красителя на стекле имеет *Фfl*=0,04, а для пленки непосредственно на ОПС *Фfl*=0,011. При отдалении пленки эозина от ОПС на расстояние 6 нм получено *Фfl*=0,127, т.е. при этом расстоянии скорость флуоресценции увеличивается в 3,18 раза. Из этого следует, что в усиление интенсивности флуоресценции в 4,75 раза под влиянием плазмонов Ag наряду с ростом скорости радиационного распада возбужденных молекул дает вклад и увеличение скорости возбуждения молекул красителя.

Результаты измерений кинетики затухания флуоресценции ЛБ пленок эозина на ОПС приведены на рисунке 3.5 и в таблице 1. Для пленок красителя на стекле кинетика флуоресценции описывается моноэкспоненциальной функцией с =0,98 нс. На ОПС кривые затухания свечения описываются двумя экспонентами. При этом вклад первой экспоненты в суммарную кинетику затухания значительно выше, чем второй.

D:\UserData\Desktop\Рис дис 3,5.tif

1 – на стекле, 2 – 0 нм, 3 – 4 нм, 4 – 6 нм и 5 – 14 нм

Рисунок 3.5 – Кинетика затухания флуоресценции пленок эозина на стекле (1) и ОПС, покрытых полимерной ПДОАМ пленкой разной толщиной

Из таблицы 3.1 видно, что контакт пленки красителя с поверхностью НЧ Ag приводит к сокращению среднего времени жизни флуоресценции () с 0,98 нс до 0,43 нс. С увеличением расстояния от поверхности НЧ до нижней границы пленки красителя время жизни флуоресценции возрастает, но при *h*=6 нм оно принимает свое минимальное значение =0,42 нс. Дальнейшее удаление молекул красителя от поверхности ОПС приводит к монотонному росту . Эти данные также подчеркивают, что расстояния 6-8 нм от слоя молекул флуорофоров до НЧ Ag являются наиболее оптимальными для плазмонного влияния на флуоресценцию красителей [54, p. 113002; 192, p. 7091; 198, p. 1; 204].

Таблица 3.1 – Время жизни флуоресценции при различных толщинах экранирующего полимерного слоя

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Образец | Расстояние от ОПС, нм | , нс | *τ* 1, нс | *α*1, % | *τ* 2, нс | *α*2, % | *χ2* |
| На стекле | – | 0,98 | 0,98 | 100 | – | – | 0,98 |
| На ОПС | 0 | 0,43 | 0,32 | 82 | 0,92 | 18 | 1,15 |
| 2 | 0,52 | 0,34 | 81 | 1,29 | 19 | 1,02 |
| 4 | 0,50 | 0,34 | 76 | 1,0 | 24 | 1,32 |
| 6 | 0,42 | 0,26 | 80 | 0,81 | 20 | 1,40 |
| 8 | 0,51 | 0,34 | 78 | 1,13 | 22 | 1,07 |
| 10 | 0,54 | 0,35 | 75 | 1,12 | 25 | 1,47 |
| 14 | 0,78 | 0,42 | 70 | 1,52 | 30 | 1,36 |

Такое поведение времени жизни флуоресценции можно объяснить тем, что в системе «НЧ металла – молекула красителя» может иметь место конкуренция между плазмонным влиянием на скорость излучательного распада *S*1–состояния красителя и переносом энергии от молекул эозина к НЧ Ag [191, p. 11286; 205]. Наряду с этим, возможен и обратный перенос энергии от плазмонных НЧ к молекулам красителей [205, p. 118000-1], приводящий к затягиванию флуоресценции красителей. Возможно, это является причиной появления второй экспоненты в кинетике флуоресценции красителя на ОПС.

Полученные данные свидетельствует о том, что в ближнем поле плазмонных НЧ серебра происходит увеличение скорости распада синглет-возбужденного состояния (*S*1) молекул красителей. При этом плазмонный эффект способствует усилению потока излучения (*S*1→*S*0) возбужденных молекул красителя. Наряду с этим имеет место и дистанционно-зависимый FRET от красителя к НЧ металла.

Рассмотрим свойства длительной люминесценции эозина в ЛБ пленках. При фотовозбуждении длиной волны *λexc* =530 нм максимум полосы ЗФ регистрируется на *λmax*=570 нм, а максимум фосфоресценции на *λmax*=710 нм (рисунок 3.6). При этом на стекле интенсивность ЗФ выше интенсивности фосфоресценции в 2,3 раза.

С увеличением расстояния между поверхностью ОПС и пленкой красителя интенсивности ЗФ и фосфоресценции растут. На вставке рисунка 3.6 показана дистанционная зависимость коэффициента усиления интенсивности ЗФ и фосфоресценции. Максимум усиления обоих видов затяжного свечения на ОПС наблюдается, как и для флуоресценции, при *h*≈6–8 нм. При этом интенсивность ЗФ увеличивается в 3,4 раза, а фосфоресценция – 2,9 раза. Дальнейшее увеличение толщины полимерного слоя приводит к падению интенсивности свечений.

**D:\UserData\Desktop\Рис дис 3,6.tif**

1 – на стекле;2 – 0 нм, 3 – 4 нм, 4 – 6 нм и 5 – 14 нм

Рисунок 3.6 – Спектры ЗФ и фосфоресценции эозина на стекле (1) и ОПС (2–5), покрытых разной толщиной полимера ПДОАМ

Примечание – На вставке показана дистанционная зависимость коэффициента усиления интенсивности ЗФ (I) и фосфоресценции (II)

Согласно [5, с. 49] в однородных средах ЗФ эозина имеет термоактивационную природу (*T*1⟿*S*1) и ее интенсивность всегда ниже интенсивности фосфоресценции, а время жизни ЗФ совпадает с длительностью фосфоресценции. При высокой концентрации триплетных молекул эозина в жидких растворах или их плотной упаковке в твердых средах возможна реакция триплет–триплетной аннигиляции (ТТА) [206, 207]. В [208] было показано, что в ЛБ пленках эозина плотная упаковка молекул красителя способствует развитию статической ТТА. Это приводит к изменению соотношения интенсивностей ЗФ и фосфоресценции, и отражается в кинетике затухания свечений. В данном случае доминирование ЗФ над фосфоресценцией свидетельствует о присутствии аннигиляционной компоненты в коротковолновой полосе длительной люминесценции.

Как уже отмечалось вначале, излучательный переход *T*1→*S*0 в молекулах, приводит к их фосфоресценции лишь благодаря наличию разрешенного излучательного перехода *S*1→*S*0 [81, с. 230]. По этой причине дистанционные зависимости интенсивности ЗФ и фосфоресценции качественно подобны дистанционной зависимости флуоресценции слоя красителей над ОПС. Плазмонные эффекты проявляют себя именно в разрешенных по спину радиационных переходах *S*1→*S*0. Специфика триплетных возбужденных состояний молекул заключается в их взаимодействии с синглетными состояниями *S*1 за счет СОВ между *T*1 и *S*1. Фактор СОВ выступает лишь в качестве своеобразного масштабного множителя, приводящего к перенормировке наблюдаемого излучательного процесса. На характерных расстояниях порядка ферстеровского радиуса синглет-синглетного переноса энергии будут происходить наиболее заметные изменения в интенсивностных и кинетических характеристиках радиационных процессов с участием *Т*-состояний молекул, вызванные действием ближних (плазмонных) полей НЧ. Заметим, что и безызлучательная передача энергии от *Т*-возбужденных молекул красителя к НЧ будет осуществляться исключительно по индуктивно-резонансному механизму. Поэтому характерным пространственным масштабом плазмон-молекулярного процесса служит ферстеровский, а не декстеровский радиус.

Результаты измерений кинетики затухания ЗФ и фосфоресценции ЛБ пленок эозина на стекле и ОПС приведены на рисунке 3.7. Начальную часть кинетики затухания можно описать степенной функцией, а долговременную – экспоненциальной. Значения показателя степенной функции (*n*) и длительности свечения (*τ*), вычисленной по экспоненциальной части кинетических кривых, приведены в таблице 3.2. На стекле начальная часть кинетики ЗФ, описываемая степенной зависимостью, вызвана ТТА [209, 210]. Начальный участок кривой затухания фосфоресценции также аппроксимируется степенной функцией. Это позволяет предположить, что ТТА вносит доминирующий вклад в деактивацию триплетных молекул эозина на начальной стадии затухания после возбуждения. Долговременная часть (*τ*>0,5 мс) кинетики затухания ЗФ обусловлена обратной интеркомбинационной конверсией (ИКК) из T1 в S1 состояние, о чем свидетельствует равенство времен затухания обоих свечений (*τDF*=2,6 мс, *τph=*2,7 мс). В работе [208, p. 178] нами было показано, что при низких концентрациях красителя в пленке аннигиляционная ЗФ лучше описывается индуктивно-резонансным механизмом [209, p. 354; 210, p. 642], а при высоких – обменно-резонансным [211, 212]. В данных ЛБ пленках, как было указано выше, концентрация красителя была невысокой. Поэтому следует предположить, что начальная часть кинетики ЗФ обусловлена индуктивно–резонансным взаимодействием триплетных молекул.

D:\UserData\Desktop\Рис дис 3,7.tif

1 – ЗФ на стекле;2 –фосфоресценция на стекле, 3 –ЗФ на ОПС, 4 – фосфоресценция на ОПС

Рисунок 3.7 – Кинетика затухания ЗФ (1,3) и фосфоресценции (2,4) эозина на стекле (1, 2) и ОПС (3, 4), покрытых тремя слоями ПДОАМ

Таблица 3.2 – Анализ кинетики затухания ЗФ и фосфоресценции

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Образец | Расстояние от ОПС, нм | *I~ t-n* | | *τ*, мс | |
| *nDF* | *nph* | *τDF* | *τph* |
| На стекле | – | 0,305 | 0,24 | 3,0 | 3,37 |
| На ОПС | 0 | 0,336 | 0,222 | 2,47 | 2,57 |
| 4 | 0,371 | 0,295 | 2,27 | 2,37 |
| 6 | 0,374 | 0,320 | 1,88 | 1,86 |
| 8 | 0,376 | 0,335 | 2,23 | 2,43 |
| 10 | 0,362 | 0,298 | 2,30 | 2,51 |
| 14 | 0,366 | 0,285 | 2,65 | 2,85 |

Для ЛБ пленок, контактирующих с поверхностью ОПС, можем видеть увеличение скорости затухания ЗФ и фосфоресценции, что проявляется в увеличении величины показателя *n* и сокращении времени жизни *τ* (рисунок 3.8). С ростом расстояния между флуорофором и ОПС показатель степенной функции *n* достигает максимума при 6 нм. При этом расстоянии величина *τ* такжеимеет минимальное значение (рисунок 3.8).

D:\UserData\Desktop\Рис дис 3,8.tif

1 – флуоресценции; 2 – ЗФ; 3 – фосфоресценция

Рисунок 3.8 – Зависимость времен жизни различных видов люминесценции эозина от расстояния между пленкой красителя и ОПС

Представленные данные показывают, что наибольший вклад в усиление ЗФ на ОПС дает начальная часть кинетической кривой затухания. Долговременной участок кинетической кривой менее подвержен влиянию НЧ Ag. В случае фосфоресценции увеличение интенсивности свечения практически одинаково на всем временном диапазоне. Неодинаковое увеличение интенсивности свечения на различных участках кинетики затухания ЗФ свидетельствует о различных механизмах влияния плазмонного эффекта на безызлучательный триплет-синглетный переход (*T*1⟿*S*1) и на статическую аннигиляцию триплет-возбужденных молекул:

*T1+T1→[T1+T1]→S1+S0→2S0+hνDF*. (3.1)

Выше было отмечено (рисунок 3.6), что на ОПС среднее усиление ЗФ составляет 3,4 раза, а фосфоресценции – 2,9 раза. Значения коэффициента усиления на разных временных отрезках *t1* (0,03-0,06 мс) и *t2* (2,0-2,2 мс) приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Зависимость коэффициента усиления интенсивности ЗФ и фосфоресценции на разных временных участках

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Расстояние от ОПС, нм | *I*ОПС/*I*стекло | | | |
| ЗФ | | Фосфоресценция | |
| *t1* | *t2* | *t1* | *t2* |
| 4 | 2,8 | 1,6 | 2,3 | 2,2 |
| 6 | 3,6 | 1,9 | 2,8 | 2,5 |
| 8 | 2,7 | 1,5 | 2,7 | 2,1 |

Высокий коэфициент усиления начальной части кинетики затухания ЗФ может быть связан с эффективным влиянием НЧ Ag на индуктивно-резонансное взаимодействие триплетных молекул красителя, которое приводит к реакции статической аннигиляции (3.1) по механизму Ферстера [209, p. 354; 210, p. 642]. Заметим, что такая пространственно-протяженная аннигиляция Т-состояний, протекающая по индуктивно-резонансному механизму на масштабах длины ферстеровского радиуса качественно подобна синглет-синглетной аннигиляции, и она должна быть чувствительна к вариациям ближнего поля плазмонных НЧ. Различия в усилении фосфоресценции и долговременного участка ЗФ также свидетельствуют о неодинаковом влиянии плазмонного поля на излучательный *T*1→*S*0 и безызлучательный *T*1⟿*S*1 переходы.

Таким образом, установлено, что в ближнем поле НЧ Ag происходит ускоренная дезактивация возбужденных синглетных и триплетных состояний молекул эозина как по радиационному, так и по безызлучательному каналам. В силу этого плазмонный эффект проявляется как в увеличении интенсивности, так в сокращении длительности флуоресценции, ЗФ и фосфоресценции гибридных органических систем с металлическими компонентами. Оптимальное расстояние, на котором достигается максимальное усиление всех видов свечений, составляет ~6-8 нм и приближенно совпадает с ферстеровским радиусом безызлучательного индуктивно-резонансного процесса.

Для интерпретации экспериментальных результатов предложена математическая модель, рассматриваемая в следующем подразделе.

**3.2 Математическая модель усиления и тушения люминесценции в присутствии плазмонных НЧ**

Выражение для скорости  спонтанной эмиссии молекулы люминофора может быть записано в следующем виде [213-215].

 (3.2)

где  – вектор электронного дипольного момента перехода в молекуле донора.

Для интерференционного слагаемого скорости радиационного канала распада, т.е. для третьего слагаемого в (3.2) ~ , характерна степенная дистанционная зависимость, где *r* – расстояние от центра НЧ до молекулы. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от молекулы донора на плазмонные моды НЧ, с последующим затуханием этих мод, характеризуется скоростью *U* такого процесса [216, 217].

, (3.3)

а для шаровой изотропной НЧ эта скорость пропорциональна мнимой части скалярной поляризуемости 

, *r > R*,  (3.4)

где  – диэлектрическая проницаемость среды на частоте перехода  в молекуле донора;

*R* – радиус НЧ.

Как и прежде, свое начало радиус вектор **r** берет в центре НЧ. Параметр  в (3.4) – угол между векторами **r** и **p**. Тогда при радиальной ориентации диполя получаем  и .

Для дипольной динамической поляризуемости *α*(*ω*) на частоте *ω* шаровой частицы радиуса *R* выполняется соотношение:

 (3.5),

где  – диэлектрические проницаемости материала частицы и окружающей среды, соответственно. В случае комплекснозначной проницаемости  для действительной и мнимой частей поляризуемости *α*(*ω*) получаем:

 (3.6),

 (3.7).

В свою очередь, частотная дисперсия диэлектрической проницаемости  металла, а также ее действительная и мнимая части  определяются выражениями (плазменная частота металла):

 (3.8),

, . (3.9)

Сечение поглощения света НЧ, без учета молекулярного поглощения на частоте *w* на основе (3.7) может быть записано в виде:

 (3.10)

Для частот *w* меньших частоты плазмонного резонанса в шаре, т.е. при  из (3.7) следует, что . Тогда для острых углов  вклад интерференционного слагаемого в суммарную скорость радиационного канала распада будет положительным, и интенсивность люминесценции в таких условиях будет монотонно возрастать с уменьшением расстояния *r* от молекулы, до центра НЧ. Однако следует учитывать, что эта интенсивность определяется не только скоростью радиационного распада (3.2), но и скоростью (3.3)–(3.4) безызлучательного переноса энергии от флуорофора к НЧ. Таким образом, экспериментально регистрируемой величине люминесцентного сигнала следует сопоставлять не формулу (3.2), а спектральную плотность  числа спонтанно излучаемых фотонов, которая может быть записана в виде [215, p. 1910]

 (3.11)

где  – резонансная частота лоренцева контура спектральной полосы люминесценции донора;

 – суммарная скорость распада возбужденного электронного состояния, которая одновременно является и полной шириной линии возбужденного состояния молекулы;

*K* – скорость внутримолекулярной безызлучательной релаксации.

Квантовый выход люминесценции на определенной частоте *w*, т. е. парциальный квантовый выход *h* свечения определяется отношением . Из (3.11) видно, что зависимость величины  от расстояния *r* определяется не только скоростью излучения (3.2), но и скоростью  тушения формула (3.4). Спектральная плотность  на частоте  молекулярного перехода принимает вид:

 (3.12)

Далее, для простоты анализа (3.12) предположим, что скорость K внутримолекулярной релаксации мала по сравнению со скоростью тушения . Парциальный квантовый выход свечения  будет монотонно увеличиваться вплоть до 1 с ростом *r*, по мере того как будет резко уменьшаться скорость . Однако на малых расстояниях, меньших ферстеровского радиуса *RF* тушения возбужденных молекул плазмонными НЧ, будет выполняться неравенство , и тогда , т.е. возникает режим сильного тушения люминесценции НЧ.

Таким образом, разумно предположить, что в силу различных дистанционных зависимостей функций (3.2) и (3.4), на расстояниях ферстеровского радиуса индуктивно-резонансной реакции складывается паритет скоростей активации-тушения возбужденных молекулярных состояний, и в результате формируется характерный радиус *rm* ~ *RF*, на котором интенсивность запаздывающей люминесценции будет максимальной. Учитывая, что *RF* составляет величину около 6–8 нм, приходим к заключению, что и оптимальный радиус *rm* для триплет-задействованных реакций будет иметь схожие значения с *RF* для синглетных процессов, что и наблюдалось в проведенных нами экспериментах [204, p. 116594-1]. Из предложенной математической модели следует, что, как и в зарегистрированных экспериментальных сериях, дистанционные зависимости интенсивности ЗФ и фосфоресценции качественно подобны дистанционной зависимости «обычной» – быстрой флуоресценции слоя молекул красителя над ОПС. Плазмонные эффекты в радиационных процессах с участием возбужденных триплетных состояний молекул становятся возможными благодаря взаимодействию триплетного состояния *T*1 с синглетным состоянием *S*1 за счет спин-орбитальной связи.

**3.3 Влияние НЧ Ag и Au на люминесцентные свойства ксантенового красителя в пленках Ленгмюра–Блоджетт**

Для изучения влияния химической природы НЧ было исследовано влияние НЧ Ag и Au, полученных методом магнетронного напыления,на спектрально-люминесцентные характеристики эозина [218]. Детали приготовления островковых металлических пленок и их СЭМ изображения описаны в подразделе 2.4.

Образцы были приготовлены с помощью ЛБ технологии, описанным выше способом. Расстояние от нижнего края ЛБ пленки красителя до поверхности металлической пленки было фиксировано и равным 6 нм. Концентрация молекул красителя в пленке была равна 20 моль% по отношению к полиамфолиту. Перенос монослоя красителя осуществляли при постоянном поверхностном давлении π =30 мН/м по *Z*-типу.

На рисунке 3.9 показаны спектры поглощения эозина, нанесенного на поверхность кварцевого стекла (1), и на поверхность ОПЗ и ОПС (2).

D:\UserData\Desktop\Погл на ОПс21.tifD:\UserData\Desktop\Погл на ОПс2.tif

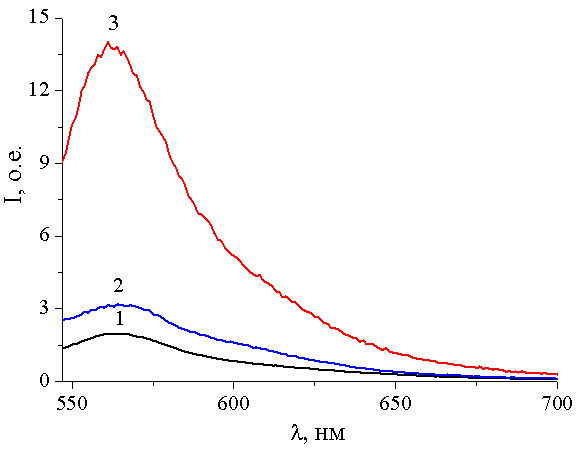
а б

а – на поверхности ОПЗ; б – на поверхности ОПС

Рисунок 3.9 – Спектры поглощения эозина на стекле (1) и на островковой металлической пленке (2)

Спектры флуоресценции были исследованы при атмосферном давлении (рисунок 3.10а). Интенсивность флуоресценции Эозина увеличилась в 6,4 [219] и 1,5 раз на ОПС и ОПЗ, соответственно, по сравнению с контрольным образцом, не содержащим металлических НЧ.

При этом, по сравнению с образцом на стекле, не содержащим металлических НЧ, интенсивность фосфоресценции эозина на ОПС увеличилась в 4,7 раза, а на ОПЗ увеличение не наблюдается (рисунок 3.10б, таблица 3.4).

 D:\Dilara\Докторантура\Диссертация\РИСУНКИ\SIF GIF.tif

а б

1 – на стекле; 2 – на поверхности ОПЗ; 3 – на поверхности ОПС

Рисунок 3.10 – Спектры флуоресценции (а), ЗФ и фосфоресценции (б) эозина при *λexc* =532 нм

Таблица 3.4 – Коэффициенты усиления интенсивности и времена жизни флуоресценции и фосфоресценции эозина на ОПС и ОПЗ

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Образцы |  | *τfl*, нс |  | *τphos*, мс |
| на стекле | – | 0,57 | – | 2,5 |
| на ОПС | 6,4 | 0,24 | 4,7 | 1,5 |
| на ОПЗ | 1,53 | 0,31 | 0,7 | 2,1 |

Таким образом, в ближнем поле НЧ серебра и золота наблюдается усиление интенсивности флуоресценции молекулы эозина. При этом установлено, что фактор усиления интенсивности флуоресценции на ОПС практически в 4 раза больше, чем на ОПЗ. На ОПС интенсивность длительной люминесценции красителя также увеличивается, что не наблюдается в присутствии НЧ золота. Было зарегистрировано уменьшение времени жизни флуоресценции и длительной люминесценции на ОПС и ОПЗ. Полученные данные свидетельствуют об увеличении скорости распада *S1*- и *Т1*-состояний молекул эозина на металлических островковых пленках.

Локализованный поверхностный плазмонный резонанс является привлекательной характеристикой металлических НЧ. Расположение и интенсивность резонанса можно объяснить на основе размера, формы, компонентов НЧ [30, p. 11236] и показателя преломления окружающей среды, поэтому он широко применяется в фотолюминесценции, фотовольтаике [220-222], медицине, лазерной технике, фотокаталитике, а также используется для химических и биологических сенсоров и многих других областей.

**4 Влияние ЛОКАЛИЗОВАННОГО ПЛАЗМОННОГО ЭФФЕКТА НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРАХ**

На процессе ферстеровского переноса электронной энергии основаны многие важные фотофизические и фотохимические процессы [92, c. 222]. В настоящее время сохраняется значительный интерес к ферстеровскому переносу энергии из-за его потенциала для использования в оптической ближнепольной микроскопии высокого разрешения [223-225], фотонике, оптоэлектронике, фотовольтаике [226-228], а также FRET применяется для изучения белков и протеинов, для создания биосенсоров [88, p. 746] и др.

В последнее время внимание исследователей стали привлекать механизмы переноса энергии в донорно-акцепторных парах в различных средах в присутствии плазмонных НЧ. Металлические НЧ могут использоваться как для улучшения эффективности поглощения и излучения света, так для увеличения скорости переноса энергии, что может привести к созданию более эффективных устройств.

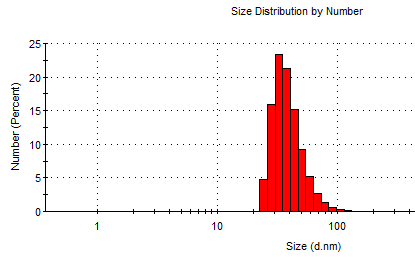
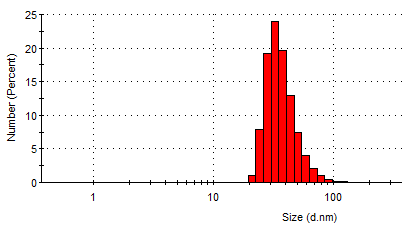
Недавние теоретические и экспериментальные исследования показали, что плазмонные НЧ могут влиять на скорости и эффективности передачи энергии в донорно-акцепторных парах вблизи плазмонных наноструктур [93, p. 3650; 94, p. 8287; 229-232]. Однако исследования этого процесса для широкого круга соединений все еще отсутствуют.

**4.1 Фёрстеровский перенос энергии в жидких растворах в присутствии наночастиц серебра**

4.1.1 Влияние плазмонных наночастиц Ag и Au на FRET в донорно-акцепторной паре

Изучено влияние плазмонных НЧ Ag и Au на скорость переноса энергии в донорно-акцепторной паре, включающей нильский красный (НК, донор) – оксазин 1 (О1, акцептор). В качестве растворителя был использован этанольный спирт, очищенный по методике [5, с. 273].

НЧ Ag и Au в этиловом спирте получены абляцией металлической мишени (Ag или Au) второй гармоникой твердотельного Nd:YAG лазера по методике, описанной в главе 2.4. Средний диаметр частиц был равен 40±12 нм для НЧ серебра и 38±10 нм для НЧ золота (рисунок 4.1). Концентрация НЧ Ag и Au в донорно-акцепторных растворах, и чистых растворах донора изменялась от 10-14 до 10-12 моль/л.

а б

а – Ag; б – Au

Рисунок 4.1 – Распределение размеров НЧ

Спектры поглощения и флуоресценции донора и акцептора энергии, а также спектры поглощения НЧ Ag и Au показаны на рисунке 4.2. Как видно из рисунка, интеграл перекрытия с НЧ золота гораздо больше, чем для НЧ серебра.

D:\UserData\Desktop\рис 4,1.tif

Рисунок 4.2 – Нормированные спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (1’, 2’) НЧ Ag и Au, НК (1, 1’) и О1 (2, 2’)

Был проведен поиск оптимальной концентрации молекул акцептора для осуществления переноса энергии для данной пары. Фотовозбуждение донорно-акцепторных растворов проводили на 532 нм (таблица 4.1).

Измерения показали, что максимальное тушение флуоресценции донора при добавлении акцептора наблюдается при концентрации 10-4 моль/л последнего. Эффективность переноса энергии *EЕТ* (таблица 4.1) была оценена по формуле (1.7). На рисунке 4.3 показана зависимость *τ0/τ* от концентрации акцептора в донорно-акцепторной паре НК+О1.

Таблица 4.1 – Время жизни донора *τD* и эффективность переноса энергии *EЕТ* в растворах НК+О1 с различной концентрацией акцептора

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *СА*, моль/л | *τD*, нс | *EЕТ* | *k*, с-1 |
| 0 | 3,2425 | – | – |
| 3·10-5 | 3,0578 | 0,057 | 0,186·108 |
| 6·10-5 | 2,96 | 0,087 | 0,294·108 |
| 10-4 | 2,8553 | 0,12 | 0,42·108 |

Рисунок 4.3 – Зависимость *τ0/τ* от концентрации акцептора в донорно-акцепторной паре НК+О1

Далее был изучен эффект плазмонных НЧ Ag и Au, полученных методом лазерной абляции, на донорно-акцепторные пары. В присутствии НЧ металлов Ag и Au наблюдается рост эффективности передачи энергии (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Времена жизни донора и эффективность переноса энергии в растворах НК+О1 с добавлением разной концентрации НЧ Ag и Au

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *СAg*, моль/л | НК+О1+НЧ Ag | | | | НК+О1+НЧ Au | | | |
| *τD*, нс | *EЕТ* | или , ·108 с-1 |  | *τD*, нс | *EЕТ* | или , 108 с-1 |  |
| Без акцептора | 3,242 | – | – | – | 3,242 | – | – | – |
| 0 | 2,853 | 0,12 | 0,42 | – | 2,853 | 0,12 | 0,42 | – |
| 10-14 | 2,804 | 0,135 | 0,481 | 1,14 | 2,838 | 0,1247 | 0,438 | 1,04 |
| 10-13 | 2,796 | 0,137 | 0,479 | 1,14 | 2,83 | 0,127 | 0,448 | 1,07 |
| 3·10-13 | 2,798 | 0,137 | 0,479 | *1,14* | *2,82* | *0,130* | *0,46* | *1,09* |
| 5·10-13 | *2,785* | *0,141* | *0,49* | 1,17 | 2,84 | 0,124 | 0,436 | 1,04 |
| 10-12 | 2,822 | 0,130 | 0,46 | 1,1 | 2,845 | 0,1226 | 0,434 | 1,03 |

При этом значение *ЕЕТ*, относительно значений без НЧ, выросло на 17,5 и 8% в присутствии НЧ Ag и Au, соответственно. Максимальное влияние на эффективность переноса энергии наблюдается при *CAg*= 5·10-13 моль/л для НЧ Ag и *CAg*= 10-13 моль/л для НЧ Au для данной донорно-акцепторной пары. В присутствии НЧ Ag и Au время жизни донора в отсутствие акцептора не изменилось.

Таким образом, исследовано влияние плазмонного резонанса НЧ Ag и Au на ферстеровский перенос энергии в этанольных растворах оксазиновых красителей. При этом усиление переноса энергии больше в присутствии НЧ Ag, чем в присутствии НЧ Au. В частности, увеличение эффективности передачи энергии в 2 раза выше для НЧ Ag, по сравнению НЧ Au. Плазмонные свойства НЧ золота несколько отличаются от свойств серебра из-за влияния межзонных переходов, которые в серебре расположены при более высоких частотах и поэтому оказывают меньшее влияние на молекулы флуорофоров [233]. Тем не менее, золото является более устойчивым к внешним воздействиям и биологически совместимо, что делает его широко используемым материалом для практических приложений [233, c. 106].

4.1.2 Влияние плазмонного эффекта НЧ серебра на FRET в различных донорно-акцепторных парах

Изучено влияние плазмонных НЧ Ag на безызлучательный ферстеровский перенос энергии в различных парах. Были исследованы пары кумарин 120 (КН120) – НС, Р6Ж – НС, КН120 – НК и Р6Ж – НК в этанольных растворах. Выбор данных донорно-акцепторных пар обусловлен различными интегралами перекрытия в них и, соответственно, различной эффективностью переноса энергии.

Для этого использовались растворы доноров (10-5 моль/л) и акцепторов (10-4 моль/л). В данном эксперименте концентрация НЧ Ag была постоянной и равной 10-13 моль/л. Нормированные спектры поглощения НЧ серебра, доноров и акцепторов представлены на рисунке 4.4.

D:\UserData\Desktop\4,7.tif

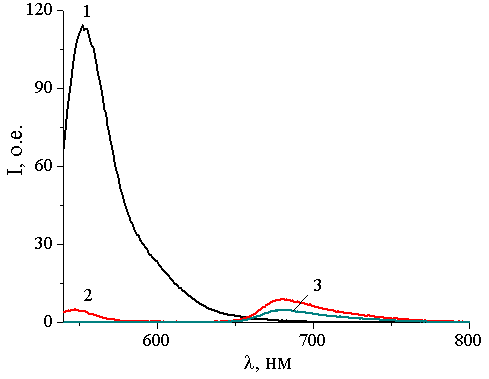
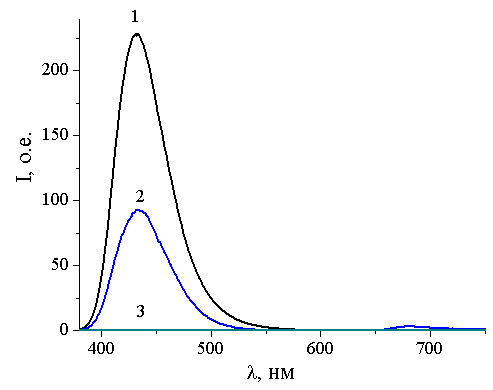
Рисунок 4.4 – Нормированные спектры поглощения НЧ серебра, КН120, Р6Ж, НК и НС и спектры флуоресценции КН120, Р6Ж, НК и НС

Длины волны возбуждения при регистрации спектров флуоресценции и кинетики затухания флуоресценции равны *λexc* =375 нм (для донора КН120) и *λexc* =488 нм (для донора Р6Ж). Средний диаметр НЧ Ag, полученных с помощью метода лазерной абляции, был равен 41 нм.

Интегралы перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора равны для пар Р6Ж+НК и Р6Ж+НС 2,136∙10-13 М-1 см3 и 2,974∙10-13 М-1 см3, а для пар КН120+НК и КН120+НС 3,189∙10-14 М-1 см3 и КН120+НС 8,77∙10-15 М-1 см3, соответственно.

Как видно из рисунка 4.4, спектры флуоресценции КН120 и Р6Ж имеют большой интеграл перекрытия со спектрами поглощения НК и нильского синего. В данном разделе будут изучены влияние НЧ серебра на донорно-акцепторные пары с различными интегралами перекрытия, соответственно, и с разной эффективностью переноса энергии.

На рисунке 4.5 представлены спектры флуоресценции образцов. Интенсивность флуоресценции доноров в присутствии акцептора – НС резко падает: КН120 в 2,5 раз, а Р6Ж в 23 раз. В присутствии другого акцептора – НК интенсивность флуоресценции КН120 падает в 1,5, а Р6Ж в 80 раз. Добавление НЧ серебра не приводит к значительным изменениям в интенсивности флуоресценции.



а б

а – КН120+НС при *λexc* =375 нм, б – Р6Ж+НС *λexc* =488 нм

Рисунок 4.5 – Спектры флуоресценции донора (1), донорно-акцепторной смеси (2) и акцептора (3)

В таблице 4.3 показаны времена жизни доноров в присутствии и в отсутствие акцептора и НЧ Ag, а также эффективность переноса энергии, расчитанная по формуле (1.7).

Как показывают данные, в присутствии НЧ Ag наблюдается рост эффективности переноса энергии на 14% для пары КН120–НС и 4,6% для пары Р6Ж–НС. Для пары КН120–НК рост эффективности переноса энергии равен 4%, а для Р6Ж–НК 2%.

Таблица 4.3 – Время жизни флуоресценции доноров и эффективность переноса энергии

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Образцы | *τD*, нс | *ЕET* |
| Донор – КН120 | | |
| КН120 | 3,77 | – |
| КН120+НЧ Ag | 3,77 | – |
| КН120+НС | 3,63 | 0,037 |
| КН120+НС+НЧ Ag | 3,61 | 0,042 |
| КН120+ НК | 3,595 | 0,046 |
| КН120+ НК+НЧ Ag | 3,59 | 0,048 |
| Донор – Р6Ж | | |
| Р6Ж | 4,1 | – |
| Р6Ж +НЧ Ag | 4,1 | – |
| Р6Ж+НС | 3,55 | 0,13 |
| Р6Ж +НС+НЧ Ag | 3,54 | 0,136 |
| Р6Ж+ НК | 3,452 | 0,158 |
| Р6Ж + НК+НЧ Ag | 3,439 | 0,161 |

Если сопоставить эти данные с интегралом перекрытия (таблица 4.4), то четкой динамики не наблюдается. Можно предположить, что в растворах присутствуют и другие тушители. А это, в свою очередь, влияет на интенсивность и длительность флуоресценции флуорофоров.

Таблица 4.4 – Интеграл перекрытия (*J*) донорно-акцепторных пар и рост эффективности переноса энергии в присутствии плазмонных НЧ Ag

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Донорно-акцепторные пары | *J*, М-1 см3 | Рост *ЕET*, % |
| Р6Ж + НС | 2,9710-13 | 4,6 |
| Р6Ж + НК | 2,9310-13 | 2 |
| КН120 + НК | 2,6710-14 | 4 |
| КН120+ НС | 8,7710-15 | 14 |

Как известно, усиление поля происходит преимущественно в непосредственной близости от поверхности плазмонных металлических наноструктур. Чтобы реализовать плазмон-усиленные процессы, нам нужно подвести молекулы флуорофора достаточно близко к поверхности металлических наноструктур. Одним из простых методов этого является растворение молекул флуорофора в коллоидном растворе металлических НЧ и позволить молекулам адсорбироваться на НЧ за счет электростатических и/или ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Однако, в отличие от экспериментов SERS, измерения плазмон-усиленных процессов в коллоидных растворах сильно страдают от тушения флуоресценции. Чтобы избежать тушения флуоресценции, обычно используются промежуточные слои, сделанные либо из полиэлектролитов, либо из диоксида кремния, чтобы отделить молекулы на несколько нанометров от металлических поверхностей. С другой стороны, если молекулы не адсорбировались на НЧ, относительные положения и расстояние между двумя типами частиц будет постоянно меняться из-за броуновского движения.

Кроме того, поскольку плазмонные металлические НЧ демонстрируют большие сечения поглощения и рассеяния, флуоресцентное излучение от одной гибридной наноструктуры «флуорофор–НЧ» может поглощаться или рассеиваться другими гибридными наноструктурами в растворе, если спектр излучения флуорофора перекрывается с полосой плазмонного резонанса [41, p. 194]. Эта проблема поглощения и рассеяния может объяснить, почему плазмон-усиленная флуоресценция редко наблюдается в растворах. Трудности, возникающие при измерении плазмон-усиленной флуоресценции в растворах, можно частично преодолеть путем осаждения как молекул флуорофора, так и металлических НЧ на твердые подложки или встраивания их в тонкопленочные матрицы. Таким образом, фиксируются положения двух типов оптических частиц и устраняется проблема поглощения и рассеяния, поскольку обычно присутствует только один слой металлических НЧ. Использование таких подложек и встраиваемых матриц делает ансамблевые измерения плазмон-усиленной флуоресценции более надежными и воспроизводимыми. Поэтому дальнейшие эксперименты были проведены в твердых пленках.

**4.2** **Плазмон-ускоренный безызлучательный перенос энергии в гибридных наноструктурах**

4.2.1 Плазмонный эффект в донорно–акцепторных парах красителей с различной эффективностью FRET

Эффективность переноса энергии любой донорно-акцепторной пары сильно зависит от спектральных свойств донорных и акцепторных молекул. А влияние металлических НЧ на спектральные свойства флуорофоров и донорно-акцепторных систем сильно зависит от расстояния между флуорофором и поверхностью металла. Для лучшего понимания влияния плазмонного резонанса металлических наноструктур на эффективность переноса энергии необходимо проведение более детальных исследований с учетом особенностей донорно-акцепторных пар. Для исследования взаимодействия между плазмонными НЧ и молекулами флуорофоров была использована ЛБ технология, которая позволяет создавать наноструктурированные пленки, где расстояния и ориентация между частицами и молекулами контролируемы и прогнозируемы [185, p. 524].

Изменяя расстояние между донорно-акцепторной системой и ОПС, а также варьируя степень перекрытия донорно-акцепторных спектров и полосы плазмонного резонанса плазмонных НЧ можно изменять эффективность FRET [96, p. 103; 98, p. 673]. В гибридных структурах с НЧ Ag и Au авторами работ [93, p. 3650; 94, p. 8287] было показано, что скорость переноса энергии зависит от степени перекрытия спектров плазмонов и донорно-акцепторной пары.

В настоящей работе [204, p. 116594-1] был исследован FRET в донорно–акцепторных парах с исходной различной эффективностью переноса энергии. В качестве доноров энергии были выбраны амфифильные производные флуоресцеина (дециловый эфир флуоресцеина) и родамина С (гептадециловый эфир родамина С), в качестве акцептора – амфифильный нильский красный (НК).

ОПС были приготовлены методом термического вакуумного напыления при остаточном давлении *Р*=5\*10-4 мм.рт.ст. Толщина пленок Ag во время напыления контролировалась с помощью SI TM106 film thickness monitor (Zhengzhou CY Scientific Instrument Co.). Толщина напыленных пленок была равна 5±0,03 нм. Термический отжиг пленок серебра проводили при атмосферном давлении при температуре 240°С в течение 10 минут. Морфологию и структуру пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3LMU (Tescan).

Как показали СЭМ-исследования (рисунок 4.6), после отжига в пленке образуются кластеры из частиц серебра почти правильной сферической формы с радиусом от 80–100 нм. Пространство между ними занимают НЧ с меньшим радиусом, равным 20–40 нм.

|  |  |
| --- | --- |
|  | D:\Dilara\Experiments 2022-11-02\Темирбаева Д.А. ZS\НЧ Ag\Desktop\рис 4.png |
| a | б |

а – СЭМ-изображение ОПС; б – схема образцов

Рисунок 4.6 – СЭМ-изображение ОПС (a) и схема донорно-акцепторного ансамбля на поверхности ОПС (б)

Затем на слой серебра методом ЛБ последовательно наносили пленки донора, затем акцептора энергии. Чтобы исключить процессы молекулярной агрегации и самотушения флуоресценции красителей для приготовления пленок люминофор смешивали с амфифильным полиамфолитом (рисунок 2.4) [171, p. 2109]. Для приготовления пленок красителей использовали ванну KSV Nima. Перенос монослоя красителей осуществляли по *Z*-типу при постоянном поверхностном давлении *π* =30 мН/м.

Толщина пленок донора и акцептора определялась числом монослоев красителей в пленке. Во всех образцах число монослоев красителей было равно 5. Пленки флуоресцеина и родамина С имели толщину около 10 нм. Толщина пленок нильского красного была равна 9,5 нм. Толщина была оценена на основе данных о геометрических размерах молекул, а также о положении молекул на поверхности раздела фаз из изотерм сжатия монослоев. Детальное описание физико-химических свойств монослоев на поверхности субфазы, а также технологии приготовления ЛБ пленок флуоресцеина и НК описано в работах [234, 235], для родамина С – в работе [171, p. 2109].

Концентрация донорных молекул в пленке была равна 20 моль% по отношению к полиамфолиту. Концентрация НК в пленках была равна 10 моль%. Изображение слоистой структуры пленок приведено на рисунке 4.6б. Расстояние от поверхности НЧ Ag контролировали с помощью монослоев стеариновой кислоты (длина молекулы ~2,1 нм). Число монослоев стеариновой кислоты варьировали от 0 до 5.

На рисунке 4.7 представлены нормированные спектры поглощения и флуоресценции ОПС, доноров и акцепторов энергии. Из рисунка видно, что максимум поглощения ОПС расположен на 420 нм, с полушириной полосы около 95 нм.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| a | б |

а – флуоресцеин–НК, б – родамин С–НК

Рисунок 4.7 – Нормированные спектры поглощения (1, 2, 3) и флуоресценции (2', 3') ОПС (1), донора (2, 2') и акцептора (3, 3')

Примечание – Штриховка – область перекрытия спектров донора и акцептора

Полосы красителей и пленок серебра перекрываются, что является необходимым условием для осуществления условий плазмонного эффекта. Спектры поглощения НК и свечения флуоресцеина, а также НК и родамина С имеют большое перекрытие. При этом для второй донорно-акцепторной пары интеграл перекрытия больше почти в 3,4 раза, чем для первой. В частности, для пары флуоресцеин–НК интеграл перекрытия равен 2,6·10-13 М-1 см3, для пары родамин С–НК это значение равно 8,75·10-13 М-1 см3. Радиус Фёрстера *RF* был определен по хорошо известной формуле на основе измеренных спектральных данных [2, p. 1; 91, c. 15]. При расчете предполагалось, что коэффициент экстинкции и квантовые выходы красителей в пленках не изменяются и имеют те же значения, что и для растворов. Величина квантовых выходов флуоресцеина и родамина С были равны 0,85 и 0,97, соответственно [5, c. 252]. Полученные значения *RF* равны 2,75 нм для пары родамин С–НК и 2,24 нм для флуоресцеин–НК.

Сначала была исследована дистанционная зависимость влияния плазмонных НЧ на спектрально-люминесцентные характеристики индивидуальных пленок данных красителей. Для этих целей нами были приготовлены пленки чистых доноров и акцептора энергии, а также их пленки, отделенные от серебра 0, 1, 3 и 5 монослоями жирной кислоты. Полученные данные показаны в таблице 4.5 и на рисунке 4.8.

Таблица 4.5 – Интенсивность флуоресенции и времена жизни красителей в ЛБ пленках при различном расстоянии до ОПС

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Образец | Расстояние до ОПС, нм | *I*, о.е. | *τ1D*, нс | *α1* | *τ2D*, нс | *α2* | , нс |
| Родамин С | | | | | | | |
| На стекле | – | 2,23 | 0,58 | 0,63 | 3,88 | 0,37 | 1,80 |
| На ОПС | 0 | 2,51 | 0,53 | 0,63 | 3,42 | 0,37 | 1,60 |
| 2,1 | 2,54 | 0,45 | 0,63 | 3,03 | 0,37 | 1,41 |
| 6,3 | 2,94 | 0,44 | 0,60 | 2,84 | 0,40 | 1,30 |
| 10,5 | 2,43 | 0,45 | 0,59 | 3,25 | 0,41 | 1,60 |
| Нильский красный | | | | | | | |
| На стекле | – | 0,28 | 0,49 | 0,62 | 2,67 | 0,38 | 1,32 |
| На ОПС | 0 | 0,26 | 0,49 | 0,61 | 2,57 | 0,39 | 1,30 |
| 2,1 | 0,27 | 0,45 | 0,53 | 1,62 | 0,47 | 1,00 |
| 6,3 | 0,33 | 0,39 | 0,53 | 1,36 | 0,47 | 0,85 |
| 10,5 | 0,29 | 0,44 | 0,70 | 1,97 | 0,30 | 0,90 |
| Флуоресцеин | | | | | | | |
| На стекле | – | 27,00 | 0,71 | 0,81 | 2,47 | 0,19 | 1,04 |
| На ОПС | 0 | 28,00 | 0,33 | 0,81 | 1,55 | 0,19 | 0,56 |
| 6,3 | 39,00 | 0,34 | 0,83 | 1,51 | 0,17 | 0,54 |

В случае чистого родамина С в присутствии НЧ Ag спектр поглощения и флуоресценции красителя практически не изменяется ни по форме, ни по положению. Как показали измерения, максимум спектров поглощения и флуоресценции приходится, соответственно, на 550 нм с полушириной полосы 73 нм и на 590 нм с полушириной полосы 48 нм. Когда ЛБ пленка красителя наносилась сразу на поверхность ОПС был зарегистрирован рост интенсивности свечения родамина С на 15%. Наибольший прирост интенсивности флуоресценции (на 25%) наблюдался при расстоянии от красителя до НЧ серебра ~ 6 нм. При больших расстояниях между молекулами флуорофора и НЧ наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции флуорофора.

Как видно из таблицы 4.5, в присутствии плазмонных НЧ происходит уменьшение длительности флуоресценции красителей (рисунок 4.8a). При расстоянии 6 нм от поверхности ОПС было зарегистрировано максимальное уменьшение длительности  (почти на 40%).

Для НК были получены аналогичные данные. Заметного сдвига максимумов полос поглощения (около 585 нм) и свечения (около 656 нм) зарегистрировано не было. Как и в случае родамина С, при расстоянии 6 нм до пленки серебра происходит максимальное уменьшение значения  (почти на 32%). Данное значение хорошо согласуется с расстоянием плазмон-усиленной флуоресценции (около 5 нм), полученной для одиночных молекул оксазинового красителя и НЧ золота [54, p. 113002-113005].

В случае чистого флуоресцеина нами также были приготовлены образцы без ОПС, при непосредственном контакте с ОПС и отделенные от серебра тремя монослоями жирной кислоты, поскольку, как показали предыдущие результаты, данное расстояние является оптимальным для плазмон-усиленной флуоресценции. Полученные результаты показаны в таблице 4.5 и на рисунке 4.8б. Как и в случае с остальными красителями, для флуоресцеина наблюдается сокращение времени жизни его флуоресценции (рисунок 4.4, таблица 4.1) при его контакте с пленкой Ag. При отделении пленок красителя и серебра тремя слоями стеариновой кислоты интенсивность свечения флуоресцеина увеличилась на ~40% (в 1,44 раза) при сокращении величины  на 40% (таблица 4.1, рисунок 4.8).

|  |  |
| --- | --- |
| **D:\Dilara\Experiments 2022-11-02\Темирбаева Д.А. ZS\НЧ Ag\Desktop\4.3a.png** | D:\Dilara\Experiments 2022-11-02\Темирбаева Д.А. ZS\НЧ Ag\Desktop\4.3б.png |
| a | б |

1 – на стекле, 2 – на ОПС, 3 – на расстоянии 6 нм от ОПС

Рисунок 4.8 – Кинетика флуоресценции родамина С (а) и НК (б) при различных расстояниях до ОПС

Примечание – На вкладке слева – интенсивность флуоресценции родамина С и НК при различном расстоянии от поверхности НЧ серебра

Кинетики затухания всех изучаемых красителей в ЛБ пленках описываются двухэкспоненциальным уравнением. Как известно, такая форма кривой является свидетельством испускания люминесценции различными центрами свечения [92, c. 78]. В нашем случае таковыми центрами могут выступать как агрегированные молекулы красителей, так и молекулы в условиях различного микроокружения [171, p. 2109]. Однако это не является целью настоящей работы. Как видно из рисунка 3 и таблицы 1, уменьшение времени жизни на поверхности пленок Ag происходит как по быстрой, так и по медленной компонентам. Это отображает влияние плазмонного эффекта на все центры свечения в исследуемых объектах.

Увеличение интенсивности излучения флуорофоров может быть связано с тем, что в плазмонном поле НЧ в образце возрастает как скорость возбуждения, так и скорость радиационного перехода (*S1* → *S0*) молекул красителя [1, p. 121]. Поскольку время жизни свечения красителя при этом сокращается, то можно утверждать, что происходит рост константы скорости переходов из возбужденного состояния *S1*. Различный эффект влияния на интенсивность флуоресценции на трех красителях возможно связан с тем, что, во-первых, молекулы отличаются величиной перекрытия спектров с полосой поглощения пленки Ag, а, во-вторых, различным соотношением констант скоростей излучательных и безызлучательных процессов.

При исследовании FRET в паре родамин С– НК донорно-акцепторные пленки возбуждали в полосе поглощения донора энергии. Измерения показали, что в присутствии красителя НК приводит к практически полному тушению флуоресценции родамина С (рисунок 4.9).

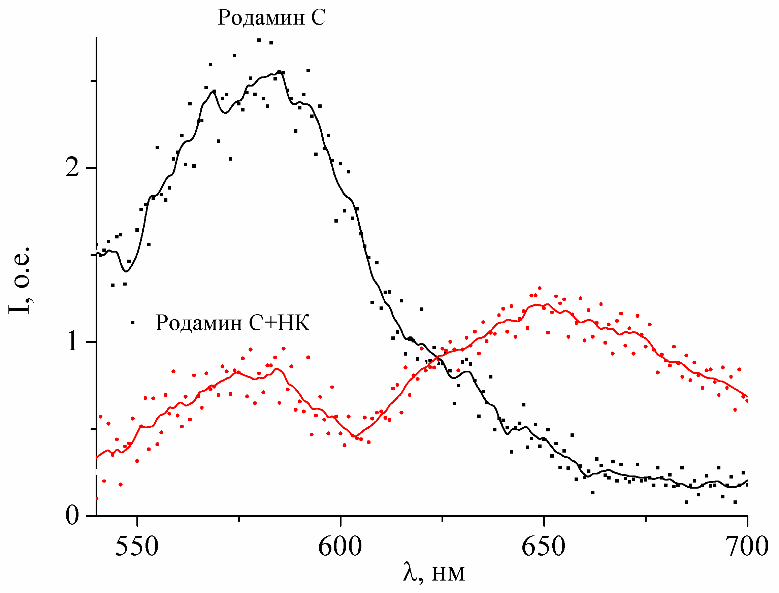


Рисунок 4.9 – Спектры флуоресценции донора и донорно-акцепторной пленки родамин С – НК

При *λexc*=450 нм ЛБ пленки НК была зарегистрирована его слабая флуоресценция. На рисунке 4.9 показаны кривые донорно-акцепторной пленки после вычитания спектра флуоресценции акцептора. Следовательно, длинноволновое свечение можно отнести к сенсибилизованной флуоресценции акцептора энергии, которая появилась в результате успешного переноса энергии в донорно-акцепторных парах.

В присутствии акцептора энергии было зарегистрировано уменьшение времени жизни донора энергии, это также подтверждает процесс переноса энергии в исследуемых донорно-акцепторных парах (таблица 4.6, рисунок 4.10).

Таблица 4.6 – Времена жизни флуоресценции родамина С (*λreg*=580 нм), флуоресцеина и НК (*λreg* =655 нм) при возбуждении в полосе поглощения донора

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| СА, моль% | *ЕE*T | *τfl*, нс | |
| *λD* | *λA* |
| Флуоресцеин – нильский красный | | | |
| 0 | – | 1,04 | – |
| 10 | 0,125 | 0,91 | 0,96 |
| Родамин С – нильский красный | | | |
| 0 | – | 1,80 | – |
| 10 | 0,360 | 1,15 | 1,00 |

При сравнении FRET для двух пар красителей при концентрации молекул акцептора, равной 10 моль%, видно, что в случае первой пары (флуоресцеин–НК) эффективность переноса энергии почти в 3 раза меньше эффективности переноса энергии второй пары (родамин С–НК). Это обсуловлено, в первую очередь, длительностью *τfl* донора энергии, во-вторых большим значением интеграла перекрытия для пары родамин С–НК, чем для первой пары.

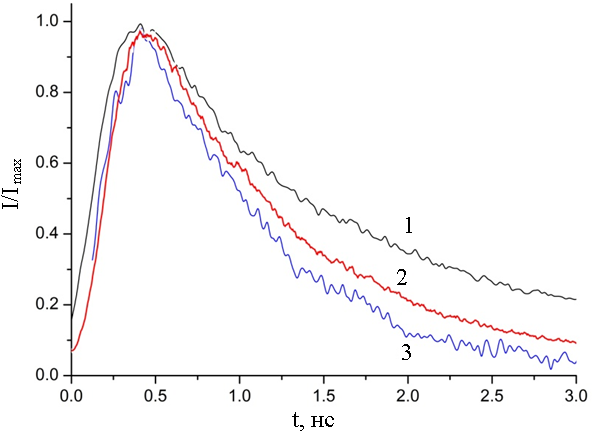


Рисунок 4.10 – Кинетики затухания флуоресценции ЛБ пленок родамина С (1) и пары родамин С–НК (2,3) в отсутствие (2) и при наличии (3) плазмонного эффекта

Далее были измерены кинетики затухания флуоресценции пленок донора и донорно-акцепторных пленок без ОПС и при их наличии. Результаты измерения представлены в таблице 4.7 и на рисунке 4.10. Константа скорости передачи энергии *kET* была оценена по методике работы [92, c. 310; 117, p. 11784; 118, p. 243] на основе данных об эффективности переноса энергии *EET* и времени жизни флуоресценции донора *τ0D*.

Как видно из таблицы 4.7, вследствие разного перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора, эффективность переноса энергии увеличивается от первой пары ко второй. Вместе с тем, для двух донорно-акцепторных пар наблюдается рост эффективности передачи энергии в присутствии НЧ серебра. При непосредственном контакте от пленки серебра было получено увеличение *ЕЕТ* в 2,8 и в 1,44 раз в случае флуоресцеина–НК и Родамина С–НК, соответственно.

Таблица 4.7 – Времена жизни флуоресценции доноров энергии в присутствии акцептора и островковой пленки серебра

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Образец | *τD*, нс | *ЕЕТ* | *kET*\*10-8 c-1 |
| Флуоресцеин – нильский красный | | | |
| Д+A | 0,91 | 0,125 | 1,4 |
| ОПС + Д+A | 0,37 | 0,35 | 5,2 |
| ОПС + 6 нм +Д+A | 0,35 | 0,34 | 5,0 |
| Родамин С – нильский красный | | | |
| Д+A | 1,15 | 0,36 | 3,1 |
| ОПС + Д+A | 0,82 | 0,49 | 5,3 |
| ОПС + 6 нм +Д+A | 0,75 | 0,42 | 4,0 |

Так как при расчете эффективности передачи энергии на стекле и на поверхности НЧ серебра были использованы времена жизни донора на стекле и ОПС, соответственно, можно предположить, что полученные данные показывают прямое влияние ЛПР на константу скорости передачи энергии. Оценка *kET* показала, что, несмотря на изначально низкую эффективность переноса энергии, в случае флуоресцеина и НК наблюдается рост константы переноса энергии почти в 3,7 раз при нанесении ЛБ пленок красителей на пленки серебра. При отдалении на 6 нм наблюдается увеличение *kET*почти в 3,6 раз по сравнению с первоначальным значением. При использовании родамина в качестве донора энергии максимальное увеличение скорости переноса энергии было почти в 2 раза меньше, чем для пары флуоресцеин–НК, и равно 1,7 раз.

Таким образом, для исследуемых ЛБ пленок красителей максимальное увеличение интенсивности флуоресценции наблюдается при расстоянии до ОПС ~6 нм. При дальнейшим отдалении молекул флуорофора от поверхности НЧ наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции красителя. Полученные результаты могут быть связаны с ростом скорости электронных переходов в молекулах красителя, которые находятся в ближнем поле металлических НЧ с возбужденными плазмонами, что подтверждается уменьшением длительности флуоресценции.

Показано, что в присутствии ОПС эффективность FRET может быть увеличена для большинства донорно-акцепторных пар. При этом в присутствии ОПС увеличение скорости передачи энергии больше для пары с исходной низкой эффективностью переноса энергии. Константа скорости переноса энергии возрасла почти в 4 раз для пары флуоресцеин–НК, и почти в 2 раза для пары родамин С–НК. Полученная разница показывает, что влияние ЛПР больше на процессах с низкой квантовой эффективностью. При этом необходимо принять во внимание, что интеграл перекрытия спектров поглощения акцептора и флуоресценции донора с зарегистрированным спектром поглощения ОПС немного больше для пары флуоресцеин–НК и флуоресцеин–родамин С, чем для родамин С–НК.

Полученные результаты могут служить основой для изучения фотоиндуцированных процессов в гибридных материалах типа «органический краситель-плазмонные НЧ», для молекулярной визуализации, для увеличения фоточувствительности при преобразовании солнечной энергии, а также для создания материалов с заданными свойствами, датчиков и преобразователей световой энергии.

4.2.2 Математическая модель влияния локализованного плазмонного резонанса на индуктивно–резонансный перенос энергии

Для интерпретации экспериментальных результатов использована математическая модель, которая показана в работе [96, p. 103], описывающая влияние ЛПР сферических металлических НЧ на FRET. Для апробации модифицированного варианта были использованы экспериментальные данные, рассмотренные в главе 4.2.1 и в работе [204, p. 116594-1].

В данной модели учитывается только одна из сферических плазмонных НЧ ОПС, наиболее близко расположенная к выделенной молекулярной донорно-акцепторной паре [236, 237]. СЭМ изображения (рисунок 4.6) указывают на достаточно изолированный характер отдельных НЧ. Поэтому в отличие от моделей работ [127, p. 784; 238, 239], где рассматривался сплошной однородный металлический слой, в данном случае уместно выделить в отдельный кластер лишь близлежащие частицы: плазмонную глобулу с радиусом *R* и отделенную от нее несколькими слоями стеариновой кислоты толщиной *h* одну донор-акцепторную молекулярную пару (рисунок 4.11). Ориентация молекулярных диполей донора  и акцептора  вблизи металлической НЧ носит случайный характер.

Распад электронно-возбужденного состояния молекулы донора возможен по одному из трех конкурирующих каналов (рисунок 4.6):

1. Излучательный распад  со скоростью  с образованием фотона люминесценции с энергией .
2. Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от донора к акцептору  со скоростью , где *rDA, rD, rA* – расстояния между молекулами донора (D) и акцептора (A), а также НЧ от центра до молекулы D или А, соответственно.
3. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения со скоростью  от молекулы донора к металлической НЧ , с образованием затухающего локализованного плазмона с энергией  (прямое тушение люминесценции донора металлической НЧ).

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а | б |

Рисунок 4.11 **–** a) фрагмент слоистой наноструктуры – кластер из близлежащих частиц: плазмонной НЧ Ag, часть слоя молекул стеариновой кислоты и отдельная донорно-акцепторная пара молекул красителей; б) донор-акцепторная пара молекул вблизи сферической НЧ

При наличии в ближней зоне молекул донора D и акцептора A плазмонной НЧ скорости всех трех каналов распада изменяют свою величину, т.е. становятся плазмонозависимыми. Внесение однородной или композитной НЧ в ближайшую окрестность молекулы с молекулярным диполем **p** изменяет локальное электромагнитное поле в месте ее нахождения, что может быть учтено введением общего дипольного момента системы «наночастица–молекула», содержащего вклад от поляризованной НЧ [96, p. 103]. Дипольная поляризуемость частицы представляет собой тензор второго ранга, если форма частицы отличается от сферической, например, является эллипсоидальной, и/или проводящая частица находится во внешнем магнитном поле [240, 241], формирующем анизотропные свойства электронной плазмы металла частицы [236, с. 722].

Выражения для скорости спонтанной эмиссии молекулы донора в отсутствие () и в присутствии () плазмонной НЧ могут быть записаны как [96, p. 103]

(4.1)

. (4.2)

В случае сферической частицы и в отсутствие внешнего магнитного поля тензор дипольной поляризуемости такой частицы редуцируется к своему скалярному прототипу [240, p. 524-530]. Первое слагаемое в (4.2) отвечает скорости радиационного распада донора в отсутствие НЧ, второе – вкладу в распад отраженного от НЧ поля. Третье слагаемое представляет собой результат интерференции двух названных каналов распада и может иметь любой знак «+» или «-» – в зависимости от фазового соотношения между скоростями распада. На основе (4.2) может быть выполнен компьютерный расчет частотных зависимостей (спектров) скорости радиационного распада донора, а также зависимости этой скорости от расстояния  между донором и НЧ. Даже без выполнения таких расчетов можно сделать некоторые предварительные заключения относительно дистанционной зависимости эффективности переноса от параметра *h*. Так второе слагаемое в (4.2) имеет зависимость (*h+R*)-6, тогда как третье, интерференционное – (*h+R*)-3. Таким образом, на относительно больших расстояниях *h* роль этого слагаемого может стать определяющей. Причем, как уже было отмечено, его знак может быть любым [236, с. 722].

Напряженность результирующего поля в точке размещения акцептора, т. е. поля донорного источника и отраженного поля НЧ может быть записана в виде . Тогда скорость безызлучательного переноса энергии на молекулу акцептора с дипольным моментом перехода , расположенную в точке  можем представить как

(4.3)

Результирующее выражение для скорости FRET может быть записано в виде (4.4)

, (4.4)

где  – удельная поляризуемость сферической НЧ;

 – Гауссовы контуры спектральных полос люминесценции донора и поглощения акцептора;

 – угол между направлением дипольных моментов переходов в соответствующих молекулах D и А и вектором, соединяющим центры тяжести молекул донора и акцептора;

 – угловой фактор. Первое слагаемое в (4.4) представляет собой скорость переноса энергии по Фёрстеру без влияния плазмонного поля (4.5) [96, p. 103; 236, с. 721]:

, (4.5)

где – угловой фактор ( – угол между направлением дипольных моментов переходов в соответствующих молекулах D и А и вектором, соединяющим центры тяжести молекул донора и акцептора),

– скорость переноса энергии между молекулами донора и акцептора, находящимися на расстоянии радиуса Фёрстера.

Удельная поляризуемость сферической НЧ:

, (4.6)

где  – диэлектрическая проницаемость на частоте  металлической НЧ;

– диэлектрическая проницаемость окружающей среды.

В конфигурации рисунка 4.6, в зависимости от направления векторов молекулярных диполей, выстроенных вдоль нормали к слою (*m*=0 или *m*=1), получаем , , .

Плазмонная НЧ в данной системе оказывает влияние не только на усиление спонтанных переходов в молекуле, но и на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от молекулы-донора на плазмонные моды НЧ и последующее затухание этих мод. Скорость такого процесса, обозначаемая как *U*, может быть записана в тензорной форме [217, p. 25]:

(4.7)

где *V* – объем НЧ.

Согласно математической модели, были проведены расчеты скоростей переноса энергии для донорно-акцепторных пар органических красителей, которые были экспериментально исследованы работе [204, p. 1]. В программе расчетов все три частицы: молекулы донора и акцептора, металлическая НЧ располагались вдоль одной прямой, а углы в рассматриваемой конфигурации были приняты равными нулю. Для определения интегралов перекрытия донорно-акцепторных пар, а также с плазмонным спектром ОПС использовались параметры аппроксимации спектров методом Гаусса. Расстояние между молекулами донора и акцептора принималось равным 1,2 нм для пары флуоресцеин–НК и 2,2 нм для пары родамин С–НК, что соответствует геометрическим размерам молекулы донора энергии с учетом их радиусов Ван-дер-Ваальса [242], оцененных при моделировании методами молекулярной механики АМ+ в пакете HyperChem 8.0. Радиус НЧ Ag взят равным 45 нм, а расстояние между центром молекулы донора и поверхностью НЧ Ag составляло 6 нм [204, p. 1].

Был проведен расчет дистанционной зависимости полной скорости переноса энергии для донорно-акцепторных пар флуоресцеин–НК (рисунок 4.12) и родамин С–НК. На оси абсциссы графика показано расстояние от центра НЧ Ag до центра молекулы донора.

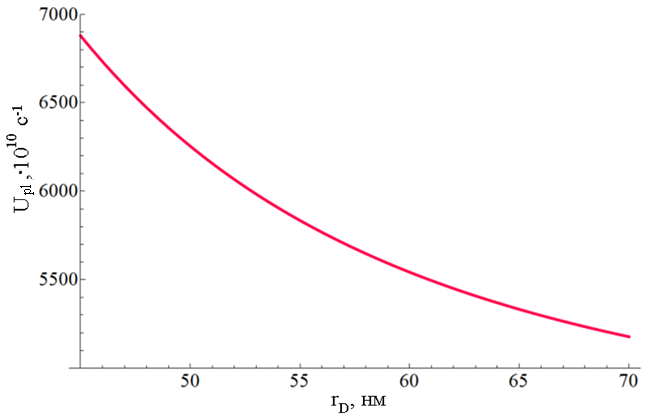


Рисунок 4.12 **–** Дистанционные зависимости полной скорости безызлучательного переноса энергии *Upl* над НЧ Ag для пары флуоресцеин–НК

Как видно из рисунка 4.12, увеличение расстояния от молекулы донора до плазмонной частицы приводит к степенному уменьшению скорости переноса энергии. Для пары родамин С–НК была получена аналогичная зависимость [236, с. 724]. Значения *Upl* существенно больше для пары флуоресцеин–НК. При расстоянии ~6 нм значения плазмон-повышенной скорости переноса энергии различаются в 3,6 раза для исследуемых донорно-акцепторных пар. Оценка коэффициента увеличения скорости переноса энергии *Upl/U0*дала значения 5,9∙103 и 29∙103 для пар родамин С–НК и флуоресцеин–НК, соответственно. Полученные зависимости хорошо коррелируют с данными, приведенными в работе [204, p. 1], где больший прирост эффективности переноса энергии наблюдается для пар с меньшей эффективностью FRET.

Также были оценены коэффициенты усиления флуоресценции отдельных молекул доноров и акцептора энергии *wsp* и скорость *U*(*ω, r*) безызлучательного переноса энергии от красителя к НЧ серебра (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Значения дипольных моментов перехода *p*, скорости флуоресценции молекул красителей *wsp* и скорости *U*(*ω, r*) безызлучательного переноса энергии от красителя к НЧ Ag

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Краситель | *p*, D | *wsp*0, с-1 | *wsp*, с-1 | *wsp/wsp*0 | *U*(*ω, r*), с-1 |
| Флуоресцеин | 6,23 | 0,8∙108 | 1,23∙109 | 15,4 | 0,08∙109 |
| Родамин С | 9,78 | 1,5∙108 | 2,1∙109 | 14,0 | 0,15∙109 |
| НК | 12,06 | 1,6∙108 | 2,0∙109 | 12,5 | 0,17∙109 |

Из таблицы видно, что коэффициент усиления флуоресценции больше для первого донора энергии (флуоресцеин), в то время как значения *U*(*ω, r*) больше для родамина С и НК. Возможно, именно это обстоятельство обуславливает меньший прирост значений *Upl*при осуществлении FRET между последними красителями. В то же время порядок величины скоростей *wsp* и *U*(*ω,r*)значительно меньше, чем для *Upl*, а следовательно, они вносят значительно меньший вклад в общий эффект усиления эффективности переноса энергии в присутствии плазмонных НЧ.

С целью поиска оптимальных условий для повышения эффективности процесса переноса энергии между органическими красителями нами был выполнен расчет зависимости полной скорости переноса энергии *Upl* от радиуса НЧ Ag (рисунок 4.13). Это связано с тем, что в работе [204, p. 116594-1] показано, что после отжига напыленной пленки серебра происходит образование кластеров из частиц серебра почти правильной сферической формы с радиусом в интервале 80–100 нм. Промежуточные участки между ними занимают НЧ с меньшим радиусом, равным 20-40 нм.

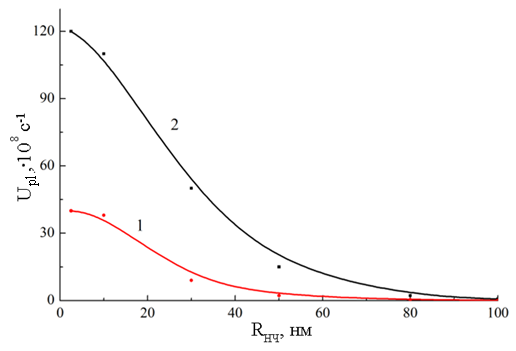


Рисунок 4.13 – Зависимость полной скорости переноса энергии *Upl* (1, 2) в присутствии НЧ Ag различного радиуса для пар родамин С–НК (1) флуоресцеин–НК (2)

Скорость переноса энергии для исследуемых органических молекул сильно зависит от радиуса плазмонных НЧ. Эту зависимость можно описать степенной функцией. Характерно, что для НЧ с радиусом в диапазоне от 2,5 до 10 нм скорость переноса энергии *Upl* практически не зависит от размера НЧ. Увеличение радиуса НЧ Ag до 30 нм приводит к уменьшению *Upl* почти в 2 раза. Для самых крупных НЧ Ag получено уменьшение плазмон-увеличенной скорости переноса энергиина 3 и 2 порядка величины для пары флуоресцеин–НК и родамина С–НК, соответственно. Таким образом, больший эффект увеличение скорости переноса энергии будет наблюдаться при использовании плазмонных НЧ Ag меньшего диаметра [236, с. 724].

Таким образом, показана применимость предложенной в [96, p. 103; 217, p. 25] теоретической модели влияния плазмонного резонанса НЧ металлов на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения для описания ряда процессов, получающих развитие в регулярных слоистых наноструктурах [204, p. 116594-1]. Модель была модифицированна к экспериментальным условиям [204, p. 116594-1], чтобы учитывать влияние плазмонных НЧ на FRET, излучательный распад молекул D и A, а также перенос энергии от красителя к плазмонным НЧ [236, с. 724].

Результаты вычислений с использованием модифицированной модели показали хорошее соответствие с экспериментальными данными [204, p. 116594-1]. В частности, расчет скоростей *Upl* при наличии плазмонных НЧ в донорно-акцепторных парах исходной с разной эффективностью передачи энергии показал более значительное увеличение скорости *Upl* в результате плазмонного эффектадля пары флуоресцеин–НК. Также была проведена оценка коэффициента плазмонного усиления флуоресценции молекул доноров и акцептора посредством расчетов величины скорости *wsp* спонтанных переходов и скорости переноса энергии от красителя к НЧ серебра *U*(*ω, r*)*.* Для исследованных красителей величина указанных скоростей оказалась значительно меньше, чем для *Upl*, а это означает, что данные каналы хотя и чувствительны плазмонному влиянию, вносят минимальный вклад в общий эффект усиления эффективности переноса энергии в присутствии плазмонных НЧ. Кроме того, расчет показал большее влияние плазмонного эффекта на скорость FRET для НЧ Ag меньшего диаметра, по сравнению с более крупными НЧ [236, с. 725].

**5 Влияние ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ НА СПИН-ЗАПРЕЩЕННЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ**

Запрещенный спиновыми правилами отбора *T–S* перенос энергии осуществляется по индуктивно–резонансному механизму [122, p. 7; 127, p. 784]. Его скорость на несколько порядков меньше скорости разрешенного *S–S* переноса энергии. Несмотря на это, *T–S* переноса энергии имеет отношение к различным областям науки и техники, и имеет важные приложения в таких областях, как фотохимия, материаловедение, химия и биология. Так, в работе [90, p. 310] наблюдали одновременную и эффективную передачу энергии от донора как из синглетного, так и из триплетного состояний. При этом различные каналы переноса энергии визуально различимы и осуществляются с высокой эффективностью.

Несмотря на привлекательность практического использования *T–S* переноса энергии в оптоэлектронных и светоизлучающих устройствах, влияние плазмонного эффекта НЧ металлов на него остается практически не изученным. Между тем, многими авторами было показано, что явление локализованного плазмонного резонанса может быть использовано для увеличения эффективности не только спонтанного и вынужденного излучения молекул [57, p. 10589; 246], но и переноса энергии [204, p. 116594-1; 247; 248]. Диполь-дипольная природа взаимодействия, лежащая в основе *T–S* переноса энергии, является чувствительной к локальному электрическому полю плазмонной НЧ, как и в случае FRET. Так в работе [127, p. 784] наблюдали уменьшение эффективности *T–S* переноса энергии на поверхности НЧ серебра.

**5.1 Плазмонный эффект на одновременном синглет–синглетном и триплет–синглетном переносе энергии**

В данном разделе проведено исследование влияния плазмонного эффекта НЧ Ag на *T–S* и *S–S* перенос энергии в одной и той же донорно–акцепторной паре органических молекул [249] (рисунок 5.1). Поскольку оба вида передачи энергии осуществляются по индуктивно–резонансному механизму, интересно сравнить долю плазмонного воздействия на эффективность спин-запрещенного и спин-разрешенного переноса энергии.

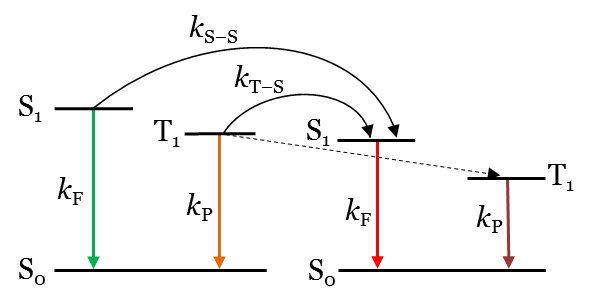


Рисунок 5.1 – Схема осуществления *S–S* и *T–S* переноса энергии

В качестве донора энергии был использован краситель бенгалький розовый (БР), а в качестве акцептора – катионный симметричный индотрикарбоцианин (ПК), структурные формулы которых приведены в подразделе 2.1.

ОПС были получены на поверхности стеклянной подложки методом химического осаждения [189, p. 645]. На рисунке 2.12 приведены СЭМ-изображение и спектр поглощения ОПС.

Для приготовления образцов в качестве полимерной матрицы был использован поливинилбутираль (ПВБ) 7 масс%. Перед нанесением тонкой полимерной пленки на половину покровного стекла была нанесена островковая пленка серебра. Затем приготовленные растворы наносились на поверхность стекла и ОПС методом spin-coating (SPIN 150i, Netherlands) со скоростью 3000 об/мин в течение минуты. В результате были получены тонкие полимерные пленки красителей на поверхности стекла и ОПС. Толщина твердой полимерной пленки красителя как на поверхности стекла, так и на поверхности ОПС была почти одинаковой и составляла 0,97±0,03 мкм по данным атомно-силовой микроскопии (JSPM-5400, JEOL). Также толщина пленок красителей на стекле и ОПС контролировалась по весу пленок после их высыхания. Для получения достоверных результатов были приготовлены серии образцов, и полученные результаты по измерению поглощения и флуоресценции БР, ПК или БР+ПК не отличались более чем на 2%.

Концентрация донора в пленках оставалось неизменной *СD*=3∙10-3 моль/л, а концентрация акцептора варьировалась от 7∙10-4 до 3∙10-3 моль/л. Среднее расстояние между молекулами красителей при равномерном их распределении в объеме пленок изменялось в пределах от 7,4 нм до 7,1 нм.

У красителя БР энергия S1 уровня в воде равна *ЕS1*=17810 см-1, а Т1 уровня *ET1*=14710 см-1 [250]. Для молекулы ПК согласно расчетным данным работы [251] *ЕS1*~13330 см-1, а *ET1*~6000 см-1.

Скорости переноса энергии в присутствии плазмонных НЧ () и без них () рассчитывали из выражений (1.9) и (1.10).

Нормированные спектры поглощения и люминесценции БР (*С*=10-4 моль/л) и ПК (*С*=2∙10-5 моль/л) в этаноле представлены на рисунке 5.2. При измерении флуоресценции и длительной люминесценции БР возбуждение проводили на длине волны 532 нм, а при измерении флуоресценции ПК – 740 нм. При возбуждении в полосах поглощения красителей спектр флуоресценции БР имеет максимум на длине волны =553 нм, а ПК – на = 781 нм. Максимум спектра ЗФ чистого БР в дегазированном этанольном растворе при комнатной температуре (*Т*=295 К) приходится на 553 нм. Спектр фосфоресценции чистого БР имеет максимум на 693 нм.

D:\UserData\Desktop\Рис дис 5,1.tifD:\UserData\Desktop\Рис дис 5,3б.tif

а б

б – 1 – 7∙10-4; 2 – 10-3; 3 – 1.4∙10-3; 4 – 3∙10-3 моль/л

Рисунок 5.2 – а) нормированные спектры поглощения и флуоресценции чистого БР (1, 2) (*С*=10-4 моль/л) и ПК (4, 5) (*С*=2∙10-5 моль/л), спектры ЗФ и фосфоресценции чистого БР (3) в дегазированном этаноле; б) спектры поглощения и флуоресценции ПК в пленке при различных его концентрациях

По сравнению с этанольными растворами спектры поглощения и флуоресценции красителей в ПВБ батохромно сдвинуты. С ростом концентрации ПК в пленке наблюдается длинноволновый сдвиг максимума полосы флуоресценции вследствие реабсорбции и частичной агрегации красителя [252, 253] (рисунок 5.2б).

Интеграл перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора равен *ISS*=4,7∙10-14 М-1см3. Перекрытие спектра фосфоресценции БР и поглощения ПК составляет *ITS* =2,87∙10-12 М-1см3. Из этого следует ожидать, что эффективность *T–S* переноса энергии должна быть достаточно велика.

*S–S перенос энергии.* Результаты измерений спектров и кинетики флуоресценции пленок с молекулами D и A энергии на стекле при возбуждении в полосе поглощения БР (*λexc*=532 нм) представлены на рисунке 5.3. При добавлении акцептора наряду с тушением донорной флуоресценции наблюдается сенсибилизованная флуоресценция ПК с максимумом на ~773нм (рисунок 5.3а). Спектр сенсибилизованного свечения идентичен спектру флуоресценции акцептора, полученному при прямом возбуждении. С ростом концентрации акцептора наблюдается ее разгорание и длинноволновый сдвиг максимума (вставка рисунка 5.3а). На рисунке 5.3б показаны кинетики затухания флуоресценции БР, которые аппроксимируются одноэкспоненциальной функцией. Вычисленные времена жизни и результаты подгонки кривых (*χ2*) приведены в таблице 5.1.

|  |  |
| --- | --- |
| D:\UserData\Desktop\Рис дис 5,4а.tif |  |
| а | б |

1 – 0; 2 – 7∙10-4; 3 – 10-3; 4 – 1,4∙10-3; 5 – 3∙10-3 моль/л

Рисунок 5.3 – Спектры (а) и кинетика затухания (б) флуоресценции донора и донорно-акцепторных пленок при различных концентрации ПК, *λexc*=532 нм

Примечание – На вставке: сенсибилизованная флуоресценция ПК при его вышеприведенных концентрациях

Таблица 5.1 **–** Интенсивность флуоресценции донора и акцептора энергии, время жизни флуоресценции донора при различных концентрациях акцептора, скорости *S–S* переноса энергии в присутствии () и без ОПС ()

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *СА*, моль/л | *ID*, о.е. | *IA*, о.е. | *τD*, нс | *χ2* | , с-1  или *,* с-1 |  |
| На стекле | | | | | | |
| 0 | 178 | – | 1,1 | 1,30 | – | – |
| 7∙10-4 | 95 | 1,09 | 0,99 | 1,28 | 1,0∙108 | – |
| 10-3 | 87 | 2,61 | 0,98 | 1,42 | 1,1∙108 | – |
| 1,4∙10-3 | 67 | 3,86 | 0,95 | 1,38 | 1,5∙108 | – |
| 3∙10-3 | 49 | 4,97 | 0,81 | 1,29 | 3,2∙108 | – |
| На ОПС | | | | | | |
| 0 | 1077 | – | 0,96 | 1,40 | – | – |
| 7∙10-4 | 631 | 9,25 | 0,83 | 1,47 | 1,7∙108 | 1,69 |
| 10-3 | 488 | 11,64 | 0,82 | 1,48 | 2,0∙108 | 1,81 |
| 1,4∙10-3 | 405 | 21,89 | 0,78 | 1,53 | 2,8∙108 | 1,89 |
| 3∙10-3 | 306 | 25,01 | 0,63 | 1,39 | 7,0∙108 | 2,20 |

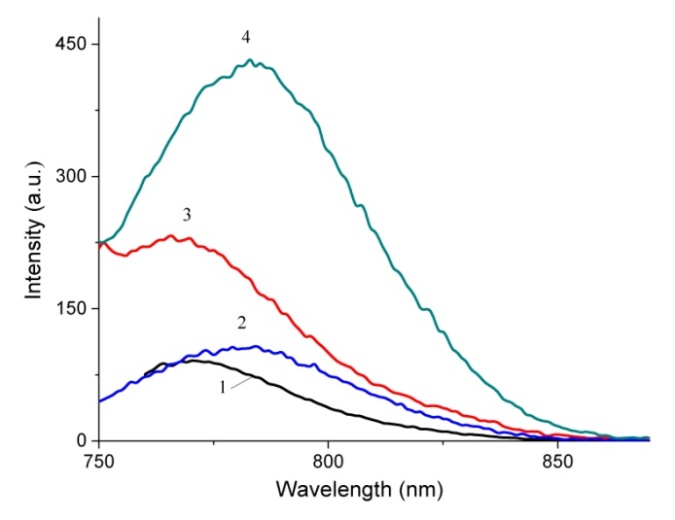
В таблице 5.1 приведены интенсивности флуоресценции донора (*ID, τD*) и акцептора энергии (*IА*) при *λreg*=560 и *λreg*=770 нм, соответственно.

Из полученных данных видно, что увеличение концентрации акцептора в пленке приводит к тушению донора как по интенсивности, так и по длительности флуоресценции. Используя времена жизни и эффективности переноса энергии, полученные по формуле (1.7), были определены константы скорости переноса энергии  для разных концентраций акцептора (таблица 5.1). Результаты показали рост эффективности *S–S* переноса энергии от донора к акцептору при увеличении концентрации последнего. Повышение числа молекул ПК в пленке приводит к росту взаимодействующих донорно–акцепторных пар, что проявляется в усилении скорости переноса энергии. Полученные значения характерны для *S–S* переноса энергии по индуктивно–резонансному механизму [102, p. 50; 204, p. 1; 118, p. 243].

При изучении плазмонного эффекта на переносе энергии между БР и ПК целесообразно изучить сначала поведение флуоресценции чистого красителя на ОПС.

Для пленки чистого БР в отсутствие молекул ПК на ОПС наблюдается усиление флуоресценции почти в 7 раз (таблица 5.1). При этом время жизни его флуоресценции немного уменьшается. Для флуоресценции чистого ПК (без донора энергии) также характерно увеличение интенсивности на ОПС (рисунок 5.4) по сравнению с его свечением на поверхности стеклянной подложки. Интенсивность флуоресценции чистого акцептора под воздействием эффекта локализованного плазмонного резонанса ОПС увеличилась в 2,6 и 4 раза для концентраций 10-3 и 3∙10-3 моль/л, соответственно.

Для донорно-акцепторных пленок скорость переноса энергии  на ОПС увеличивается в 1,7 раза при минимальной концентрации акцептора и в 2,2 раза при максимальной *СА* (таблица 5.1).



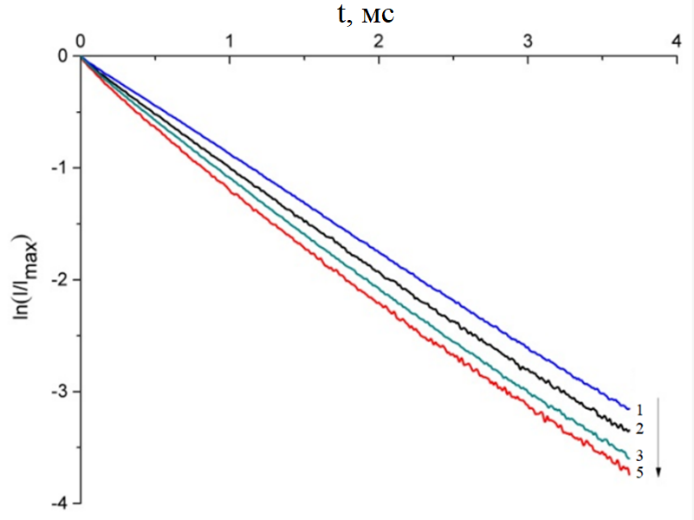
1, 3 –1,4∙10-3; 2, 4 – 3∙10-3 моль/л

Рисунок 5.4 – Спектры флуоресценции пленок ПК (*λexc*=740 нм) на стекле (1, 2) и ОПС (3, 4) при различных концентрациях

*Т–S перенос энергии.* При фотовозбуждении обескислороженных пленок ПВБ с БР на стекле длиной волны *λexc*=532 нм максимум полосы ЗФ красителя регистрируется на *λmax*=553 нм, а максимум фосфоресценции – на *λmax*=676 нм (рисунок 5.5а). Времена жизни фосфоресценции и ЗФ практически одинаковы и равны 0,88 мс. Одинаковые времена жизни обоих видов свечения и температурные измерения свидетельствуют о протекании процесса интеркомбинационной конверсии (ИКК) из *Т1*в *S1*–состояние термически активированных триплетных молекул с последующей ЗФ красителя из состояния *S1* [5, c. 100]. Вклад триплет-триплетной аннигиляции молекул БР в настоящем случае отсутствует.

При добавлении в пленки молекул ПК наблюдается тушение интенсивности как фосфоресценции, так и ЗФ БР (рисунок 5.5). Измерения кинетики затухания длительной люминесценции в смешанных пленках (рисунок 5.5б) показали, что с ростом концентрации ПК происходит уменьшение длительности фосфоресценции БР (*τD*) (таблица 5.2). Для ЗФ наблюдается аналогичная зависимость.

При возбуждении смешанных пленок в полосе поглощения донора энергии (*λexc*=532 нм) наряду с тушением длительной люминесценции БР зарегистрировано сенсибилизованное свечение акцептора с максимумом около 780 нм. С ростом концентрации ПК максимум полосы испытывает батохромный сдвиг как в случае с быстрой флуоресценцией (вставка к рисунку 5.5а).

D:\UserData\Desktop\Рис дис 5,4.tif 

а б

1 – 0; 2 – 7∙10-4; 3 – 10-3; 4 – 1,4∙10-3; 5 – 3∙10-3 моль/л

Рисунок 5.5 – а) зависимость интенсивности длительной люминесценции D и сенсибилизованного свечения A при *λexc*=532 нм в пленках ПВБ на стекле от концентрации ПК. На вставке: нормированные спектры донорно-акцепторной пары; б) кинетика затухания фосфоресценции D (*λreg*=680 нм) на стекле

При возбуждении пленок с различной концентрацией ПК длиной волны *λexc*=532 нм в отсутствие донора никакого излучения зарегистрировано не было. Следует отметить, что свечение акцепторных молекул перекрывается с длинноволновым крылом полосы БР. Поэтому на вкладке рисунка 5.5а и в таблице 5.2 приведены данные по интенсивности свечения акцептора (*τA*) с учетом вклада фосфоресценции донора.

В таблице 5.2 приведены интенсивности и времени жизни ЗФ (), фосфоресценции донора (, ), и сенсибилизованного свечения акцептора (, *τA*) на длинах волн регистрации 560, 680 и 780 нм, соответственно.

Таблица 5.2 – Параметры спектров и времена жизни длительной люминесценции и константы скорости переноса энергии на стекле и ОПС

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *CA*,  моль/л | ,  о.е. | ,  о.е. | ,  мс | ,  о.е. | *τA*, мс | *,*с-1  или *,* с-1 |  |
| На стекле | | | | | | | |
| 0 | 41,2 | 60,9 | 0,88 | – | – | – | – |
| 7∙10-4 | 26,9 | 33,6 | 0,81 | 1,1 | 0,40 | 0,9∙102 | – |
| 10-3 | 17,5 | 25,3 | 0,74 | 2,3 | 0,36 | 2,0∙102 | – |
| 1,4∙10-3 | 9,8 | 12,7 | 0,61 | 4,4 | 0,30 | 5,1∙102 | – |
| 3∙10-3 | 4,7 | 6,3 | 0,49 | 7,1 | 0,25 | 8,9∙102 | – |
| На ОПС | | | | | | | |
| 0 | 245,8 | 444,5 | 0,86 | – | – | – | – |
| 7∙10-4 | 167,8 | 245,0 | 0,78 | 5,2 | 0,41 | 1,3∙102 | 1,26 |
| 10-3 | 107,3 | 182,3 | 0,71 | 11,4 | 0,35 | 2,8∙102 | 1,39 |
| 1,4∙10-3 | 42,7 | 84,4 | 0,56 | 24,9 | 0,29 | 9,0∙102 | 1,76 |
| 3∙10-3 | 23,8 | 39,3 | 0,44 | 34,8 | 0,25 | 17,6∙102 | 1,98 |

Кинетика сенсибилизованного свечения акцептора энергии описывается одной экспонентой, а время жизни (*τ*A) меняется от 0,4 мс до 0,25 мс при изменении концентрации ПК от 7∙10-4 до 3∙10-3 моль/л.

При безызлучательном переносе энергии время жизни возбужденного состояния акцептора должно определяться временем жизни возбужденного электронного состояния сенсибилизатора. Однако при наличии различных каналов тушения время жизни возбужденного состояния акцептора может быть значительно сокращено. В данном случае, наблюдаемая зависимость *τA* от *СА* свидетельствует о доминировании концентрационного тушения в ансамбле молекул акцептора.

Таким образом, в донорно–акцепторной паре БР–ПК при возбуждении донорных молекул происходит *T–S* перенос энергии, в результате которого образуются возбужденные молекулы акцептора в S1–состоянии. Об этом свидетельствует как тушение донорных центров, так и появление сенсибилизованной флуоресценции ПК с длительностью, близкой к времени жизни триплетов БР. Константы *T–S* переноса энергии  в 106 меньше, чем для *S–S* переноса энергии (таблицы 5.1, 5.2). Это связано со спиновым запретом интеркомбинационного *T–S* переноса энергии [122, p. 7].

Для данной донорно–акцепторной пары энергетически возможен и *Т–Т* перенос энергии. Однако при температуре пленок Т=77 К наблюдалось сенсибилизованное свечение ПК такой же эффективности, как и при комнатной температуре. Это свидетельствует об отсутствии заселения *Т1* уровней ПК путем *Т–Т* переноса энергии с последующей термической активацией триплетных молекул акцептора на S1 уровень. При низких температурах ИКК *Т1⟿ S1* маловероятна.

На островковых пленках Ag наблюдается усиление интенсивности фосфоресценции () и ЗФ () БР в 6 раз, а длительность свечения (*τD*) как ЗФ, так и фосфоресценции при этом немного уменьшается (таблица 5.2). Рост концентрации акцептора приводит к тушению донора как по интенсивности, так и по времени жизни длительного свечения. В то же время для всех концентраций ПК на плазмонных частицах Ag происходит увеличение интенсивности сенсибилизованного свечения, а время жизни не меняется по сравнению с ее значениями на стекле. Скорости *T–S* переноса энергии  при этом увеличиваются. Для максимальной концентрации молекул акцептора  возрастает почти в 2 раза.

Таким образом, как показали проведенные исследования, на ОПС наблюдается рост эффективности как *S–S*, так и *T–S* переноса энергии в паре БР–ПК. Следует отметить, что плазмонный эффект практически одинаково влияет как на *S–S*, так и на *T–S* перенос энергии. Такой результат, может быть связан с тем, что основой обоих видов переноса энергии является индуктивно–резонансный механизм.

Учитывая, что оба рассматриваемые виды переноса энергии осуществляются по индуктивно–резонансному механизму Фёрстера, нами была проведена оценка скоростей передачи энергии с использованием математической модели, подробно опубликованной в работах [236, c. 721; 237, c. 122]. Поскольку в плазмонном поле НЧ Ag происходит изменение вероятностей внутримолекулярных переходов молекул красителей, были проведены расчеты скоростей радиационного распада молекул согласно модели, приведенной в [236, с. 721]. В данной модели рассматривается взаимодействие сферической плазмонной НЧ с молекулой красителя.

Расположенная вблизи молекулы флуорофора плазмонная НЧ металла изменяет локальное электромагнитное поле в области ее нахождения. Этот эффект учитывается путем введения общего дипольного момента для системы «наночастица-молекула», который включает в себя вклад от поляризованной НЧ.

Скорость для спонтанной флуоресценции молекул красителя без () и в присутствии () плазмонных НЧ оценивали на основании выражений (4.1) и (4.2). Величина *p*была оценена из силы осциллятора *f* формула (5.1) [254]). Согласно работе [250, p. 16270] для молекул БР *f=*1,3.

, (5.1)

где *mе* – масса электрона;

*ħ* – постоянная Планка;

*e* – заряд электрона;

*ω* – частота перехода из основного состояния в первое возбужденное;

*p* – электронный дипольный момент перехода.

При расчете () и () была выбрана конфигурация, в которой молекулы красителя расположены на расстоянии 7 нм от поверхности НЧ. При таком расстоянии наблюдается максимальный плазмонный эффект на флуоресценции и фосфоресценции, согласно ранее проведенным работам [54, p. 113002; 198, p. 118642-1; 204, p. 116594-1]. Диполь перехода *р* молекулы красителя совпадает с направлением вектора *r*(рисунок 5.6). Для расчета поляризуемости НЧ были использованы параметры Друде (*ωpl* – плазменная частота и *τ* – время электронной релаксации) для Ag из работ [255, 256]. Радиус НЧ составлял 50 нм согласно данным о среднем диаметре НЧ в пленке по СЭМ изображениям (рисунок 2.12). Расчеты скоростей фотофизических процессов в молекулах донора и акцептора вблизи НЧ Ag выполнены на частоте максимумов спектров флуоресценции молекул красителей (таблица 5.3).

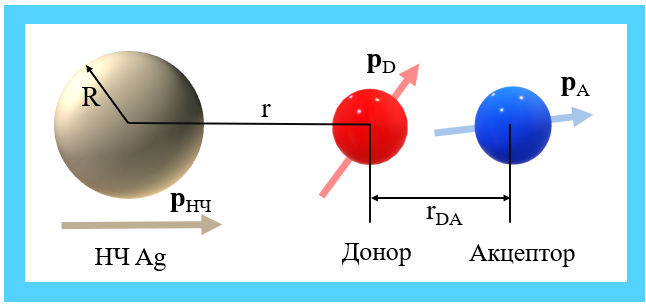


Рисунок 5.6 – Схематичное расположение молекул D и A вблизи плазмонной НЧ

Таблица 5.3 – Значения дипольных моментов перехода *p*, скорости флуоресценции молекул красителей  и  и скорости  FRET от БР или ПК к НЧ Ag

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Краситель | p, Д | , c-1 | , c-1 |  | , c-1 |
| БР | 1,2 | 2,8∙106 | 4,3∙107 | 15,4 | 0,79∙105 |
| ПК | 15,9\* | 1,63∙108 | 1,9∙109 | 11,65 | 0,65∙105 |
| \* – Составлено по источнику [205, p. 118000-1] | | | | | |

Как показали расчеты, в присутствии плазмонной НЧ скорость радиационного распада *S1*–состояния БР увеличивается в 15,4 раза. Для ПК ** равно 11,7 раза. Тогда как в эксперименте для БР мы получили прирост интенсивности флуоресценции в 6,05 раза. Для ПК флуоресценция увеличилась лишь в ~3-4 раза для концентраций 10-3 и 3∙10-3 моль/л.

Стоит отметить, что имеет значения во много раз меньше, чем скорость излучения. Величина  рассчитана по формуле (3.5).

Далее были проведены расчеты констант скоростей переноса энергии от молекул БР к ПК в ближнем поле металлических НЧ по модели, подробно описанной в [54, p. 113002; 254, p. 201].

В данной модели учитывается только одна из плазмонных НЧ, которая находится ближе всего к выбранной молекулярной донорно-акцепторной паре. Конфигурация системы выбиралась такой же, как и выше. Расстояние между молекулами D и А было оценено на основании данных о толщине пленки и концентрации красителя, *rDA*=7,1 и 7,3 нм для концентраций акцептора 3∙10-3 и 7∙10-4 моль/л.

Скорости безызлучательного переноса энергии от D к А в присутствии плазмонных НЧ (*Upl*) и без (*U0*) были рассчитаны по формулам (4.4) и (4.5) [96, p. 103; 236, p. 721].

Поскольку мы предполагаем, что молекулы красителей хорошо разделены и ориентированы случайным образом и не изменяют положение за время жизни возбужденного состояния, то при расчете *RF*ориентационный фактор был выбран равным *κ2* = 0,476 [90, p. 313; 92, c. 313]. Квантовые выходы флуоресценции и ИКК в триплетной состояние БР были равны *ФS*=0,11 и *ФT*=0,76, соответственно, согласно данным работы [257]. Интеграл перекрытия между спектрами флуоресценции или фосфоресценции донора и поглощения акцептора *J*оценивали из экспериментально измеренных спектров красителей. Оценка показала, что *R*=2,7±0,2 нм и *R*=7,6±0,2 нм. Результаты расчета приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Константы скоростей *S–S* и *T–S* переноса энергии в присутствии НЧ Ag (, ) и без них (, )

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| СА, моль/л | , c-1 | , c-1 |  | , c-1 | , c-1 |  |
| 7∙10-4 | 7,91∙108 | 1,1∙109 | 1,39 | 5,4∙102 | 7,3∙103 | 13,5 |
| 3∙10-3 | 1,01∙109 | 1,3∙109 | 1,28 | 5,5∙102 | 8,7∙103 | 15,8 |

Как показали расчеты (таблица 5.4), скорость *S–S* и *T–S* переноса энергии, оцененная по модели и полученная с использованием экспериментальных данных (таблицы 5.1, 5.2), хорошо коррелируют между собой. В присутствии плазмонных НЧ наблюдается увеличение скорости передачи энергии почти в 1,4–1,3 раза от синглет-возбужденных молекул D к молекулам А. Полученный результат согласуется с экспериментом. Для *T–S* переноса энергии в плазмонном поле скорость увеличилась в 13,5–15,8 раз, что значительно превосходит экспериментальные данные. Такое различие связано с тем, что величина перекрытия *ISS* с плазмонной полосой НЧ Ag почти в 430 раз меньше, чем перекрытие *ITS* с поглощением плазмонных НЧ. Кроме того, в случае *T–S* переноса энергии должен быть принят во внимание фактор спин–орбитального взаимодействия, который не был учтен в модели.

Таким образом, исследовано влияние плазмонных НЧ Ag на одновременный *S–S* и *T–S* перенос энергии в одной и той же донорно–акцепторной паре. На островковых пленках серебра наблюдается 7-кратное усиление интенсивности флуоресценции и фосфоресценции донора энергии (БР) и 4-кратное увеличение интенсивности флуоресценции акцептора (ПК). Установлено, что в плазмонном поле НЧ Ag регистрируется рост эффективности обоих типов переноса энергии. Плазмонный эффект практически одинаково влияет как на *S–S*, так и на *T–S* перенос энергии. Такой результат может быть связан с тем, что в основе обоих видов переноса энергии лежит индуктивно–резонансный механизм.

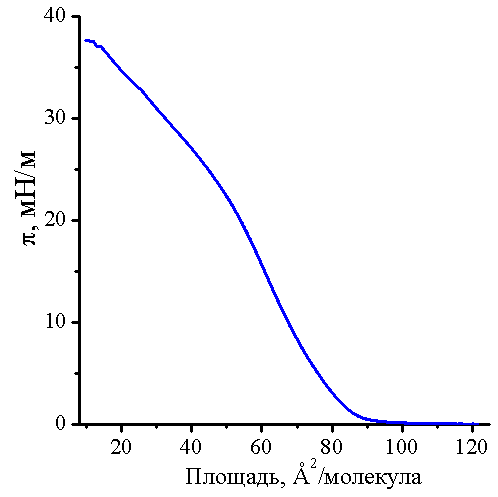
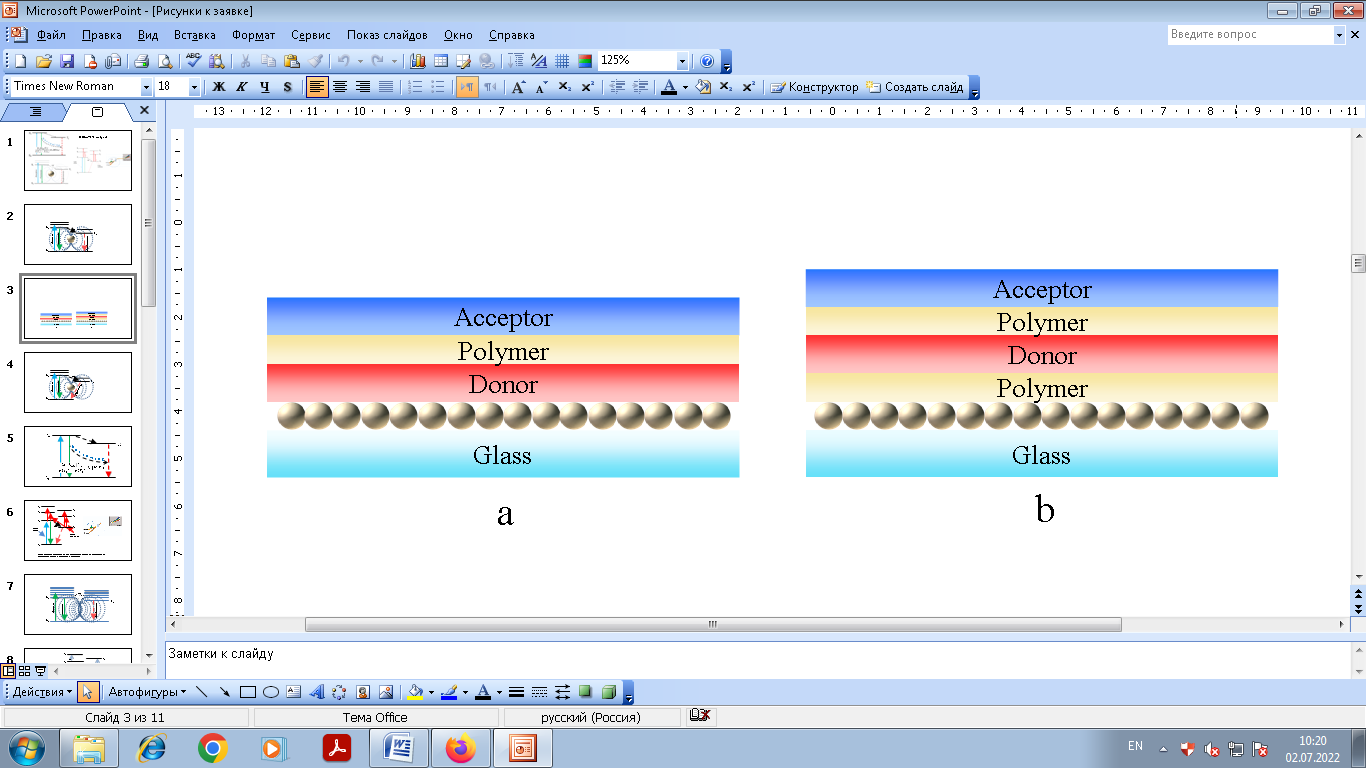
**5.2 Влияние плазмонного эффекта на триплет–синглетный перенос энергии в пленках Ленгмюра–Блоджетт**

В настоящей работе было изучено влияние плазмонных НЧ серебра на T–S переносэнергии в ЛБ пленках в паре бенгальского розового и полиметиновый краситель. В отличие от работы [249, p. 119203-1], описанной в подразделе 5.1, где молекулы донора и акцептора расположены хаотично, в настоящей работе молекулы расположены структурированно с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт. ЛБ метод является полезным и хорошо зарекомендовавшим себя инструментом для изготовления ультратонких пленок. Состав и толщина таких пленок могут точно регулироваться на молекулярном уровне. Кроме того, расположение флуоресцентных молекул к металлической поверхности фиксирована, что благоприятно для исследований металл-усиленных процессов [34, p. 164; 198, p. 118642-1; 217, p. 25].

В качестве донора и акцептора энергии были использованы амфифильные аналоги красителей БР и ПК, соответственно. Структурные формулы приведены в подразделе 2.1. ОПС были приготовлены методом магнетронного напыления, как описано в разделе 2 и работе [198, p. 118642-2]. Максимум спектра поглощения ОПС лежит на 435 нм (рисунок 2.9).

Для выполнения поставленной цели были приготовлены смешанные мультимолекулярные пленки методом ЛБ на основе органических красителей и амфифильного полиамфолита.

Для приготовления образцов красители растворяли в хлороформе и смешивали в необходимых соотношениях с амфифильным полимером ПДОАМ. Смешанный раствор амфифильного полиамфолита и красителя позволяет получать более стабильные и конденсированные пленки на поверхности воды. Относительная концентрация люминофоров составляла 20 и 80 моль% для БР и ПК, соответственно. Перенос монослоев на твердые подложки осуществлялся по Z-типу методом вертикального лифта при поверхностном давлении *π*=35 мН/м для БР, *π*=30 мН/м для ПК. *π–А*-изотерма ПК представлена на рисунке 5.7а. Между монослоями акцептора и донора был нанесен монослой полимера (рисунок 5.7б). Полимер обеспечивает расстояние между донором и акцептором более 2 нм. Это позволяет исключить конкурирующий триплет-триплетный перенос энергии как дополнительный канал переноса энергии от донора к акцептору. Монослои полимера переносились на подложку при поверхностном давлении *π*=35 мН/м по *Z*–типу. Как известно для получения максимального эффекта нужно определенное расстояние от поверхности плазмонных НЧ [192, p. 7091; 198, p. 118642-1]. Поэтому в данной работе были приготовлены несколько образцов с различным расстоянием от поверхности ОПС (рисунок 5.7б). В одном случае молекулы доноры были нанесены непосредственно на поверхность ОПС, в другом случае сначала наносили три монослоя ПДОАМ, а затем красителя. Всего в каждой пленке были нанесены 3 монослоя БР и 1 монослой ПК.

а б

Рисунок 5.7 – *π-А*- изотерма сжатия ПК (а) и схема многослойного образца (б)

Нормированные спектры поглощения и люминесценции БР и ПК в ЛБ пленке представлены на рисунке 5.8.

D:\UserData\Desktop\сп флуор ДА ru.tif

Рисунок 5.8 – Нормированные спектры поглощения (1, 4) и флуоресценции (2, 5) пленок БР (1, 2) и ПК (4, 5), и спектр ЗФ (2’) и фосфоресценции БР (3) в ЛБ пленках

При возбуждении в полосах поглощения БР его спектр флуоресценции имеет максимум на длине волны =562 нм, максимум спектра ЗФ и фосфоресценции при комнатной температуре приходится примерно на 565 нм и 695 нм, соответственно. Максимум спектра поглощения ПК находится на 755 нм, а флуоресценции – 785 нм.

Оптическая плотность ЛБ пленки красителя на стекле в максимуме полосы поглощения составляет ~0,006 для БР и ~0,01 для ПК. На поверхности ОПС оптическую плотность ЛБ пленок трудно оценить из-за эффектов рассеяния света островками Ag.

Спектры флуоресценции ЛБ-пленок донора и донорно-акцепторной пары на стеклянной подложке и на ОПС с полимером приведены на рисунке 5.9. Интенсивность флуоресценции донора увеличилась в 1,8 раза непосредственно на ОПС, и в 2,8 раза на ОПС, покрытым тремя монослоями полимера, по сравнению с контрольным образцом на стекле. В присутствии акцептора интенсивность донора уменьшается и появляется сенсибилизованная флуоресценция акцептора в диапазоне 700-800 нм. При возбуждении акцептора длиной волны *λexc*=530 нм в отсутствие молекул донора излучение не зарегистрировано. Эти данные показывают на протекание переноса энергии от возбужденных синглетных молекул БР к не возбужденным молекулам акцептора. Влияние ОПС на синглет–синглетный перенос энергии по индуктивно–резонансному механизму было рассмотрено в предыдущих работах [217, p. 25; 249, p. 119203-1].

D:\UserData\Desktop\сп флуор.tif

1, 3 – на стекле; 2, 4 – на ОПС+полимер

Рисунок 5.9 – Спектры флуоресценции пленок донора (1, 2) и донорно-акцепторных пленок (3, 4) при λexc=530 нм

Результаты измерения ЗФ и фосфоресценции обескислороженных пленок донора и донорно-акцепторной пары на стекле и ОПС показаны на рисунке 5.10а. При фотовозбуждении пленок БР на стекле длиной волны *λexc*=532 нм максимум полосы ЗФ красителя регистрируется примерно на *λmax*=565 нм, а максимум фосфоресценции – на *λmax*=695 нм. Времена жизни фосфоресценции и ЗФ практически одинаковы и равны 0,3 мс.

D:\UserData\Desktop\фосфор.tifD:\UserData\Desktop\кинет.tif

a б

1, 4 – на стекле; 2, 5 – на ОПС; 3, 6 – на ОПС, покрытых тремя монослоями полимера

Рисунок 5.10 – Спектры ЗФ и фосфоресценции (a) и кинетика затухания фосфоресценции (б) донора (1, 2, 3) и донорно-акцепторных пленок (4, 5, 6) при *λexc*=530 нм

В присутствии акцептора наблюдается тушение интенсивности как ЗФ, так и фосфоресценции донора, а время жизни донора уменьшается до 0,22 мс (Рисунок 5.10 (б)) Наряду с тушением длительной люминесценции донора зарегистрировано сенсибилизованное свечение акцептора с максимумом около 790 нм. Следует отметить, что свечение акцепторных молекул перекрывается с длинноволновым крылом полосы БР. Поэтому времена жизни свечения акцептора были зарегистрированы с учетом вклада фосфоресценции донора, и равны около 0,1 мс.

Наблюдаемое тушение длительной люминесценции БР и сенсибилизованное свечение ПК свидетельствует о *T–S* переносе энергии от триплетных молекул донора к молекулам акцептора в основном электронном состоянии.

В присутствии НЧ серебра интенсивность ЗФ и фосфоресценции была увеличена почти в 1,6 раза непосредственно на ОПС и в 1,9 раза на ОПС, покрытым тремя монослоями полимера. При этом длительность свечения немного уменьшается. В присутствии акцептора на ОПС наблюдается аналогичный спектр, как на стекле. В таблице 5.5 приведены максимальная интенсивность ЗФ (*λreg*=567 нм)и фосфоресценции (*λreg*=695 нм) донора, сенсибилизованного свечения акцептора (*λreg*=795 нм).

Таблица 5.5 – Параметры длительной люминесценции и скорости T–S переноса энергии в отсутствие (D) и в присутствии акцептора (DА)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Образцы | , о.е. | , о.е. | , о.е. | , мс | *,*с-1 или *,* с-1 |  |
| На стекле | | | | | | |
| D | 1,2 | 5,9 | – | 0,295 | – | – |
| DA | 0,1 | 0,34 | 0,3 | 0,220 | 1,13∙103 | – |
| На ОПС | | | | | | |
| D | 1,9 | 9,2 | – | 0,230 | – | – |
| DA | 0,1 | 0,35 | 0,3 | 0,165 | 1,32∙103 | 1,17 |
| На ОПС + ПДОАМ | | | | | | |
| D | 2,1 | 11,2 | – | 0,240 | – | – |
| DA | 0,1 | 0,35 | 0,3 | 0,178 | 1,2∙103 | 1,06 |

В присутствии НЧ серебра наблюдается увеличение скорости спин-запрещенного переноса энергии. Для образца, в котором молекулы донора расположены непосредственно на ОПС, скорость *T–S* переноса энергии возрастает почти в 1,2 раза. Несмотря на то, что на расстоянии от ОПС 6–8 нм, наблюдается максимальная интенсивность излучения донора, скорость *T–S* переноса энергии от донора энергии к акцептору меньше. Это может быть объяснено тем, что на молекулы, расположенные вдалеке от ОПС, плазмонное поле оказывает меньшее влияние.

Таким образом, исследовано влияние плазмонных НЧ серебра на *T–S* перенос энергии в донорно–акцепторной паре в планарных наноструктурах. На островковых пленках Ag наблюдается трехкратное усиление интенсивности флуоресценции и двукратное усиление интенсивности фосфоресценции донора энергии (БР). Показано, что в плазмонном поле НЧ Ag регистрируется рост эффективности *T–S* переноса энергии. При этом максимальный рост скорости *T–S* перенос энергии наблюдается на образце, нанесенном непосредственно на поверхность ОПС.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Изучена дистанционная зависимость плазмон–ускоренного распада возбужденных синглетных и триплетных состояний молекул эозина. Установлено, что в ближнем поле НЧ Ag происходит ускоренная дезактивация возбужденных синглетных и триплетных состояний молекул эозина как по радиационному, так и по безызлучательному каналам. В силу этого плазмонный эффект проявляется как в увеличении интенсивности, так и в сокращении длительности флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции гибридных органических систем с металлическими компонентами. Показано, что оптимальное расстояние, на котором достигается максимальное усиление всех видов свечений, составляет ~6-8 нм и приближенно совпадает с ферстеровским радиусом безызлучательного индуктивно-резонансного процесса.
2. Предложена математическая модель, из которой следует, что, дистанционные зависимости интенсивности длительной люминесценции качественно подобны дистанционной зависимости флуоресценции слоя молекул красителя над островковыми пленками металла и согласуются с данными эксперимента. Исходя из предложенной математической модели, на расстояниях ферстеровского радиуса индуктивно-резонансной реакции складывается паритет скоростей активации-тушения возбужденных молекулярных состояний, и в результате формируется характерный радиус *rm~RF*, на котором интенсивность запаздывающей люминесценции будет максимальной. Из-за того, что для синглетных процессов *RF* составляет величину около 6–8 нм, следует, что для триплет-задействованных реакций оптимальный радиус *rm* будет иметь схожие значения с *RF*, что и наблюдалось в проведенных нами экспериментах. Из предложенной математической модели следует, что, как и в зарегистрированных экспериментальных сериях, дистанционные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции и фосфоресценции качественно подобны дистанционной зависимости «обычной» – быстрой флуоресценции слоя молекул красителя над ОПС. Плазмонные эффекты в радиационных процессах с участием триплет-возбужденных состояний молекул становятся возможными благодаря взаимодействию триплетного состояния *T*1 с синглетным состоянием *S*1 за счет спин-орбитальной связи.
3. Было изучено влияние островковых пленок Ag и Au, полученных методом магнетронного напыления,на спектрально-люминесцентные характеристики ксантенового красителя. Показано, что в ближнем поле НЧ серебра и золота наблюдается усиление интенсивности флуоресценции молекулы флуорофора. Установлено, что увеличение интенсивности флуоресценции в присутствии НЧ серебра практически в 4 раза больше, чем в присутствии НЧ золота. При этом интенсивность длительной люминесценции флуорофора растет в плазмонном поле НЧ серебра, что не наблюдалось в присутствии НЧ золота. Было зарегистрировано уменьшение времени жизни флуоресценции и длительной люминесценции на островковых пленках серебра и золота. Полученные данные свидетельствуют об увеличении скорости распада *S1*- и *Т1*-состояний молекул органического красителя в присутствии плазмонных НЧ металла.
4. Исследовано влияние плазмонного резонанса на перенос энергии между донорно-акцепторными парами органических красителей с разными интегралами перекрытия как донорно-акцепторных пар, так и со спектром поглощения НЧ в этанольных растворах. Показано, что эффективность передачи энергии в присутствии частиц металлов растет. В присутствии НЧ серебра увеличение эффективности переноса энергии больше, чем в присутствии НЧ золота. При наличии НЧ серебра увеличение эффективности передачи энергии электронного возбуждения составляет 3–14% для разных донорно-акцепторных пар.
5. Изучен плазмон-ускоренный ферстеровский перенос энергии электронного возбуждения в донор-акцепторных парах с различной эффективностью переноса энергии. Результаты показали, что в присутствии плазмонных НЧ серебра эффективность переноса энергии может быть увеличена в несколько раз. Установлено, что плазмонный эффект усиления переноса энергии больше для пары с изначально более низкой исходной эффективностью передачи энергии. Константа скорости переноса энергии возрасла почти в 4 раза для пары Флуоресцеин–Нильский красный, и почти в 2 раза для пары родамин С– Нильский красный.
6. Для объяснения экспериментально наблюдаемого влияния НЧ серебра на флуоресценцию органических красителей и безызлучательный межмолекулярный перенос энергии электронного возбуждения в многослойных наноструктурах была использована модифицированная математическая модель, описывающая влияние ЛПР на индуктивно-резонансный перенос энергии. Расчет скорости переноса энергии в присутствии НЧ для пар с различной эффективностью переноса энергии показал большее увеличение этого параметра для пары Флуоресцеин – Нильский красный, нежели пары Родамин С – Нильский красный. Оценка коэффициента усиления флуоресценции молекул доноров и акцептора энергии и скорости переноса энергии от красителя к НЧ серебра показала их незначительный вклад в формирование результирующего эффекта усиления эффективности переноса энергии в присутствии плазмонных НЧ. Проведен расчет дистанционной зависимости скоростей переноса энергии в плазмонном поле и без него. Результаты расчетов, полученные с помощью модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными.
7. Исследовано влияние плазмонного эффекта НЧ Ag на синглет-синглетный (*S–S*) и триплет-синглетный (*T–S*) перенос энергии в одной и той же донорно–акцепторной паре органических молекул. Установлено, что на островковых пленках серебра наблюдается 7-кратное усиление интенсивности флуоресценции и фосфоресценции донора энергии (бенгальская роза) и 4-кратное увеличение интенсивности флуоресценции акцептора (полиметиновый краситель). Изменения связаны с повышением скорости излучения молекул красителей, о чем свидетельствует уменьшение времени их свечения в присутствии НЧ Ag. Также в плазмонном поле НЧ Ag регистрируется рост эффективности обоих типов переноса энергии. Плазмонный эффект практически одинаково влияет как на *S–S*, так и на *T–S* перенос энергии.
8. Оценка скоростей передачи энергии с использованием модели электродипольного взаимодействия показала хорошую корреляцию экспериментальных и расчетных данных. При этом в присутствии плазмонной НЧ рост скорости *S–S* переноса энергии меньше, чем для *T–S* переноса энергии. Расчет скорости спин-запрещенного переноса энергии в плазмонном поле НЧ по модели не показала хорошую корреляцию с данными эксперимента. Это связано с тем, что математическая модель не учитывает фактор спин-орбитального взаимодействия. Решение данной проблемы будет осуществленно в дальнейшем.
9. Исследовано влияние плазмонных НЧ серебра на *T–S* перенос энергии в донорно–акцепторной паре в пленках Ленгмюра-Блоджетт. Об успешном триплет-синглетном переносе энергии свидетельствует, как тушение донорных центров, так и появление сенсибилизованной замедленной флуоресценции акцептора с длительностью, близкой к времени жизни триплетов донора. В присутствии НЧ серебра помимо усиления интенсивности излучения донора наблюдается рост эффективности триплет-синглетного переноса электронной энергии. При этом максимальный рост скорости *T–S* переноса энергии наблюдается на образце, нанесенном непосредственно на поверхность ОПС.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Geddes C.D., Lakowicz J.R. Metal-enhanced fluorescence // Journal of Fluorescence. – 2002. – Vol. 12, №2. – P. 121-129.
2. Ranjan R., Esimbekova E.N., Kirillova M.A. et al. Metal-enhanced luminescence: current trend and future perspectives – a review // Analytica Chimica Acta. – 2017. – Vol. 971. – P. 1-13.
3. Zhang Y., Aslan K., Previte M.J.R. et al. Plasmonic engineering of singlet oxygen generation // PNAS. – 2008. – Vol. 105. – P. 1798-1802.
4. Sekar R. B., Periasamy A. Fluorescence resonance energy transfer (FRET) microscopy imaging of live cell protein localizations // The Journal of Cell Biology. – 2003. – Vol. 160, №5. – P. 629-633.
5. Паркер С. Фотолюминесценция растворов / пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 510 с.
6. Singh-Rachford T.N., Castellano F.N. Photon upconversion based on sensitized triplet–triplet annihilation // Coordination Chemistry Reviews. – 2010. – Vol. 254, № 21-22. – P. 2560-2573.
7. Volyniuk D., Cherpak V., Stakhira P. et al. Highly efficient blue organic light-emitting diodes based on intermolecular triplet–singlet energy transfer // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – P. 22538-22544.
8. Yersin H. Triplet emitters for OLED applications. Mechanisms of exciton trapping and control of emission properties // Topics in Current Chemistry. – 2004. – Vol. 241. – P. 1-26.
9. What is a Jablonski Diagram (Perrin-Jablonski Diagram)? // [https://www.edinst.com/us/blog/jablonski-diagram](https://www.edinst.com/us/blog/jablonski-diagram/). 01.03.2023.
10. Барлтроп Дж. Возбужденные состояния в органической химии / пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 446 с.
11. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Л.: Наука, 1967. – 616 с.
12. Бахшиев Л.Н. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. – Л.: Наука, 1972. – 210 с.
13. Valeur B., Berberan-Santos M.N. Molecular Fluorescence Principles and Application. – Weinheim: Wiley‐VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. – 569 p.
14. Brongersma M.L., Kik P.G. Surface plasmon nanophotonics. – Dordrecht: Springer, 2007. – 269 p.
15. Brockman J.M., Nelson B.P., Corn R.M. Surface plasmon resonance imaging measurements of ultrathin organic films // Annual Review of Physical Chemistry. – 2000. – Vol. 51. – P. 41-63.
16. Willets K.A., Van Duyne R.P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing // Annual Review of Physical Chemistry. – 2007. – Vol. 58, №1. – P. 267-297.
17. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment // Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 107. – P. 668-677.
18. Wood R.W. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum // Proceedings of the Physical Society of London. – 1902. – Vol. 18, №1. – P. 269-275.
19. Maxwell Garnett J.C. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1904. – Vol. 203, №359-371. – P. 385-420.
20. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // Annalen Der Physik. – 1908. – Vol. 330, №3. – P. 377-445.
21. Fano U. Atomic theory of electromagnetic interactions in dense materials // Physical Review. – 1956. – Vol. 103, №5. – P. 1202-1218.
22. Ritchie R.H. Plasma losses by fast electrons in thin films // Physical Review. – 1957. – Vol. 106, №5. – P. 874-881.
23. Otto A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection // Zeitschrift Für Physik A Hadrons and Nuclei. – 1968. – Vol. 216, №4. – P. 398-410.
24. Kreibig U., Zacharias P. Surface plasma resonances in small spherical silver and gold particles // Zeitschrift Für Physik A Hadrons and Nuclei. – 1970. – Vol. 231, №2. – P. 128-143.
25. Cunningham S.L., Maradudin A.A., Wallis R.F. Effect of a charge layer on the surface-plasmon-polariton dispersion curve // Physical Review B. – 1974. – Vol. 10, №8. – P. 3342-3355.
26. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // Chemical Physics Letters. – 1974. – Vol. 26, №2. – P. 163-166.
27. Brongersma M.L., Hartman J.W., Atwater H.A. Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit // Physical Review B. – 2000. – Vol. 62, №24. – P. 16356-16359.
28. Brockman J.M., Nelson B.P., Corn R.M. Surface plasmon resonance imaging measurements of ultrathin organic films // Annual review of physical chemistry. – 2000. – Vol. 51. – P. 41-63.
29. Haes A.J. van Duyne R.P. Nanoscale optical biosensors based on localised surface plasmon spectroscopy // SPIE Proc. – 2003. – Vol. 5221. – P. 47-58.
30. Zhang J., Fu Y., Chowdhury M.H. et al. Metal-enhanced single-molecule fluorescence on silver particle monomer and dimer: coupling effect between metal particles // Nano Letters. – 2007. – Vol. 7. – P. 2101-2107.
31. Chowdhury M.H., Pond J., Gray S.K. et al. Systematic computational study of the effect of silver nanoparticle dimers on the coupled emission from nearby fluorophores // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol. 112, №30. – P. 11236-11249.
32. Bar-Ilan O., Albrecht R.M., Fako V.E. et al. Toxicity assessments of multisided gold and silver nanoparticles in zebrafish embryos // Small. – 2009. – Vol. 5. – P. 1897-1910.
33. Link S., El-Sayed M.A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles // Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – Vol. 103. – P. 4212-4217.
34. Cui Q., He F., Li L. et al. Controllable metal-enhanced fluorescence in organized films and colloidal system // Advances in Colloid and Interface Science. – 2014. – Vol. 207. – P. 164-177.
35. Davidson R.S. Application of fluorescence microscopy to a study of chemical problems // Chemical Society Reviews. – 1996. – Vol. 25, №4. – P. 241-253.
36. Kümmerlen J., Leitner A., Brunner H. et al. Enhanced dye fluorescence over silver island films: analysis of the distance dependence // Molecular Physics. – 1993. – Vol. 80, №5. – P. 1031-1046.
37. Rubim J.C., Gutz G.R., Sala O. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and fluorescence spectra from mixed copper(I)/pyridine/iodide complexes on a copper electrode // Chemical Physics Letters. – 1984. – Vol. 111, №1-2. – P. 117-122.
38. Siiman O., Lepp A. Protonation of the methyl orange derivative of aspartate adsorbed on colloidal silver: a surface-enhanced resonance Raman scattering and fluorescence emission study // The Journal of Physical Chemistry. – 1984. – Vol. 88, №12. – P. 2641-2650.
39. Aslan K., Gryczynski I., Malicka J. et al. Metal-enhanced fluorescence: an emerging tool in biotechnology // Current Opinion in Biotechnology. – 2005. – Vol. 16, №1. – P. 55-62.
40. Lakowicz J.R. Plasmonics in biology and plasmon-controlled fluorescence // Plasmonics. – 2006. – Vol. 1, №1. – P. 5-33.
41. Ming T., Chen H., Jiang R. et al. Plasmon-controlled fluorescence: beyond the intensity enhancement // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2012. – Vol. 3, №2. – P. 191-202.
42. Lakowicz J.R. Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications // Analytical Biochemistry. – 2001. – Vol. 298, №1. – P. 1-24.
43. Lakowicz J.R., Shen Y., D’Auria S. et al. Radiative decay engineering // Analytical Biochemistry. – 2002. – Vol. 301, №2. – P. 261-277.
44. Chowdhury M.H., Ray K., Gray S K. et al. Aluminum nanoparticles as substrates for metal-enhanced fluorescence in the ultraviolet for the label-free detection of biomolecules // Analytical Chemistry. – 2009. – Vol. 81, №4. – P. 1397-1403.
45. Aslan K., Previte M.J.R., Zhang Y. et al. Metal-enhanced fluorescence from nanoparticulate zinc films // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol. 112, №47. – P. 18368-18375.
46. Pribik R., Aslan K., Zhang Y. et al. Metal-enhanced fluorescence from chromium nanodeposits // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol. 112, №46. – P. 17969-17973.
47. Zhang Y., Padhyay A., Sevilleja J.E. et al. Interactions of Fluorophores with Iron Nanoparticles: Metal-Enhanced Fluorescence // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – P. 7575-7581.
48. Zhang Y., Geddes C.D. Metal-enhanced fluorescence from thermally stable rhodium nanodeposits // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Vol. 20, №39. – P. 8600-8606.
49. Neal T.D., Okamoto K., Scherer A. Surface plasmon enhanced emission from dye doped polymer layers // Optics Express. – 2005. – Vol. 13, №14. – P. 5522-5527.
50. Catchpole K.R., Polman A. Design principles for particle plasmon enhanced solar cells // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93, №19. – P. 191113-1-191113-3.
51. Kim K., Ryoo H., Shin K.S. Adsorption and aggregation characteristics of silver nanoparticles onto a poly(4-vinylpyridine) film: a comparison with gold nanoparticles // Langmuir. – 2010. – Vol. 26, №13. – P. 10827-10832.
52. Eustis S., El-Sayed M.A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes // Chemical Society Reviews. – 2006. – Vol. 35, №3. – P. 209-217.
53. Jans H., Huo Q. Gold nanoparticle-enabled biological and chemical detection and analysis // Chemical Society Reviews. – 2012. – Vol. 41, №7. – P. 2849-2866.
54. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 96. – Р. 113002-113006.
55. Kitahama Yа, Funaoka M., Ozaki Yu. Plasmon-enhanced optical tweezers for single molecules on and near a colloidal silver nanoaggregate// Journal of Chemical Physics. – 2019. – Vol. 123. – P. 18001-18006.
56. Prasad P. Nanophotonics. – Hoboken, NJ: Wiley, 2004. – 432 p.
57. Wang Y., Ding T. Optical tuning of plasmon-enhanced photoluminescence // Nanoscale. – 2019. – Vol. 11. – P. 10589-10594.
58. Shaik F., Peer I., Jain P.K. et al. Plasmon-enhanced multicarrier photocatalysis // Nano Letters Journal. – 2018. – Vol. 18, №7. – P. 4370-4376.
59. Balykin V.I. Plasmon nanolaser: current state and prospects // Physics-Uspekhi. – 2018. – Vol. 61. – P. 846-870.
60. Wang D., Wang W., Knudson M.P. et al. Structural engineering in plasmon nanolasers // Chemical Review. – 2018. – Vol. 118. – P. 2865-2881.
61. Ibrayev N.Kh., Aimukhanov A.K. Influence of plasmon resonance in silver nanoparticles on the properties of stimulated emission of 1,3,5,7,8-pentamethyl- 2,6-diethylpyrromethenedifluoroborate molecules in film of porous aluminum oxide // Optic and Laser Technology. – 2019. – Vol. 115. – P. 246-250.
62. Dong J., Gao W., Han Q. et al. Plasmon-enhanced upconversion photoluminescence: mechanism and application // Physical Review Journals. – 2019. – Vol. 4. – P. 100026-1-100026-35).
63. Zhou N., López-Puente V., Wang Q. et al. Plasmon-enhanced light harvesting: applications in enhanced photocatalysis, photodynamic therapy and photovoltaics // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – P. 29076-29097.
64. Ibrayev N., Omarova G., Seliverstova E. et al. Plasmonic effect of Ag nanoparticles on polymethine dyes sensitized titanium dioxide // Engineering Science. – 2021. – Vol. 14. – P. 69-77.
65. Gersten J., Nitzan A. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles // The Journal of Chemical Physics. – 1981. – Vol. 75. – P. 1139-1152.
66. Lakowicz J., Shen Y., D’Auria S. et al. Radiative Decay Engineering: 2. Effects of Silver Island Films on Fluorescence Intensity, Lifetimes, and Resonance Energy Transfer // Analytical Biochemistry. – 2002. – Vol. 301. – Р. 261-277.
67. Lakowicz J.R. Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications // Analytical Biochemistry. – 2001. – Vol. 298. – Р. 1-24.
68. Schmidt M.A., Argyros A., Sorin F. Hybrid Optical Fibers - An Innovative Platform for In-Fiber Photonic Devices // Advanced Optical Materials. – 2015. – Vol. 4, №1. – Р. 13-36.
69. Zhang Y., Aslan K., Previte M.J.R. et al. Metal-enhanced phosphorescence: interpretation in terms of triplet-coupled radiating plasmons // The Journal of Chemical Physics B. – 2006. – Vol. 110. – P. 25108-25114.
70. Verma K. Cosmetic photodynamic therapy // Indian Journal of Medical Research. – 2018. – Vol. 147, №1. – P. 118-119.
71. Anderson N.A., Lian T. Ultrafast electron transfer at the molecule-semiconductor nanoparticle interface // Annual Review Physical Chemistry. – 2005. – Vol. 56, №1. – P. 491-519.
72. Koops S.E., O’Regan B.C., Barnes P.R.F. et al. Parameters influencing the efficiency of electron injection in dye-sensitized solar cells // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Vol. 131, №13. – P. 4808-4818.
73. Mishra H., Mali B.L., Karolin J. et al. Experimental and theoretical study of the distance dependence of metal-enhanced fluorescence, phosphorescence and delayed fluorescence in a single system // Physical Chemistry Chemical Physics. – Vol. 15, №45. – P. 19538-19544.
74. Meng M., Zhang F.-L., Yi J. et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced phosphorescence // Analytical Chemistry. – 2018. – Vol. 90. – P. 10837-10842.
75. Takeshima N., Sugawa K., Tahara H. et al. Plasmonic silver nanoprism-induced emissive mode control between fluorescence and phosphorescence of a phosphorescent palladium porphyrin derivative // ACS Nano. – 2019. – Vol. 13. – P. 13244-13256.
76. Bryukhanov V.V., Minaev B.F., Tsibul’nikova A.V. et al. Plasmon amplification and quenching of the fluorescence and phosphorescence of anionic and cationic dyes in various media // Journal of Optical Technology. – 2014. – Vol. 81, №11. – P. 625-630.
77. Wang H., Jung J., Chung K. et al. Optimization of coupled plasmonic effects for viable phosphorescence of metal-free purely organic phosphor // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 122, №15. – P. 153103-1-153103-8.
78. Ostrowski J.C., Mikhailovsky A. et al. Enhancement of phosphorescence by surface-plasmon resonances in colloidal metal nanoparticles: the role of aggregates // Advanced Functional Materials. – 2006. – Vol. 16. – P. 1221-1227.
79. Mu H., Yao M., Wang R. et al. White organic light emitting diodes based on localized surface plasmon resonance of Au nanoparticles and neat thermally activated delayed fluorescence and phosphorescence emission layers // Journal of Luminescence. – 2020. – Vol. 220. – P. 117022-1-117022-12.
80. Previte M.J.R., Aslan K. et al. Surface plasmon coupled phosphorescence (SPCP) // Chemical Physics Letters. – 2006. – Vol. 432. – P. 610–615.
81. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. – М.: Мир, 1972. – 449 с.
82. Förster T. Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie // Zeitschrift für Naturforschung. – 1949. – Vol. 4. – P. 321-327.
83. Vickery S.A., Dunn R.C. Scanning near-field fluorescence resonance energy transfer microscopy // Biophysical J. – 1999. – Vol. 76, №4. – P. 1812-1818.
84. Hwang W., Seo J., Kim D. et al. Large field-of-view nanometer-sectioning microscopy by using metal-induced energy transfer and biexponential lifetime analysis // Communications Biology. – 2021 – Vol. 4. – P. 1-7.
85. Vayá I., Gustavsson T., Douki T. et al. Electronic excitation energy transfer between nucleobases of natural DNA // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Vol. 134. – P. 11366-11368.
86. Kaur A., Kaur P., Ahuja S. Förster resonance energy transfer (FRET) and applications thereof // Analytical Methods. – 2020. – Vol. 12. – P. 553-5550.
87. Kopra K., Harma H. Quenching resonance energy transfer (QRET): a single-label technique for inhibitor screening and interaction studies // New Biotechnology. – 2015. – Vol. 32, №6. – P. 575-580.
88. Dey D., Saha Ja., Datta Roy A. et al. Sensing of DNA conformation based on change in FRET efficiency between laser dyes // Sensors and Actuators. B: Chemical. – 2014. – Vol. 204. – P. 746-753.
89. Liu L., He F., Yu Y. et al. Application of FRET biosensors in mechanobiology and mechanopharmacological screening // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. – 2020. – Vol. 8. – P. 595497-1-595497-17.
90. Kirch A., Gmelch M., Reineke S. Simultaneous singlet–singlet and triplet–singlet Förster resonance energy transfer from a single donor material // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2019. – Vol. 10. – P. 310-315.
91. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н. и др. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. – Л.: Наука, 1977. – 311 с.
92. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии / пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 496 с.
93. Hua X.M., Gersten J.I., Nitzan A. Theory of energy transfer between molecules near solid state particles // The Journal of Chemical Physics. – 1985. – Vol. 83, №7. – P. 3650-3659.
94. Zhao L., Ming T. et al. Plasmon-controlled Förster resonance energy transfer // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116 – P. 8287-8296.
95. Bouchet D., Cao D., Carminati R. et al. Long-range plasmon-assisted energy transfer between fluorescent emitters // Physical Review Letters. – 2016. – Vol. 116. – P. 037401-1-037401-5.
96. Kucherenko M.G., Stepanov V.N., Kruchinin N.Yu. Intermolecular nonradiative energy transfer in clusters with plasmonic nanoparticles // Optics and Spectroscopy. – 2015. – Vol. 118. – P. 103-110.
97. Cortes C.L., Jacob Z. Fundamental figures of merit for engineering förster resonance energy transfer // Optics Express. – 2018. – Vol. 26. – P. 19371-19387.
98. Aissaoui N., Moth-Poulsen K., Käll M et al. FRET enhancement close to gold nanoparticles positioned in DNA origami constructs // Nanoscale. – 2017. – Vol. 9. – P. 673-683.
99. Mattew R., Claire M.C., Jie Z. et al. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications // Chemical Reviews. – 2011. – Vol. 111, №8. – P. 3669-3712.
100. Lee Y., Lee S.H., Park S. et al. Luminescence enhancement by surface plasmon assisted Förster resonance energy transfer in quantum dots and light emitting polymer hybrids with Au nanoparticles // Synthetic Metals. – 2014 – Vol. 187. – P. 130-135.
101. Park D.H., Kim M.S., Joo J. Hybrid nanostructures using pi-conjugated polymers and nanoscale metals: synthesis, characteristics, and optoelectronic applications // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39. – P. 2439-2452.
102. Zhang J., Fu Y., Lakowicz J.R. Enhanced Fӧrster resonance energy transfer (FRET) on a single metal particle // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111 – P. 50-56.
103. Zong H., Wang X., Mu X. et al. Plasmon-enhanced fluorescence resonance energy transfer // Chemical Record. – 2019 – Vol. 19. – P. 1-26.
104. Zong H., Wang J., Mu X. et al. Physical mechanism of photoinduced intermolecular charge transfer enhanced by fluorescence resonance energy transfer // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20 – P. 13558-13565.
105. Rustomji K., Dubois M., Kuhlmey B. et al. Direct imaging of the energy-transfer enhancement between two dipoles in a photonic cavity // Physical Review X. – 2019. – Vol. 9. – P. 011041-1-011041-11.
106. Konrad A., Metzger M., Kern A.M. et al. Controlling the dynamics of Förster resonance energy transfer inside a tunable sub-wavelength Fabry–Pérot-resonator // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7. – P. 10204-10209.
107. Ghenuche P., de Torres J., Moparthi S.B. et al. Nanophotonic enhancement of the Förster resonance energy-transfer rate with single nanoapertures // Nano Letters. – 2014. – Vol. 14. – P. 4707-4714.
108. Gryczynski I., Malicka J., Gryczynski Z. et al. The CFS engineers the intrinsic radiative decay rate of low quantum yield fluorophores // Journal of Fluorescence. – 2002. – Vol. 12, №1. – P. 11-13.
109. Selvin P.R., Rana T.M. et al. Luminescence resonance energy transfer // Journal of the American Chemical Society. – 1994 – Vol. 116. – P. 6029–6030.
110. Cheung H.C. Resonance energy transfer // In book: Topics in Fluorescence Spectroscopy. – NY., 1992. – P. 127-176.
111. Wu P., Brand L. Review: Resonance energy transfer methods and applications // Analytical Biochemistry. – 1994. – Vol. 218. – P. 1-13.
112. Miyawaki A., Llopis J., Heim R. et al. Fluorescent indicators for Ca21 based on green fluorescent proteins and calmodulin // Nature. – 1997. – Vol. 388. – P. 882-887.
113. Liu L., He F., Yu Y. et al. Application of FRET Biosensors in Mechanobiology and Mechanopharmacological Screening // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. – 2020. – Vol. 8. – P. 1-17.
114. Morrison L.E., Stols L.M. Sensitive fluorescence based thermodynamic and kinetic measurements of DNA hybridization in solution // Biochemistry. – 1993. – Vol. 32. – P. 3095-3104.
115. Ju J., Glazer A.N., Mathies R.A. Energy transfer primers: A new fluorescence labeling paradigm for DNA sequencing and analysis // Nature Medicine. – 1996. – Vol. 292. – P. 246-249.
116. Gersten J.I., Nitzan A. Accelerated energy transfer between molecules near a solid particle // Chemical Physics Letters. – 1984. – Vol. 104. – P. 31-37.
117. Zhang J., Fu Y., Chowdhury M.H. et al. Enhanced Fӧrster resonance energy transfer on single metal particle. 2. Dependence on donor-acceptor separation distance, Particle size, and distance from metal surface // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – P. 11784-11792.
118. Szmacinski H., Ray K., Lakowicz J.R. Effect of plasmonic nanostructures and nanofilms on fluorescence resonance energy transfer // Journal of Biophotonics. – 2009. – Vol. 2. – P. 243-252.
119. Ha T., Enderle T., Ogletree D.F. et al. Probing the interaction between two single molecules: fluorescence resonance energy transfer between a single donor and a single acceptor. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1996. – Vol. 93. – P. 6264-6268.
120. Clapp A.R., Medintz I.L., Mauro J.M. et al. Fluorescence resonance energy transfer between quantum dot donors and dye-labeled protein acceptors // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – Vol. 126. – P. 301-310.
121. Jares-Erijman E.A., Jovin T.M. FRET imaging // Nature Biotechnology. – 2003. – Vol. 21. – P. 138-1395.
122. Fӧrster T. Transfer mechanisms of electronic excitation // Discussions of the Faraday Society. – 1959. – Vol. 27. – P. 7-17.
123. Bennett R.G. Radiationless Intermolecular Energy Transfer. I. Singlet to Singlet Transfer // The Journal of Chemical Physics. – 1964. – Vol. 41, №10. – P. 3037-3040.
124. Bennett R.G., Schwenker R.P., Kellogg R.E. Radiationless Intermolecular Energy Transfer. II. Triplet to Singlet Transfer // The Journal of Chemical Physics. – 1964 – Vol. 41 – P. 3040-3041.
125. Scholes G.D. Long-range resonance energy transfer in molecular systems // The Annual Review of Physical Chemistry. – 2003. – Vol. 54. – P. 57-87.
126. Ermolaev V.L., Sveshnikova E.B. Inductive resonance energy transfer from aromatic molecules in the triplet state // Dokl. Akademii Nauk, Russian Academy of Sciences. – 1963. – Vol. 149, №6. – P. 1295-1298.
127. Kislov D.A., Kucherenko M.G. Nonradiative triplet-singlet transfer of electronic excitation energy between dye molecules in the vicinity of the silver-film surface // Optics and Spectroscopy. – 2014. – Vol. 117. – P. 784-791.
128. Baldo M.A., Thompson M.E., Forrest S.R. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer // Nature. – 2000. – Vol. 403. – P. 750-753.
129. D’Andrade B.W., Baldo M.A., Adachi C. et al. High-efficiency yellow double-doped organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 79, №7. – P. 1045-1047.
130. De Sousa L.E., dos Santos Born L., de Oliveira Neto P.H. et al. Triplet-to-Singlet Exciton Transfer in Hyperfluorescent OLED Materials // Journal of Materials Chemistry C. – 2022. – Vol. 10, №12. – P. 4914-4922.
131. Cravcenco A., Hertzog M., Ye C. et al. Multiplicity conversion based on intramolecular triplet-to-singlet energy transfer // Science Advances. – 2019. – Vol. 5, №9. – P. eaaw5978-1-eaaw5978-5.
132. Yanai N., Kimizuka N. New triplet sensitization routes for photon upconversion: thermally activated delayed fluorescence molecules, inorganic nanocrystals, and singlet-to-triplet absorption // Accounts of Chemical Research. – 2017. – Vol. 50, №10. – P. 2487-2495.
133. Kirch A., Gmelch M., Reineke S. Simultaneous singlet-singlet and triplet-singlet förster resonance energy transfer from a single donor material // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2019. – Vol. 10. – P. 310-315.
134. Chidirala S., Ulla H. et al. Pyrene–oxadiazoles for organic light-emitting diodes: triplet to singlet energy transfer and role of hole-injection/hole-blocking materials // The Journal of Organic Chemistry. – 2016. – Vol. 81. – P. 603-614.
135. Marian C.M. Mechanism of the triplet-to-singlet upconversion in the assistant dopant ACRXTN // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120. – P. 3715-3721.
136. Cravcenco A., Ye C., Gräfenstein J. et al. Interplay between Förster and Dexter Energy Transfer Rates in Isomeric Donor–Bridge–Acceptor Systems // The Journal of Physical Chemistry A. – 2020 – Vol. 124, №36. – P. 7219-7227.
137. Tavares I.G., Enkvist E., Kaimre J et al. Intramolecularinterchromophore singlet-singlet and triplet-singlet energy transfer in a metal-free donor-acceptor emitter // Journal of Luminescence. – 2021. – Vol. 237. – P. 118183-1-118183-7.
138. Nguyen C., Ingram G., Lu Z.-H. Quantifying interdopant exciton processes in organic light emitting diodes // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121. – P. 3304-3309.
139. Haase N., Danos A., Pflumm C. et al. Are the rates of dexter transfer in tadf hyperfluorescence systems optically accessible? // Materials Horizons. – 2021. – Vol. 8. – P. 1805-1815.
140. Zollinger H. Color chemistry. Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. – Weinheim: Wiley-VCH, Cambridge, 2003. – 637 p.
141. Stasiak N., Kukula-Koch W., Glowniak K. Modern industrial and pharmacological applications of indigo dye and its derivatives: A review // Acta Poloniae Pharmaceutica. – 2014. – Vol. 71, №2. – P. 215-221.
142. Lowe C.R, Burton S.J., Pearson J.C. et al. Design and application of biomimetic dyes in biotechnology // Acta Crystallographica Section D. – 1986. – Vol. 376. – P. 121-130.
143. Ross S. Solubilization of dyes in mineral oil and its application to a model biological cell membrane // Journal of Colloid Science. – 1951. – Vol. 6, №6. – P. 497-507.
144. Rai H.S., Bhattacharyya M.S., Singh J. et al. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2005. – Vol. 35, №3. – P. 219-238.
145. El-Sayed I.H., Huang X., El-Sayed M.A. Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: applications in oral cancer // Nano Letters. – 2005. – Vol. 5, №5. – P. 829-834.
146. Morris M.C. Fluorescent biosensors for cancer cell imaging and diagnostics // Biosensors and Cancers. – 2012. – Vol. 8. – P. 101-124.
147. Nicewicz D.A., Nguyen T.M. Recent applications of organic dyes as photoredox catalysts in organic synthesis // ACS Catalysis. – 2013. – Vol. 4, 1. – P. 355-360.
148. Peterson O., Tuccio S., Snavely B. CW operation of an organic dye solution laser // Applied Physics Letters. – 1970. – Vol. 17, №6. – P. 245-247.
149. Vannahme C., Dufva M., Kristensen A. High frame rate multi-resonance imaging refractometry with distributed feedback dye laser sensor // Light: Science & Applications. – 2015. – Vol. 4, №4. – P. 269-1-269-5.
150. Song W., Psaltis D. Pneumatically tunable optofluidic dye laser // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 96, №8. – P. 81-101.
151. Lee E.M, Gwon S.Y., Son Y.A. et al. Modulation of a fluorescence switch of nanofiber mats containing photochromic spironaphthoxazine and D-π-A charge transfer dye // Journal of Luminescence. – 2012. – Vol. 132, №6. – P. 1427-1431.
152. Casadio F., Leona M., Lombardi J.R. et al. Identification of organic colorants in fibers, paints, and glazes by surface enhanced Raman spectroscopy // Accounts of Chemical Research. – 2010. – Vol. 43, №6. – P. 782-791.
153. Ziarani G. Metal free synthetic organic dyes. – Ed. 1st. – Philadelphia, PA: Elsevier, 2018. – 288 р.
154. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
155. Kubin R.F., Fletcher A.N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes // Journal of Luminescence. – 1982. – Vol. 27, №4. – P. 45-462.
156. Sainsbury M. 2.27-Oxazines, Thiazines and their benzo derivatives // Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Comprehensive heterocyclic chemistry. – 1984. – Vol. 3. – P. 995-1038.
157. Tomasulo M., Sortino S., White A.J. et al. Chromogenic oxazines for cyanide detection // The Journal of Organic Chemistry. – 2006. – Vol. 71, №2. – P. 744-753.
158. Swaminathan S., Petriella M., Deniz E. et al. Fluorescence photoactivation by intermolecular proton transfer // The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 116, №40. – P. 9928-9933.
159. Tang S., Zhang Y., Dhakal P. et al. Photochemical barcodes // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – Vol. 140, №13. – P. 4485-4488.
160. Garcia-Amorós J., Swaminathan S., Raymo F.M. Saving paper with switchable ink // Dyes and Pigments. – 2014. – Vol. 106. – P. 71-73.
161. Gulati G.K., Gulati L.K., Kumar S. Recent progress in multi-stimulable photochromic oxazines with their wide-ranging applications // Dyes and Pigments. – 2021. – Vol. 192. – P. 109445.
162. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. – Киев: Наукова думка, 1994. – 233 с.
163. James N.S., Chen Y., Joshi P. et al. Evaluation of Polymethine Dyes as Potential Probes for Near Infrared Fluorescence Imaging of Tumors: Part – 1 // Theranostics. – 2013. – Vol. 3, №9. – P. 692-702.
164. Dereje D.M., Pontremoli C., Moran Plata M.J. et al. Polymethine dyes for PDT: recent advances and perspectives to drive future applications // Photochemical and Photobiological Sciences. – 2022. – Vol. 21. – P. 397-419.
165. Bulavko G.V., Ishchenko A.A. Organic bulk heterojunction photovoltaic structures: design, morphology and properties // Russian Chemical Review. – 2014. – Vol. 83, №7. – P. 575-599.
166. Ciubini B., Visentin S., Serpe L. et al. Design and synthesis of symmetrical pentamethine cyanine dyes as NIR photosensitizers for PDT // Dyes and Pigments. – 2019. – Vol. 160. – P. 806-813.
167. Ganeev R.A., Tugushev R.I., Ishchenko A.A. et al. Characterization of nonlinear optical parameters of polymethine dyes // Journal of Applied Physics B. – 2003. – Vol. 76. – P. 68-686.
168. Voiciuk V., Redeckas K., Derevyanko N.A. et al. Study of photophysical properties of a series of polymethine dyes by femtosecond laser photolysis // Dyes and Pigments. – 2014. – Vol. 109. – P. 120-126.
169. Ishchenko A.A. Laser media based on polymethine dyes // Quantum Electronics. – 1994. – Vol. 24, №6. – P. 471-492.
170. Goddard E.D. Interactions of surfactants with polymers and proteins. – Boca Raton: CRC Press, 1993. – 435 p.
171. Yeroshina S.A., Ibrayev N.Kh., Kudaibergenov S.E. et al. Spectroscopic properties of mixed Langmuir–Blodgett films of rhodamine dyes and poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 2109-2114.
172. Blodgett K.B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface // Journal of the American Chemical Society. – 1935. – Vol. 57, №6. – P. 1007-1022.
173. Yariv A. Quantum Electronics. – Ed. 3rd. – NY.: Wiley, 1986. – 704 p.
174. Hopfield J.J., Onuchic J.N., Beratan D.N. A molecular shift register based on electron transfer // Science. – 1988. – Vol. 241. – P. 817-820.
175. Hussain S.A., Bhattacharjee D. Langmuir–Blodgett films and molecular electronics // Modern Physics Letters B. – 2009. – Vol. 29, №23. – P. 3437-3451.
176. Li J., Janout V., Regen S.L. Sticky Monolayers and defect-free Langmuir-Blodgett bilayers using poly(acrylamide) glue // Chemistry of Materials. – 2006. – Vol. 18, №21. – P. 5065-5069.
177. Shao Y., Yang Y. Efficient organic heterojunction photovoltaic cells based on triplet materials // Advanced Materials. – 2005. – Vol. 17, №21. – P. 2841-2844.
178. Girard-Egrot A.P., Godoy S., Blum L.J. Enzyme association with lipidic Langmuir–Blodgett films: Interests and applications in nanobioscience // Advances in Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 116, №1-3. – P. 205-225.
179. Scherf U., Gutacker A., Koenen N. All-conjugated block copolymers // Accounts of Chemical Research. – 2008. – Vol. 41, №9. – P. 1086-1097.
180. Ulman A. An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly. – Boston: Academic Press, 1991. – 442 p.
181. Aroca R., Kovacs G.J., Jennings C.A. et al. Fluorescence enhancement from Langmuir-Blodgett monolayers on silver island films // Langmuir. – 1988. – Vol. 4, № 3. – P. 518-521.
182. Ray K., Badugu R., Lakowicz J.R. Distance-dependent metal-enhanced fluorescence from Langmuir−Blodgett monolayers of Alkyl-NBD derivatives on silver island films // Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – P. 8374-8378.
183. Ray K., Badugu R., Lakowicz J.R. Polyelectrolyte layer-by-layer assembly to control the distance between fluorophores and plasmonic nanostructures // Chemistry of Materials. – 2007. – Vol. 19. – P. 5902-5909.
184. Научно-технические аспекты разработки химических источников тока. Направления инновационного развития / под ред. В.А. Архипенко и др. – Елец: Елецкий государ. универ. им. И.А. Бунина, 2019. – 265 с.
185. Adamson A. W., Physical Chemistry of Surfaces. – Ed. 3rd. – NY.: Wiley&Sons, 1976. – 698 p.
186. Langmuir & Langmuir-Blodgett Troughs // https://www.biolinscientific. com/ksvnima/fabrication-and-deposition-of-thin-films/langmuir-and. 01.02.2023.
187. Блинов Л.М. Физические свойства и применение лэнгмюровских моно- и мультимолекулярных структур // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, №8. – С. 1263-1300.
188. Walsh A.J., Sharick J.T., Skala M.C. et al. Temporal binning of time-correlated single photon counting data improves exponential decay fits and imaging speed // Biomedical Optics Express. – 2016. – Vol. 7. – P. 1385-1399.
189. Aslan K., Leonenko Z., Lakowicz J.R. et al. Annealed silver-island films for applications in metal-enhanced fluorescence: interpretation in terms of radiating plasmons // Journal of Fluorescence. – 2005. – Vol. 15. – P. 643-654.
190. Ibrayev N.Kh., Aimukhanov A.K. Influence of plasmon resonance in silver nanoparticles on the properties of stimulated emission of 1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-diethylpyrromethene-difluoroborate molecules in film of porous aluminum oxide // Optics and Laser Technology. – 2019. – Vol. 115. – P. 246-250.
191. Yang M., Moroz P., Jin Z. et al. Delayed photoluminescence in metal-conjugated fluorophores // Journal of the American Chemical Society. – 2019. – Vol. 141. – P. 11286-11297.
192. Ray K., Badugu R., Lakowicz J.R. Sulforhodamine adsorbed Langmuir−Blodgett layers on silver island films: effect of probe distance on the metal-enhanced fluorescence // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – P. 7091-7097.
193. Zhang J., Fu Y., Lakowicz J.R. Luminescent silica core/silver shell encapsulated with Eu(III) complex // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. –Vol. 113. – P. 19404-19410.
194. Malicka J., Gryczynski I., Gryczynski Z. et al. Effects of fluorophore-to-silver distance on the emission of cyanine–dye-labeled oligonucleotides // Analytical Biochemistry. – 2003. – Vol. 315. – P. 57-66.
195. Fu B., Flynn J.D. et al. Super-resolving the distance-dependent plasmon-enhanced fluorescence of single dye and fluorescent protein molecules // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – P. 19350-19358.
196. Abadeer N.S., Brennan M.R., Wilson W.L. et al. Distance and plasmon wavelength dependent fluorescence of molecules bound to silica-coated gold nanorods // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8. – P. 8392-8406.
197. Reineck P., Gómez D., Ng S.H. et al. Distance and wavelength dependent quenching of molecular fluorescence by Au@SiO2 core–shell nanoparticles // ACS Nano. – 2013. – Vol. 7. – P. 6636-6648.
198. Temirbayeva D., Ibrayev N. et al. Distance dependence of plasmon-enhanced fluorescence and delayed luminescence of molecular planar nanostructures // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 243. – P. 118642-1-118642-8.
199. Fleming G.R., Knight A.W.E., Morris J.M. et al. Picosecond fluorescence studies of xanthene dyes // Journal of the American Chemical Society. – 1977. – Vol. 99, №13. – P. 4306-4311.
200. Chowdhury M.H., Aslan K. et al. Metal-enhanced chemiluminescence: radiating plasmons generated from chemically induced electronic excited states // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88. – P. 173104-1-173104-3.
201. Llewellyn B.D. Nuclear staining with alum hematoxylin // Biotechnic & Histochemistry. – 2009. – Vol. 84, №4. – P. 159-177.
202. Gurr E. Synthetic dyes in biology, medicine and chemistryю – London: Academic Press, 1971. – 814 p.
203. Zhang Y., Aslan K., Previte M.J.R. et al. Metal-enhanced e-type fluorescence // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – P. 013905.
204. Ibrayev N.Kh., Seliverstova E., Temirbayeva D. et al. Plasmon effect in the donor-acceptor pairs of dyes with various efficiency of FRET // Journal of Luminescence. – 2019. – Vol. 214. – Р. 116594-1-116594-6.
205. Seliverstova E., Ibrayev N., Omarova G. et al. Competitive influence of the plasmon effect and energy transfer between chromophores and Ag nanoparticles on the fluorescent properties of indopolycarbocyanine dyes // Journal of Luminescence. – 2021. – Vol. 235. – P. 118000-1-118000-7.
206. Soinikov Yu.A., Ketsle G.A., Levshin L.V. Study of the radiative deactivation of the triplet states of erythrosine and Eosin in aqueous and alcoholic solutions // Journal of Applied Spectroscopy. – 1979. – Vol. 30. – P. 309-314.
207. Ibraev N.Kh., Ketsle G.A., Levshin L.V. et al. Annihilation-delayed fluorescence of Eosin and Rhodamine 6G and polyvinyl alcohol films // Journal of Applied Spectroscopy. – 1982. – Vol. 36. – P. 521-525.
208. Ibraev N.Kh., Zhunusbekov A.M. Kinetics of long-lived luminescence of eosin in Langmuir-Blodgett films // Optics and Spectroscopy. – 2002. – Vol. 92. – P. 178-181.
209. Guiis I.M., Ermilov E.A., Sakharuk S.A. Quenching of phosphorescence and delayed fluorescence in triplet-triplet annihilation by an inductive-resonance mechanism // Journal of Applied Spectroscopy. – 1997. – Vol. 64. – P. 354-360.
210. Ermilov E.A., Markovskii O.L., Gulis I.M. Inductive-resonant triplet-triplet annihilation in solid solutions of erythrosine // Journal of Applied Spectroscopy. – 1997. – Vol. 64. – P. 642-645.
211. Kucherenko M.G.Kinetics of the static nonlinear self-quenching of luminescence in colloidal systems // Coll. J. – 1998. – Vol. 60. – P. 347-355.
212. Kucherenko M.G., Mel’nik M.P. Luminescence of statically annihilating centers with an inhomogeneous distribution // Journal of Applied Spectroscopy. – 1990. – Vol. 53. – P. 917-921.
213. Зейниденов А.К., Ибраев Н.Х., Кучеренко М.Г. Влияние наночастиц серебра на электронные переходы в молекулах красителей и генерационные характеристики жидкостных лазеров на их основе // Вестник ОГУ. – 2014. – Т. 170, №9. – С. 80-88.
214. Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M. Аbsorption and spontaneous emission of light by molecules near metal nanoparticles in external magnetic field // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 73. – P. 136-142.
215. Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M. Luminescence of a two-particle complex from a spherical quantum dot and plasmon nanoglobule in an external magnetic field // Optics and Spectroscopy. – 2020. – Vol. 128. – P. 1910-1917.
216. Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M. Formation of the spectral contour width of nanoparticles plasmon resonance by electron scattering on phonons and a boundary surface // Eurasian Physical Technical Journal. – 2018. – Vol. 1, №30. – P. 49–57.
217. Kucherenko M.G., Kislov D.A. Plasmon-activated intermolecular nonradiative energy transfer in spherical nanoreactors // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2018. – Vol. 354. – P. 25-32.
218. Темирбаева Д.А., Ибраев Н.Х. Ag және Au плазмондық нанобөлшектерінің ксантен бояғышының люминесценттік қасиеттеріне әсері // Қатты дене физикасы: 15-ші халық. ғыл. конф. матер. – Астана, 2022. – Б. 124-126.
219. Temirbayeva D.A., Ibrayev N.Kh. Influence of the plasmon effect of silver nanoparticles on the photonics of Langmuir–Blodgett film of Eosin // Procced. 5th internat. sympos. on Molecular Photonics dedicated to the memory of Academician A.N. Terenin (1896-1967). – SPb., 2021. – P. 62.
220. Temirbayeva D.A., Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh. et al. Silver nanoparticles effect on the sensitization of dye sensitized solar cells // Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-12): abst. 12th internat. conf. – Kamianets-Podіlskyi, 2020. – P. 143.
221. Темирбаева Д.А. Влияние наночастиц серебра на спектрально-люминесцентные и фотовольтаические свойства мероцианиного красителя // Матер. 11-й междунар. науч. конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент». – Караганда, 2019. – С. 184-187.
222. Clayton R.K Photosynthesis: physical mechanisms and chemical patterns. – Cambridge: Cambridge University press, 1980. – 281 p.
223. Bogiel A.P., Gadella T.W. FRET microscopy: from principle to routine technology in cell biology // Journal of Microscopy. – 2011. – Vol. 241, №2. – P. 111-118.
224. Sekatskii S.K., Shubeita G.T., Chergui M. et al. Towards the fluorescence resonance energy transfer (FRET) scanning near-field optical microscopy: Investigation of nanolocal FRET processes and FRET probe microscope // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2000. – Vol. 90. – P. 769-777.
225. Zayats A.V., Richards D. Nano-optics and Near-field Optical Microscopy. – Boston: Artech house, 2009. – 361 p.
226. Ibrayev N., Seliverstova E., Nuraje N. et al. FRET-designed dye-sensitized solar cells to enhance light harvesting // Material Science in Semiconductor Processing. – 2015. – Vol. 31. – P. 35-362.
227. Sveshnikova E.B., Mironov L.Yu., Dudar’ S.S. et al. Energy migration toward a dye in nanoparticles from complexes with short fluorescent state lifetimes // Optics and Spectroscopy. – 2012. – Vol. 113, №6. – P. 607-615.
228. Mironov L.Yu., Sveshnikova E.B., Ermolaev V.L. Direct evidence of energy transfer from a singlet ligand level to lanthanide ions in their diketonate complexes // Optics and Spectroscopy. – 2015. – Vol. 119, №1. – P. 77-83.
229. Ибраев Н.Х., Селиверстова Е.В., Темирбаева Д.А. и др. Влияние плазмонного эффекта наночастиц серебра на ферстеровский перенос энергии // Супрамолекулярные системы на поверхности раздела: матер. 6-й междунар. конф., посв. 150-летию открытия Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеевым. – Туапсе, 2019. – С. 46.
230. Темирбаева Д.А., Селиверстова Е.В., Ибраев Н.Х. Плазмон-ускоренный ферстеровский перенос энергии в твердых пленках // Сб. науч. тр. 9-й междунар. конф. по фотонике и информационной оптике. – М., 2020. – С. 429-430.
231. Темирбаева Д.А., Селиверстова Е.В. Плазмонное усиление ферстеровского резонансного переноса энергии между органическими красителями // Лучший молодой ученый – 2020: матер. 1-й междунар. книж. коллек. науч. работ молод. учен. – Нур-Султан, 2020. – Т. 8. – С. 65-69.
232. Темирбаева Д.А., Ибраев Н.Х. Влияние плазмонного резонанса наночастиц металла на ферстеровский перенос энергии в ряду ксантеновых красителей // XIV Торайгыровские чтения: матер. междунар. науч.-практ. конф. – Павлодар, 2022. – С. 112-117.
233. Вартанян Т.А. Основы физики металлических наноструктур: учеб. пос. – СПб: НИУ ИТМО, 2013. – 133 с.
234. Seliverstova E.V., Ibrayev N.K. The effect of orientation and distance between donor and acceptor molecules on the efficiency of singlet–singlet energy transfer in Langmuir–Blodgett films // Optics and Spectroscopy. – 2017. – Vol. 122, №2. – P. 207-213.
235. Szmacinski H., Ray K., Lakowicz J.R. Effect of plasmonic nanostructures and nanofilms on fluorescence resonance energy transfer // Journal of Biophotonics. – 2009. – Vol. 2. – P. 243-252.
236. Ибраев Н.Х., Кучеренко М.Г., Темирбаева Д.А. и др. Плазмон-активированный фёрстеровский перенос энергии в молекулярных системах // Оптика и спектроскопия. – 2022. – T. 130, №5. – C. 721-726.
237. Налбандян В.М., Селиверстова Е.В., Темирбаева Д.А. и др. Плазмон-активированные процессы в гибридном молекулярном кластере со сферической наночастицей // Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент: матер. 11-й междунар. науч. конф. – Караганда, 2019. – C. 122-128.
238. Ефремов Н.А., Покутний С.И. Диполь-дипольный перенос энергии электронного возбуждения в неоднородных средах // Физика твердого тела. – 1993. – Т. 35. – С. 1129-1140.
239. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А. Увеличение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи плоской границы твердого тела // Вестник ОГУ. – 2011. – Т. 1. – С. 170-181.
240. Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M. Polarizability spectra of magnetized layered nanocomposites with an anisotropic core or cladding and localized surface plasmons // Journal of Optical Technology. – 2018. – Vol. 85, № 9. – P. 52-530.
241. Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M., Chmereva T.M. Luminescence of a complex composed of a quantum dot and a layered plasmon nanoparticle in a magnetic field // Journal of Optical Technology. – 2021. – Vol. 88. – P. 489-496.
242. Kitaygorodsky A.I. Calculation of conformations of organic molecules // Tetrahedron. – 1960. – Vol. 9, №3-4. – P. 183-193.
243. Gao C., Wong W.W.H., Qin Z. et al. Application of triplet–triplet annihilation upconversion in organic optoelectronic devices: advances and perspectives // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33, №45 – P. e2100704.
244. Zhou J., Jin D. Triplet state brightens upconversion // Nature Photonics. – 2018. – Vol. 12. – P. 378-379.
245. Izawa S., Hiramoto M. Efficient solid-state photon upconversion enabled by triplet formation at an organic semiconductor interface // Nature Photonics. – 2021. – Vol. 15. – P. 89-900.
246. Li G.-C., Zhang Q., Maier S.A. et al. Plasmonic particle-on-film nanocavities: a versatile platform for plasmon-enhanced spectroscopy and photochemistry // Nanophotonics. – 2018. – Vol. 7. – P. 1865-1889.
247. Seliverstova E.V., Temirbayeva D.A., Ibrayev N.Kh. et al. Plasmon effect of Ag nanoparticles on förster resonance energy transfer in a series of cationic polymethine dyes // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2019. – Vol. 55. – P. 115-124.
248. Zong H., Wang X., Mu X. et al. Plasmon‐enhanced fluorescence resonance energy transfer // The Chemical Record. – 2019. – Vol. 19. – P. 818-842.
249. Ibrayev N., Seliverstova E., Temirbayeva D. et al. Plasmon effect on simultaneous singlet-singlet and triplet-singlet energy transfer // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 251. – P. 119203-1-119203-8.
250. Ludvíková L., Friš P., Heger D. et al. Photochemistry of rose bengal in water and acetonitrile: a comprehensive kinetic analysis // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18. – P. 16266-16273.
251. Bazyl’ O.K., Svetlichnyĭ V.A., Artyukhov V.Y. et al. Electronic structure and intramolecular photophysical processes of cations of symmetric indopolycarbocyanine dyes // Optics and Spectroscopy. – 2008. – Vol. 105, №3. – P.339-347.
252. Ishchenko A.A. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes // Russian Chemical Reviews. – 1991. – Vol. 60. – P. 865-884.
253. Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., Popov S.V. et al. Interaction of chromophores in dissimilar associates of cationic and anionic polymethine dyes in water // Russian Chemical Bulletin. – 1997. – Vol. 46. – P. 950-955.
254. Atkins P.W. Quanta: A handbook of concepts. – Oxford: Clarendon Press, 1974. – 440 p.
255. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
256. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals // Physical Review. – 1972. – Vol. 6. – P. 4370-4379.
257. Gandin E., Lion Y., Van de Vorst A. Quantum yield of singlet oxygen production by xanthene derivatives // Photochemistry and Photobiology. – 1983. – Vol. 37, №3. – P. 271-278.