

На правах рукописи



ЦИБУЛЬНИКОВА Анна Владимировна

**ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ФОТОПРОЦЕССОВ В МОЛЕКУЛАХ
ЛЮМИНОФОРОВ И ИХ КОМПЛЕКСАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ
НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ**

01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Калининград – 2015

Работа выполнена на кафедре физики факультета фундаментальной подготовки
Калининградского государственного технического университета

- Научный руководитель: доктор физико-математических наук
профессор
Брюханов Валерий Вениаминович
- Официальные оппоненты: Салецкий Александр Михайлович,
доктор физико-математических наук, профессор
(Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова), г. Москва,
зав. кафедрой общей физики
- Мельников Геннадий Васильевич,
доктор химических наук, профессор
(Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.), г. Саратов,
профессор кафедры физики
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Оренбургский государственный университет»,
г. Оренбург

Защита состоится « 13 » апреля 2016 года в 15 часов 00 минут на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 501.001.45 на базе Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.5 (19-й корпус НИИЯФ имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова), аудитория 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке МГУ имени М. В. Ломоносова и на сайтах

http://istina.msu.ru/media/dissertations/dissertation/e52/fea/15264870/Dissertatsiya_Tsibulnikovoj.pdf

http://www.sinp.msu.ru/ru/system/files/dissertations/dissertaciya_cibulnikovov0.pdf

Автореферат разослан «03» февраля 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.45
кандидат физико-математических наук

Вохник О. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований.

Современное развитие молекулярной спектроскопии непосредственно связано с проблемой управления фотофизическими и фотохимическими процессами в молекулярных системах нанометрового диапазона, причем самыми перспективными являются исследования в области нано- и молекулярной электроники, нанофотоники и наноплазмоники. При этом не ослабевает научный интерес к исследованию наноструктур благородных металлов с возможностью возбуждения в них поверхностных плазмонов-поляритонов, имеющих практическое применение.

Высокая локализация плазмонных полей на металлических наноструктурах (наночастицах (НЧ) различных форм и размеров, кластерах, нанопористых поверхностях) в виде локального поверхностного плазмонного резонанса притягивает пристальное внимание исследователей и практиков в связи с возможностью его использования в нанофотонике, применения в гибридных и полимерных фотовольтаических преобразователях, оптоэлектронных приборах и оптических сенсорах, при создании дипольных нанолазеров с наноантенной.

Важнейшим и актуальным направлением оптической нанофотоники является использование полимерных материалов в различных оптоэлектронных датчиках и биологических сенсорах. Например, в полимерных матрицах, содержащих НЧ Ag или Au, можно целенаправленно увеличивать эффективность переноса электронной энергии с участием молекулярных люминофоров, металлоорганических комплексов и кластеров, при этом изменяя не только оптические свойства полимерной матрицы, но и ее структурные и релаксационные свойства. Следует отметить, что особое значение в преобразовании энергии электронного возбуждения в отдельных молекулах, металлических НЧ, кластерах и комплексах различной орбитальной и спиновой структуры будут иметь важнейшие обменно-резонансные и диполь-дипольные взаимодействия, влияющие на вероятности переходов в молекулах и комплексах.

В данной диссертационной работе проведены экспериментальные спектрально-кинетические исследования процессов переноса и обмена энергией электронного возбуждения в молекулах и комплексах с металлическими НЧ и кластерами, введенными в полимерные матрицы.

Цель работы – установить спектрально-кинетические особенности обмена электронной энергией резонансно-возбужденных металлических наночастиц и кластеров с молекулярными комплексами в полимерных матрицах различной физико-химической природы.

В соответствии с целью были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать плазмонный резонанс в электрохимически осажденных серебряных пленках с различной нанопористостью и его проявление в гигантском комбинационном рассеянии (ГКР) и молекулярной флуоресценции молекул родамина 6Ж (Р6Ж) в пленках поливинилового спирта (ПВС) микронной толщины.
2. Изучить изменение интенсивности сигнала по спектрам гигантского стоксового комбинационного рассеяния в микронных пленках ПВС с красителем, осажденных на серебряные поверхности различной пористости, в зависимости от толщины полимерной пленки ($d \leq 5 \mu\text{м}$).
3. Проанализировать спектрально-энергетические особенности плазмонного усиления молекулярной флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей в полимерных пленках ПВС; исследовать динамическое взаимодействие НЧ Ag с цитрат-ионами и катионами молекул Р6Ж по реакции обмена катионов Na^+ на катионы красителя.
4. Экспериментально исследовать влияние поверхностных плазмонов НЧ Ag различных размеров, внедренных в пленки ПВС, на спектрально-временную динамику и эффективность синглет-синглетного переноса в донорно-акцепторной паре эозин-метиленовый голубой при электронной поляризации НЧ Ag и поляризации флуоресценции молекул красителя.
5. Исследовать и смоделировать синглет-триплет-триплетный и синглет-триплетный перенос электронной энергии между молекулами Р6Ж и акрифлавина, запрещенный спиновыми правилами отбора, при наличии в полимере НЧ Ag.
6. Провести математическое моделирование влияния поверхностных плазмонов НЧ Au, синтезированных при фемтосекундной лазерной абляции, на эффективность синглет-триплетного переноса энергии в паре молекул Р6Ж – акрифлавина в пленках ПВС и определить константы синглет-триплетного переноса энергии при спектральной электронной поляризации НЧ Au.

7. Провести спектрально-кинетическое исследование обменно-резонансных взаимодействий в присутствии эффекта внешнего тяжелого атома на процесс дезактивации триплетных состояний акцептора в донорно-акцепторной паре Р6Ж с акрифлавином в отсутствие плазмонных взаимодействий с НЧ Ag.

8. Исследовать спектрально-динамические процессы переноса электронной плазмонной энергии от абляционных наночастиц золота в контактных комплексах молекул синглетного кислорода и триплетных молекул эозина в пленках поливинилбутирала (ПВБ) и провести математическое моделирование процессов.

9. Провести квантово-механический анализ электронных механизмов синглет-триплетной аннигиляции комплексов молекул кислорода и эозина с участием плазмонной энергии в полимерных матрицах.

Объектом исследования служили молекулы люминофоров в синглетном и триплетном состояниях и их комплексы с НЧ Ag и Au в полимерных пленках ПВС и ПВБ.

Предметом исследования являлись механизмы резонансного возбуждения поверхностных плазмонов наночастиц благородных металлов в полосе поглощения электронной энергии и индуктивно-резонансного диполь-дипольного переноса энергии в молекулах люминофоров и комплексах в полимерных матрицах различной химической природы.

Методы исследований. Все измерения проводились на современном оптическом оборудовании. Основные спектрально-кинетические экспериментальные результаты получены на оптическом модульном комплексе Fluorolog-3 и фемтосекундном лазерном комплексе с компрессором излучения марки TETA-X (TETA Yb amplifier system (AVESTA, Россия). Программное обеспечение оптических приборов с высокой точностью позволяло из кривых затухания, полученных в режиме реального времени методом счета фотонов, определять длительность существования возбужденных состояний молекул люминофоров. При измерении оптических характеристик серебряных и золотых поверхностей использовались методы эллипсометрии. Экспериментально-теоретический метод позволил составить систему дифференциальных уравнений. С использованием программы MathCad проводили численное решение дифференциальных уравнений.

Научная новизна полученных в диссертационной работе результатов состоит в следующем:

1. Экспериментально исследован плазмонный резонанс в электрохимически осажденных нанопористых серебряных поверхностях с сорбированными различной толщины микронными пленками ПВС с молекулами Р6Ж и его проявление в спектрах гигантского комбинационного рассеяния молекул красителя при изменении угла падения s- и p-поляризованного света и времени жизни молекулярной флуоресценции.
2. Проанализированы спектрально-кинетические особенности и эффективность плазмонного усиления флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей в полимерных пленках ПВС при реакции динамического взаимодействия НЧ Ag с цитрат-ионами и катионами молекул Р6Ж по реакции обмена катионов Na^+ на катионы красителя.
3. Исследовано влияние локальных поверхностных плазмонов наночастиц серебра различных размеров в пленках ПВС на спектрально-временную динамику и константы скорости синглет-синглетного переноса в донорно-акцепторной паре красителей при спектральной электронной поляризации НЧ Ag и поляризации флуоресценции молекул красителей.
4. Построена и апробирована математическая модель синглет-триплет-триплетного и синглет-триплетного переноса электронной энергии между молекулами Р6Ж и акрифлавина, запрещенного спиновыми правилами отбора, при учете плазмонных свойств серебра в ПВС.
5. Экспериментально установлено влияние поверхностных плазмонов НЧ Au, синтезированных при фемтосекундной лазерной абляции, на эффективность синглет-триплетного переноса энергии в паре молекул Р6Ж – акрифлавина в пленках ПВС и определены константы синглет-триплетного переноса энергии при спектральной электронной поляризации НЧ Au.
6. Проведено моделирование спектрально-кинетических обменно-резонансных взаимодействий в присутствии эффекта внешнего тяжелого атома и синглет-триплетного переноса энергии в донорно-акцепторной паре Р6Ж с акрифлавином в отсутствие плазмонных взаимодействий с НЧ Ag.
7. Изучены спектрально-динамические характеристики переноса плазмонной энергии от НЧ Au в контактных комплексах молекул синглетного кислорода и триплетных молекул эозина в пленках поливинилбутираля.

8. Прделан квантово-механический анализ электронных механизмов синглет-триплетной аннигиляции комплексов молекул кислорода и озона с участием плазмонной энергии НЧ Au в полимерных матрицах.

Практическая значимость работы.

Научно-практическая значимость диссертационной работы:

- установленные спектрально-кинетические закономерности эффективности плазмонного усиления процессов переноса электронной энергии в молекулярных комплексах красителей в полимерных матрицах с НЧ и пористыми пленками Ag и Au позволяют использовать полученные экспериментальные данные в виде модельных объектов передачи и преобразования электронной энергии в различных функциональных элементах для записи, передачи и воспроизведения информации в различных элементах и приборах нанопотоники;
- проведен анализ результатов глубины проникновения плазмонного поля в диэлектрик, что позволяет использовать полученные данные при формировании наногетероструктур для различных сенсорных устройств;
- получены результаты исследований кинетики обменно-резонансных процессов переноса энергии в системах с запрещенными спиновыми правилами отбора при наличии плазмонных полей НЧ в пленках полимеров с люминофорами с целью управления скоростью интеркомбинационных переходов в молекулах люминофоров, что представляет интерес для фотобиологии и медицины;
- проделано численное моделирование процессов синглет-триплетной аннигиляции молекул кислорода и триплетных молекул сенсibilизаторов при наличии в среде полимера с НЧ благородных металлов, что позволяет применить полученные результаты о дезактивации энергии синглетного кислорода в практической медицине.

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизмы переноса энергии локального плазмонного резонанса в электроосажденных пористых серебряных пленках и НЧ, внедренных в пленки ПВХ с молекулами красителей и комплексами, при спектральном проявлении ГКР с поляризованным светом и временной зависимостью тушения флуоресценции.
2. Закономерности и роль плазмонного взаимодействия анионных и катионных красителей при реакции динамического взаимодействия НЧ Ag с цитрат-ионами и красителями.

3. Спектрально-кинетические характеристики влияния взаимодействия локальных поверхностных плазмонов НЧ Ag различных размеров в пленках ПВС на скорость синглет-синглетного диполь-дипольного переноса в паре катионных красителей при спектральной электронной поляризации НЧ Ag и поляризации флуоресценции молекул красителей.

4. Математическая модель спектроскопической динамики обменно-резонансных и диполь-дипольных взаимодействий синглет-триплет-триплетного и синглет-триплетного переноса электронной энергии между молекулами Р6Ж и акрифлавина в полимерных пленках, при учете плазмонных свойств НЧ Ag и Au.

5. Квантово-механическое моделирование, кинетический анализ диффузионных процессов в кислородопроницаемых системах и выявление особенностей переноса электронной и плазмонной энергии от НЧ Au в контактных комплексах синглетного кислорода и триплетных молекул.

Степень достоверности результатов проведенных исследований подтверждается глубокой проработкой литературных источников по теме диссертации, постановкой необходимых научно-обоснованных оригинальных спектрально-кинетических экспериментов, применением современных инструментальных методов оптического анализа, публикацией основных положений диссертации в ведущих журналах по оптике. Для математической обработки результатов исследований использованы прикладные компьютерные программы.

Апробация результатов работы.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 26 работах, включающих в себя 7 статей в рецензируемых научных изданиях (из них 5 статей по Перечню ВАК). Материалы работы были представлены на следующих конференциях: Российская молодежная конференция по физике и астрономии (Санкт-Петербург. 2012, 2013, 2014), Всероссийская конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар: 2013, 2014, 2015), XXI и XXII Международные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014» и «Ломоносов-2015» (Москва. 2014, 2015), Материалы за X международная научная конференция «Новината за напреднади наука – 2014» (София. 2014), XIII Международная научная конференция «Инновации в науке, образовании и предпринимательстве» (Калининград: 2013, 2014, 2015), XI International scientific

and practical conference «Modern scientific potential –2015» (Sheffield. 2015), The X International Research and Practice Conference «European Science and Technology» (München. 2015).

Автором получена грамота за лучший доклад на XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов–2014» (Москва. 2014).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы и списка сокращений. Общий объем диссертации 195 страниц. Количество рисунков – 67, количество таблиц – 18. Список литературы включает 150 наименований на 15 страницах.

Государственные контракты и гранты: исследования частично поддержаны проектной частью государственного задания Минобрнауки РФ № 3.809.2014/К на 2014-2016 гг. по теме «Спектрально-кинетические исследования плазмонного взаимодействия наночастиц металлов с органическими молекулами и квантовыми точками в различных средах».

Личный вклад автора. Экспериментальные результаты получены лично автором. Общее планирование экспериментов, их обсуждение и подготовка результатов к публикации проводились совместно с д.ф.-м.н. проф. В.В. Брюхановым. На защиту вынесены только те положения и результаты, в получении которых роль автора была определяющей.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, изложены цель и задачи исследования, описаны новизна и практическая значимость работы, приведены защищаемые положения.

В первой главе приведен литературный обзор современного состояния исследований процессов плазмонного переноса энергии в различных средах, из которого вытекает, что механизмы воздействия плазмонной энергии на триплетные состояния молекул изучены не до конца, отсутствуют исследования влияния локальных поверхностных плазмонов на запрещенные переходы в молекуле. Отмечено, что существует пробел в исследованиях влияния поверхностных плазмонов шероховатых металлических поверхностей на процессы протекающие в адсорбированных молекулах и их

комплексах. Показано, что отсутствуют исследования по влиянию резонансно-возбужденных локальных плазмонов на процессы, протекающие в контактном комплексе сенсибилизатора и синглетного кислорода.

Во второй главе описаны методики получения растворов гидрозолей наночастиц (НЧ) Ag и Au. Изложена методика изготовления и исследования шероховатых поверхностей серебра методами СТМ-микроскопии и электронной микроскопии. Основные спектрально-кинетические исследования диссертации получены на спектрофлуориметре Fluorolog-3 фирмы Horiba (Франция) с использованием импульсных пикосекундных лазерных диодов NanoLed с $\lambda = 405, 450, 508, 530$ нм ($\tau=250$ пс) и непрерывными и импульсными Хе-лампами, с возможностью регистрации кривых затухания замедленной люминесценции. Погрешность кинетических измерений составляла $\approx 2\%$. Для регистрации спектров люминесценции синглетного кислорода применяли ИК-детектор 1427C (Horiba). Спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600. Размеры НЧ серебра и золота и их комплексов регистрировали на установке фотонной корреляционной спектроскопии PhotoCor-Complex (Россия). Синтез НЧ серебра и золота осуществляли методом абляции в жидкость на фемтосекундной лазерной установке ТЕТА-Х (ТЕТА Yb amplifier system (AVESTA, Россия). Спектры комбинационного рассеяния были получены на комплексе Centaur-U при возбуждении твердотельным лазером с диодной накачкой - DPSS ($\lambda = 632$ нм, $W=50$ мВт). Диэлектрическая проницаемость образцов серебра измерена на спектральном эллипсометре фирмы Horiba.

В третьей главе (разделы 1-3) исследовано влияние плазмонной энергии серебряных шероховатых поверхностей на процессы гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС) и флуоресценции полимерных пленок ПВС с красителем Р6Ж ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М) в системе металл-диэлектрик.

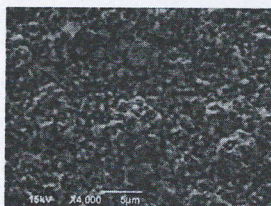


Рисунок 1 – Скан поверхности электроосажденной шероховатой серебряной пленки с глубиной анодного растворения металла $d \approx 0,5$ мкм

Преобразование интенсивности света при отражении:

$$I = I_{отр}^{Ag} + I_{отр}^{ПВС} + I_{fl}^{\lambda} + I_{fl}^{ПП} \quad , \quad (1)$$

где I_i интенсивности отраженной энергии, флуоресценции пленок ПВС с красителем и усиление флуоресценции при генерации поверхностных плазмонов соответственно. Впервые определена доля $\Delta R_p^{sp} = 0,11$ р-поляризованного света отраженного от серебряных поверхностей с измеренной шероховатостью $(\bar{\xi}^2 a^2)$. В области резонансного поглощения шероховатых пленок серебра была сделана точная оценка спектральной диэлектрической проницаемости на длине волны $\lambda = 455$ нм: для серебра – $\epsilon_m = -2,5 + i \cdot 2$ и диэлектрика – $\epsilon_d = 2,38 + i \cdot 0,15$. Эти данные позволили определить важнейший параметр – глубину (d) проникновения плазмонных волн в системе металл-диэлектрик с использованием выражения (2):

$$P_{sp} = \frac{\pi c^2}{\omega} \operatorname{Re} \left[\frac{(-\epsilon_2)^{1/2} k_s^5}{\epsilon_1^{3/2} (\epsilon_1 - \epsilon_2)} \left(\mu^2 + \frac{\epsilon_1}{2\epsilon_2} \mu^2 \right) \exp \left(-2 \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right)^{1/2} k_s d \right) \right], \quad (2)$$

где μ -индуцированный дипольный момент в пленке ПВС с красителем ($\mu = 4,5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Для шероховатой поверхности серебра глубина проникновения плазмонов составила $d \approx 88$ нм (литературное значение для гладкой поверхности ≈ 180 нм). Анализ ГКРС в пленке ПВС с Р6Ж на шероховатой поверхности серебра показал, что с увеличением толщины пленки ПВС от 2,5 до 10,0 мкм наблюдается пороговое тушение ГКРС, усиленное плазмонами, и уменьшение интенсивности рассеяния ($\ln I_{\text{расс}}$) при толщине пленки диэлектрика $d \leq 5,0$ мкм.

На шероховатой поверхности серебра с пленкой ПВС ($d \leq 2,5$ мкм) и Р6Ж по изменению ГКРС была экспериментально определена зависимость вида $\approx 1/l^3$ уменьшения (в ≈ 8 раз) эффекта величины серебряного бугорка шероховатости.

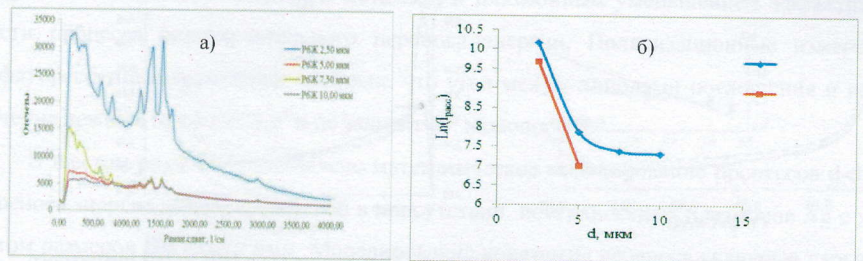


Рисунок 2 – Спектры ГКРС на шероховатой (анодно-растворенной) поверхности Ag (а) и интенсивность рассеяния ($\ln I_{\text{расс}}$) (б) – на поверхности Ag с анодным растворением (—●—) и без него (—■—)

Также обнаружено пороговое изменение свечения флуоресценции ПВС с Р6Ж под влиянием генерации плазмонов (I_{β}^{III}) в зависимости от угла отражения р-поляризованного света от шероховатой поверхности серебра с анодным растворением (—) и без него (—) при изменении толщины диэлектрика $d \leq 5,0$ мкм.

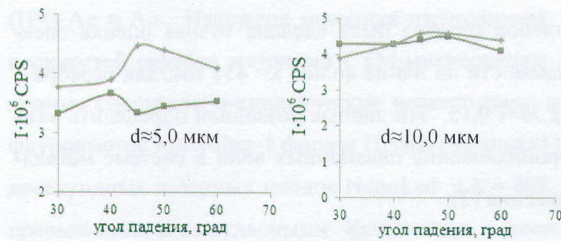


Рисунок 3 – Флуоресценция Р6Ж в пленках ПВС (5 мкм и 10 мкм) на шероховатых поверхностях Ag в зависимости от угла падения р-поляризованного света (— электроосаждение, — тоже + анодное растворение)

В четвертом разделе изучены константы дезактивации синглетных и триплетных состояний молекул катионных Р6Ж и анионных (эозин) красителей в пленках ПВС в присутствии НЧ Ag цитратного золя.

Экстремальное поведение констант дезактивации красителей на рис. 4 отражает дистанционную зависимость эффекта плазмонного усиления разгорания и уменьшения флуоресценции молекул красителей и последующего металлического тушения при увеличении концентрации НЧ Ag. Величины констант тушения $K_{III-Ф}$ – Штерна-Фольмера, k_q – тушения, k_Q^S – тушения синглетов, k_q^T – триплетов и константы диполь-дипольного переноса k_{dd} представлены в табл. 1. Показано, что значения полученных констант значительно превышают константы тушения синглетов и триплетов и обусловлено металлическим тушением – переносом электрона.

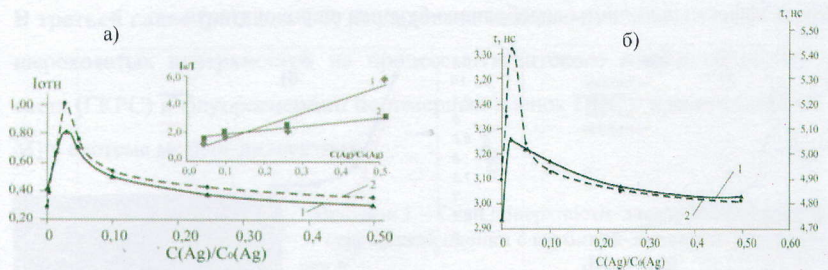


Рисунок 4 – Флуоресценция (а) и кинетика (б) Р6Ж (2) и эозина (1) в ПВС с НЧ цитратного гидрозоля серебра

Установлено, что при этом происходит образование ионных комплексов молекул Р6Ж и эозина с НЧ Ag с переносом заряда, включающих 14-18 молекул красителей,

причем отрицательный заряд комплекса с анионными молекулами уменьшает эффективность тушения флуоресценции.

Таблица 1.

Краситель	Среда	C, красителей	$K_{ш-ф}$, M^{-1}	k_q , $л \cdot c^{-1} \cdot M^{-1}$	k_q^S , $л \cdot c^{-1} \cdot M^{-1}$	k_{dd} , c^{-1}	k_q^T , $л \cdot c^{-1} \cdot M^{-1}$
Родамин 6Ж	ПВС	$7,5 \cdot 10^{-3} M$	$3,55 \cdot 10^5 M^{-1}$	$6,55 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^9$
Эозин	ПВС	$7,5 \cdot 10^{-3} M$	$0,32 \cdot 10^5 M^{-1}$	$1 \cdot 10^{13}$	$6,6 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^9$

В пятом разделе представлены спектрально-кинетические исследования диполь-дипольного (d-d) синглет-синглетного переноса энергии между красителями эозин-метиленовый голубой в ПВС в присутствии НЧ Ag ($R \approx 30$ нм) цитратного гидрозоля. В соответствии со стандартными процедурами моделирования определены константы d-d переноса, критического расстояния переноса, значения среднего расстояния переноса в паре красителей: $K_{dd} = 0,24 \cdot 10^9 c^{-1}$, $R_0 = 55 \text{ \AA}$, $R = 80 \text{ \AA}$. Рассчитанная эффективность d-d переноса $E = 1 - \tau_{td}/\tau_d$ при генерации поверхностных плазмонов показывает, что при росте концентрации НЧ в ПВС флуоресценция увеличивается в паре на $\approx 20\%$, а величины τ_{fl}^p и $\tau_{фос}$ увеличиваются в результате металлического тушения. Можно полагать, что существует комбинированная конкуренция тушением возбужденных состояний молекул металлом и плазмонным уменьшением эффективности процесса безызлучательного переноса энергии. Поляризационные измерения флуоресценции красителей показали, что угол между диполями поглощения и излучения лежит в пределах $1,0^\circ$ и не зависит от наличия НЧ.

В шестом разделе представлено математическое моделирование процессов d-d переноса энергии в паре красителей в присутствии поверхностных плазмонов Ag с учетом размеров НЧ ($R \approx 30$ нм). Моделирование константы переноса включало варьирование расстояний между диполями красителей с НЧ Ag:

$$U_{DM}(R, z_D, z_A, \Omega_{DM}, \Theta) = \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{DM})}{r_{DM}^6} \left(\frac{r_{DM} R}{r_D r_A} \right)^3 \int \alpha(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} + U_F(r_{DM}, \Omega_{DM}), \quad (3)$$

где $\alpha(\omega)$ – поляризуемость НЧ; $F_D(\omega)$ – контур люминесценции донора; $\mu_A(\omega)$ – показатель поглощения акцептора; ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость среды над проводником, вычисляемая на частоте перехода донора; $\epsilon_2(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость металла на частоте (ω) электронного перехода в молекуле донора, c , τ_D , n_A – скорость света в вакууме, время жизни возбужденного состояния донора и концентрация акцептора соответственно. При моделировании переноса по формуле (3) получена полулогарифмическая зависимость констант переноса от расстояния и между углами диполей красителей, расстояниями от поверхности лазерных абляционных НЧ Ag в ПВС в диапазоне от минимальных до максимальных расстояний ($r \approx 8-25$ нм) и диапазоном теоретических констант переноса ($U_{DA} = 1,66 \cdot 10^{14} \div 2,5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$) при оптимальном расстоянии ферстеровского переноса плазмонной энергии с НЧ $U_F = 2,4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

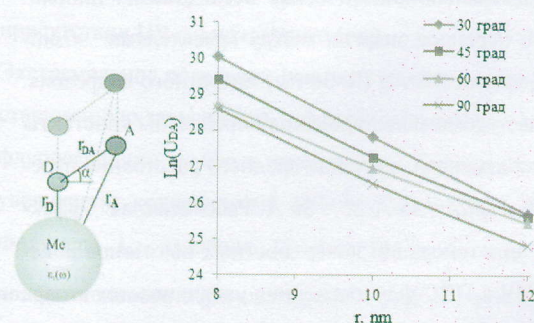


Рисунок 5 – Зависимость константы скорости d-d переноса энергии в паре красителей эозин-метиленовый голубой от расстояния до НЧ серебра в случае вариации угла α между диполями молекул Д-А пары

Четвертая глава посвящена исследованию синглет-триплет $S_1^D \rightarrow (T_1^A \rightarrow T_n^A)$ d-d переноса энергии в донорно-акцепторной паре молекул красителей РБЖ–акрифлавин (АКР), усиленного под воздействием плазмонной энергии абляционных НЧ Ag и Au в ПВС. В схеме уровней (рис. 6) имеется наличие резонанса уровней $S_1^D \approx T_1^A$ и существование дипольного перехода $T_1^A \rightarrow T_n^A$. Одновременно в системе уровней $S_1^D \rightarrow T_1^A$ возможен также запрещенный по спину S-T перенос, который будет усиливаться при наличии спин-орбитального взаимодействия (СОВ) в молекулах с большим квантовым выходом флуоресценции и будет играть роль в усилении интеркомбинационных переходов в комплексе.

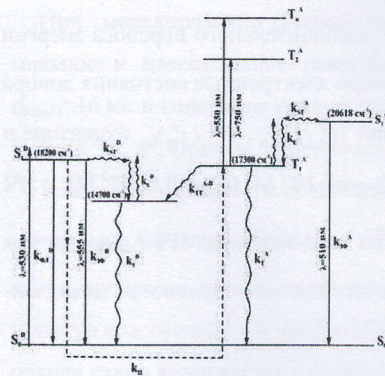


Рисунок 6 – Схема электронных состояний $S_0^D, S_1^D, S_0^A, T_1^D, T_1^A$ и констант переходов $k_{\phi a}^D, k_{\phi a}^A, k_{ST}^D, k_{ST}^A, k_{tr}^D, k_{tr}^A, k_{sp}^D, k_{sp}^A$ со стандартными литературными обозначениями

В первой части 1-го раздела теоретически и экспериментально определены константы $k_{\Pi} \approx k_{\Pi}^{Teop} \approx 6,2 \cdot 10^7$ моль⁻¹·л·с⁻¹ d-d переноса красителей и константа скорости тушения флуоресценции $k_Q^{\phi a} = 3 \cdot 10^9$ моль⁻¹·л·с⁻¹. Различие составляет два порядка $k_Q^{\phi a} / k_{\Pi}^{Teop} \approx 10^2$, что обусловлено тушением синглетных состояний пары триплетными состояниями акцептора. Заменяя в первом уравнении системы (моделирование процессов дезактивации) (4) $(k_{\Pi} S_1^D S_0^A)$ на $(k_{\Pi}^{(2)} S_1^D T_1^A)$, получим $k_{\Pi}^{(2)} \approx 1,04 \cdot 10^7$ моль⁻¹·л·с⁻¹, можно также определить константу S-(T→T) d-d переноса и вероятность триплет-триплетного поглощения $T_1^A \rightarrow T_n^A$. Это подтверждает наличие в системе диполь-дипольного переноса между молекулами красителей в ПВС $S_1^D \rightarrow (T_1^A \rightarrow T_n^A)$ при увеличении замедленной флуоресценции АКР.

Во втором и третьем разделах представлено влияние поверхностных плазмонов НЧ Ag и Au на спектрально-кинетические параметры $S_1^D \rightarrow (T_1^A \rightarrow T_n^A)$ переноса в комплексе красителей Р6Ж-АКР в ПВС. Установлено, что при использовании НЧ Ag двойной эмиссионно-абсорбционный и плазмонный резонанс незначителен для молекул Р6Ж и НЧ Ag по сравнению с абляционными НЧ Au ($R \approx 30$ нм; $C(Au_n) = 0,27 \cdot 10^{-9}$ М). Эффект плазмонного усиления эффективности $S_1^D \rightarrow (T_1^A \rightarrow T_n^A)$ переноса составил $\approx 7\%$. Экспериментально установлено, что увеличение населенности триплетных

$$\begin{cases} \frac{dS_1^D}{dt} = I_a - k_{\phi a}^D \cdot S_1^D - k_{\Pi} \cdot S_1^D \cdot S_0^A \\ \frac{dT_1^D}{dt} = k_{ST}^D \cdot S_1^D - k_T^D \cdot T_1^D \\ \frac{dT_1^A}{dt} = k_{\Pi} \cdot S_1^D \cdot S_0^A - k_T^A \cdot T_1^A \end{cases} \quad (4)$$

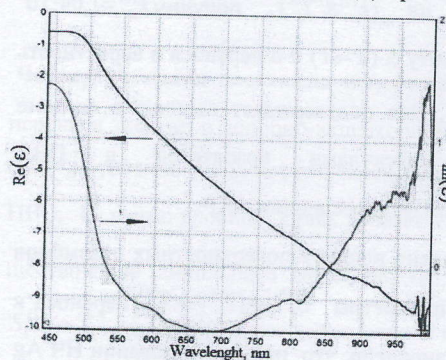
$$k_{\Pi} = \frac{I_{\phi a}^A \cdot k_T^A \cdot k_c^D \cdot \varphi_{\phi a}^D \cdot k_{ST}^D}{I_{\phi a}^D \cdot k_T^D \cdot k_c^A \cdot \varphi_{\phi a}^A \cdot S_0^A} [\text{МОЛЬ}^{-1} \cdot \text{Л} \cdot \text{С}^{-1}]$$

состояний акцептора T_1^A происходит в результате дополнительного переноса энергии от поверхностных плазмонов НЧ Au на возбужденные электронные состояния донора S_1^D . В табл. 2 представлены отношения изменений $(I_{\text{зф}}^A / I_{\text{зф}}^D)_{\text{Au}}$, $(\tau_{\text{зф}}^A / \tau_{\text{зф}}^D)_{\text{Au}}$ акцептора и донора, константы $k_Q^{\text{фн}}$, $k_{\text{II}}^{\text{теор}}$, $k_{\text{II}}^{\text{Au}} / k_{\text{II}}$ в ПВС ($C_{\text{Р6Ж}}=4 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{АКР}}=0,8 \cdot 10^{-3}$ М) с НЧ Au. Видно, что эффективность $S_1^D \rightarrow T_1^A$ переноса под влиянием НЧ Au растет как отношение $k_{\text{II}}^{\text{Au}} / k_{\text{II}}$ в $\approx 2,9$ раза при симбатном возрастании интенсивности замедленной флуоресценции (ЗФ) акцептора в $\approx 2,5$ раза.

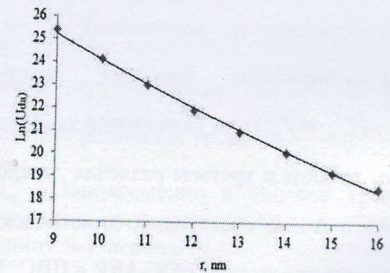
Таблица 2.

Красители в ПВС	$\frac{(I_{\text{зф}}^A / I_{\text{зф}}^D)_{\text{Au}}}{(I_{\text{зф}}^A / I_{\text{зф}}^D)_0}$	$\frac{(\tau_{\text{зф}}^A / \tau_{\text{зф}}^D)_{\text{Au}}}{(\tau_{\text{зф}}^A / \tau_{\text{зф}}^D)_0}$	$k_Q^{\text{фн}}, \text{с}^{-1}$ $S^D \rightarrow S^A$	$k_{\text{II}}^{\text{теор}}, \text{с}^{-1}$ $S_1^D \rightarrow (T_1 \rightarrow T_n)^A$	$k_{\text{II}}^{\text{Au}} / k_{\text{II}}$
Р6Ж/ АКР	2,5	1,1	$3 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^7$	2,9

В работе было проведение моделирование $S_1^D \rightarrow (T_1^A \rightarrow T_n^A)$ d-d переноса в системе Р6Ж-АКР в ПВС в присутствии плазменной энергии абляционных НЧ Au. Оценки констант переноса по формуле (3) приведены на рис. 7.



а)



б)

Рисунок 7– Спектры диэлектрической проницаемости (а) и константы переноса от расстояния между абляционными НЧ золота (б) определенные по уравнению (3)

При моделировании плазмонных эффектов переноса было получено, что минимальное и максимальное расстояние до золотой НЧ составляют $\Gamma_{(\text{мин})} \approx 9$ нм и $\Gamma_{(\text{макс})} \approx 16$ нм и константы переноса энергии равны, соответственно, $U_{\text{да}} = 1,06 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ и $U_{\text{да}} = 18 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. Причем измеряемая константа переноса равна $k_{\text{п}} = 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$.

В четвертом разделе с целью влияния плазмонов НЧ Ag и ВТА на ускорение запрещенных по спину переходов $S_1^D \rightarrow T_1^A$, осуществлено математическое моделирование процессов дезактивации триплетных состояний в донорно-акцепторной паре молекул красителей Р6Ж-АКР в ПВС с тяжелым атомом (ВТА, соль KI). Составлена полная схема кинетических фотопроцессов и оценены константы дезактивации и S-T переноса.

$$\begin{cases} \frac{dS_1^D}{dt} = I_a - k_{ST}^D \cdot S_1^D - k_{\text{фа}}^D \cdot S_1^D - k_{\text{п}}^{(1)} \cdot S_1^D \cdot S_0^A - k_{\text{п}}^{(2)} \cdot S_1^D \cdot T_1^A - k_Q[Q] \cdot S_1^D \\ \frac{dT_1^D}{dt} = k_{ST}^D \cdot S_1^D - k_T^D \cdot T_1^D + k_Q[Q] \cdot T_1^D \cdot S_1^D + k_{TT} \cdot T_1^A \cdot T_1^D \\ \frac{dT_1^A}{dt} = k_{\text{п}}^{(1)} \cdot S_1^D \cdot S_0^A - k_T^A \cdot T_1^A + k_{\text{п}}^{(2)} \cdot S_1^D \cdot T_1^A - k_{TT} \cdot T_1^A \cdot T_1^D \end{cases} \quad (5)$$

На схеме (5) введены константы тушения k_Q и $k_{\text{п}}^{(1)}, k_{\text{п}}^{(2)}$ S-S и S-T переноса. В отсутствие ВТА получено $k_{\text{п}}^{(1)} = 6,2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, а при наличии KI – $k_{\text{п}}^{(1)} = 2,6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, что подтверждает роль ВТА. Также измерены константы тушения триплетных состояний Р6Ж акцептором: $k_q^T = 1,25 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, константа обратного переноса $k_{TT} = 3,7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Результатом анализа является подтверждение запрещенного по спину S-T переноса в результате усиления спин-орбитального взаимодействия под влиянием ВТА. При наличии НЧ Au в силу сложной системы не было сделано однозначных выводов о тушении ВТА и усилении плазмонного воздействия в полученных экспериментах.

Пятая глава посвящена синглет-триплетной аннигиляции (СТА) молекул синглетного кислорода и триплетных молекул красителя (эозин-Э) в кислородонасыщенных пленках (ПВБ). На рис. 8 представлена схема фотопроцессов СТА. В первой серии экспериментов проведено моделирование процессов (6), что позволило уточнить экспериментальные времена нарастания ЗФ красителей в процессе СТА ($\tau_{\text{дл}}^{\text{inc}} = 1,25$ мс) и получено хорошее совпадение с теорией и литературными данными.

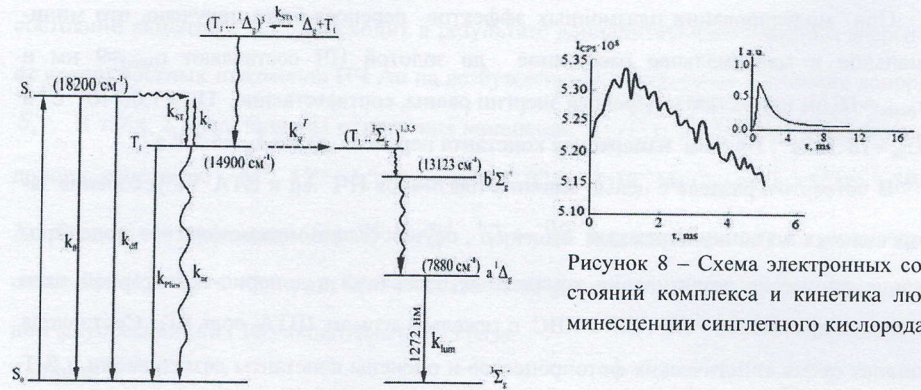


Рисунок 8 – Схема электронных состояний комплекса и кинетика люминесценции синглетного кислорода

На схеме представлены состояния S_0 ; S_1 ; T_1 ; ${}^3\Sigma_g^-$; ${}^1\Delta_g$; ${}^1\Sigma_g^+$ и литературные обозначения констант дезактивации k_{fl} ; k_{dif} ; k_{phos} ; k_{nr} ; k_{ST} ; k_e ; k_q^T ; k_{lum} ; k_{STA} .

Моделирование представленных фотопроцессов:

$$\begin{cases} \frac{dT_1}{dt} = -k_T \cdot T_1 - k_q^T \cdot T_1 \cdot {}^3\Sigma_g^- - k_{STA} \cdot T_1 \cdot {}^1\Delta_g \\ \frac{d{}^1\Delta_g}{dt} = k_q^T \cdot T_1 \cdot {}^3\Sigma_g^- - k_{lum} \cdot {}^1\Delta_g - k_{STA} \cdot T_1 \cdot {}^1\Delta_g \end{cases} \quad I_{dif}(t) \approx \rho_{STA} \cdot k_{STA} \cdot \varphi \cdot T_1(t) \cdot {}^1\Delta_g(t) \quad (6)$$

В третьем разделе впервые экспериментально изучено резонансное плазмонное воздействие абляционных НЧ Au ($C(Au_n) = 0,25 \cdot 10^{-9} \div 0,5 \cdot 10^{-9}$ М) в пленках ПВБ ($d \approx 20$ мкм) на фотопроцессы в комплексе столкновения молекул Э и кислорода. В табл. 3 показано, что плазмонный d-d перенос на синглетные состояния сенсбилизатора возрастает с последующим каскадом элементарных процессов переноса энергии на различные спиновые состояния электронной системы столкновительных комплексов (схема рис. 8). При анализе констант скоростей затухания быстрой и замедленной флуоресценции комплексов – k_{fl} , k_{phos} , k_{dif} – обнаружено, что имеется конкуренция разгорания флуоресценции и плазмонного (металлического) тушения флуоресценции молекул.

Таблица 3.

Пленки ПВБ с Au	τ_{fl} , ns	I_{dif} , CPS	τ_{ph} , ms	τ_{dif} , ms	$I_{1\Delta_g}$, мкВ	τ_{Δ} , μ s	$k_q^{lum}(Au)$, $c^{-1} \cdot M^{-1}$	k_{STA} , $c^{-1} \cdot M^{-1}$	k_{STA}^{Au} , $c^{-1} \cdot M^{-1}$
Эозин	2,72	$3,7 \cdot 10^8$	0,83	0,83	2580	37,51	-	$1,75 \cdot 10^9$	-
Э + Au _{min}	2,75	$3,8 \cdot 10^8$	0,92	0,79	2872	25,59	-	-	-
Э + Au _{max}	2,95	$4,8 \cdot 10^8$	0,99	0,65	-	16,55	$8 \cdot 10^{13}$	-	$2,2 \cdot 10^9$

Это в целом влияет на эффективность взаимодействия сенсбилизатора с синглетным кислородом и проявляется в генерации (I_{Idg}) синглетного кислорода и изменении его времени люминесценции (τ_{Δ}) в ПВБ. Впервые измерен и рассчитан квантовый выход люминесценции синглетного кислорода в присутствии НЧ Au: ϕ_{Δ}^{Au} (эксп) = $3,5 \cdot 10^{-4}$; ϕ_{Δ}^{Au} (теор) = $1,6 \cdot 10^{-5}$.

В третьем разделе пятой главы проведен квантово-механический анализ электронных механизмов синглет-триплетной аннигиляции кислорода и молекул эозина с участием плазмонной энергии. Основная квантово-механическая модель STA разработана профессором Минаевым Б.Ф. с учетом межмолекулярного взаимодействия по теории возмущений и поправок состояния ${}^1\Delta_g$ с разными примесями переноса заряда (СПЗ):

$${}^1\phi_1 = \alpha {}^1\psi_1 + \beta {}^1\psi_{CTy} \quad {}^1\phi_2 = \mu {}^1\psi_2 + \nu {}^1\psi_{CTx} \quad (7)$$

где ${}^1\psi_{CTy} = (1/\sqrt{2})(|\bar{x}\bar{y}\bar{y}| - |\bar{x}\bar{y}\bar{y}|)$ и ${}^1\psi_{CTx} = (1/\sqrt{2})(|\bar{x}\bar{x}\bar{y}| - |\bar{x}\bar{x}\bar{y}|)$

Здесь коэффициенты α и μ близки к единице, а малые поправки равны:

$$\beta = \langle {}^1\psi_{CTy} | V | {}^1\psi_1 \rangle / ({}^1E_{\Delta} - {}^1E_{CTy}); \quad \nu = \langle {}^1\psi_{CTx} | V | {}^1\psi_2 \rangle / ({}^1E_{\Delta} - {}^1E_{CTx}), \quad (8)$$

где α , β , μ , ν – спиновые функции с коэффициентами; ψ , ψ_{CT} – волновые электронные с примесью ПЗ и атомные волновые функции.

Влияние НЧ Au на эволюцию состояний пары O_2 – эозин можно также частично свести к изменению роли СОВ. Здесь более важную роль, по-видимому, играет супер обмен посредством спиртовой оболочки, как показано в теоретических работах. Но ввиду большой константы спин-орбитального возмущения для атома Au эффекты переноса заряда также будут влиять на плазмонный перенос энергии. При этом можно ожидать и отрицательный эффект внешнего тяжелого атома, когда изменение орбитального углового момента за счет примесей СПЗ с участием кислорода и НЧ Au имеют противоположные направления.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследован плазмонный резонанс в электрохимически осажденных нанопористых серебряных поверхностях с молекулами РБЖ в пленках ПВС. Показано, что эффективность плазмонного резонанса зависит от степени шероховатости

пористости серебряной поверхности, значительно ослабевает в спектрах гигантского комбинационного рассеяния с увеличением толщины полимерной пленки с красителем до ≤ 5 мкм, зависит от времени жизни молекул красителей и угла падения s- и p-поляризованного света.

2. Проанализированы спектрально-кинетические особенности и эффективность резонансного плазмонного усиления флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей, адсорбированных на НЧ Ag и Au, в полимерных пленках ПВС. Обнаружена концентрационная зависимость эффекта плазмонного усиления с экстремальными значениями спектрально-кинетических величин. Установлена особенность реакции динамического взаимодействия НЧ Ag с цитрат-ионами и катионами молекул Р6Ж.
3. Исследовано влияние плазмонных свойств НЧ Ag различных размеров в пленках ПВС на спектрально-временную динамику и константы скорости синглет-синглетного переноса энергии в донорно-акцепторной паре красителей – эозин-метиленовый голубой – при изменении спектральной электронной поляризации НЧ Ag и поляризации флуоресценции молекул красителей.
4. Разработана и апробирована математическая модель диполь-дипольного синглет-триплет-триплетного и обменно-резонансного синглет-триплетного переноса электронной энергии между молекулами Р6Ж и акрифлавина в полимерных пленках ПВС, при учете резонансного плазмонного возбуждения НЧ Ag.
5. Обнаружено влияние поверхностных плазмонов, генерированных НЧ Au, которые синтезировали при фемтосекундной абляции, на эффективность синглет-триплетного переноса энергии в паре молекул Р6Ж – акрифлавин в ПВС при спектральной поляризуемости НЧ; определены константы синглет-триплетного переноса, константы скорости переноса энергии от НЧ Au к молекулам красителя, квантовые выходы флуоресценции.
6. Проведено моделирование спектрально-кинетических интеркомбинационных переходов в системе молекул Р6Ж-акрифлавин в присутствии внешних тяжелых атомов йода в ПВС при комнатной температуре и определены константы синглет-триплетного перехода между возбужденными состояниями молекул красителей.
7. Построены спектрально-кинетические модели обмена плазмонной энергией между НЧ Au в контактных комплексах молекул синглетного кислорода и триплетных моле-

кул эозина в пленках кислородопроницаемого ПВБ. Впервые измерены квантовые выходы люминесценции синглетного кислорода в ПВБ с сенсибилизатором и НЧ Au и константы скорости переноса энергии в изучаемой системе.

8. Прделан квантово-механический анализ электронных механизмов синглет-триплетной аннигиляции комплексов молекул кислорода и эозина с участием плазмонной энергии в полимерных матрицах. Показано, что влияние НЧ Au на эволюцию спиновых состояний пары синглетный кислород – триплетные молекулы можно частично свести к изменению роли спин-орбитального возмущения в паре.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России

1. Брюханов В.В. Влияние наночастиц серебра на динамику синглет-синглетного переноса энергии люминофоров в тонких пленках поливинилового спирта / В.В. Брюханов, А.В. Цибульникова, И.Г. Самусев, В.А. Слежкин // ЖПС. - 2014. - Т.81. - №4. - С. 515-521.
2. Цибульникова А.В. Усиление поверхностными плазмонами наночастиц золота синглет-триплетного переноса энергии между красителями в полимерной пленке/ А.В. Цибульникова, В.В. Брюханов, В.А. Слежкин // Известия вузов. Физика. - 2014. – Т. 57. - № 12. - С.51-58.
3. Брюханов В.В. Плазмонное усиление и тушение флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей в различных средах / В.В. Брюханов, Б.Ф. Минаев, А.В. Цибульникова, Н.С. Тихомирова, В.А. Слежкин // Оптический журнал. - 2014. - Т. 81. - № 11. - С.7-14.
4. Брюханов В.В. Влияние наночастиц золота на обменные процессы в комплексах столкновения молекул триплетного и синглетного кислорода с возбужденными молекулами эозина /В.В. Брюханов, Б.М. Минаев, А.В. Цибульникова, В.А. Слежкин // Оптика и спектроскопия, 2015.- Т. 119.- № 1.- С. 32–41.
5. Цибульникова А.В. Усиление эффективности синглет-триплетного переноса энергии в донорно-акцепторной паре молекул люминофоров под влиянием внешнего спин-орбитального возмущения/ А.В. Цибульникова, В.В. Брюханов, В.А. Слежкин // Вестник БФУ, 2015.-№4.- С. 25-30.

1. Цибульникова А.В. Особенности функций диэлектрической проницаемости серебра и золота в различных средах XI / А.В. Цибульникова, В.В. Брюханов, В.А. Слежкин //Современные концепции научных исследований: Междунар. научно-практическая конф. (27-28 февраля), Москва, 2015. №2, С.146-149.
2. Цибульникова А.В. Влияние поляризации возбуждающего излучения на длительность люминесценции красителя Р6Ж на пористой серебряной поверхности. / А.В. Цибульникова, В.А. Слежкин, А.Ю. Зюбин, В.В. Брюханов // Материалы XXI всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (13 - 19 сентября) /«Кубанский государственный университет», Краснодар, 2015. - С. 262-266.
3. Цибульникова А.В., Влияние плазмонного переноса энергии на времена жизни возбужденных состояний молекул акрифлавина в различных средах / А.В. Цибульникова, Н.С.Тихомирова, В.А. Слежкин, Брюханов В.В. // Научное и творческое наследие академика Е.А.Букетова. Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию Е.А. Букетова: В 2 т. – Т.1 (27-28 марта) / Караганда: Изд-во КарГУ, 2015. – С. 510-513.
4. Цибульникова А.В. Синглет - триплетный перенос энергии между молекулами красителей в присутствии внешнего тяжелого атома / Цибульникова А.В., Брюханов В.В., Слежкин В.А.// III Балтийский морской форум. XIII Международная научная конференция «Инновации в науке, образовании и предпринимательстве -2015» (24-30 мая): тез. докл. в 2 т./ Федер. Агентство по рыболовству; ФГБОУ ВПО «КГТУ».- Калининград, 2015.- Т. 2. - С. 27-28.
5. Цибульникова, А.В. Синглет - триплетный перенос энергии между молекулами красителей в присутствии внешнего тяжелого атома / А.В. Цибульникова, В.В. Брюханов, В.А. Слежкин // [Электронный ресурс] III Балтийский морской форум. XIII Международная научная конференция «Инновации в науке, образовании и предпринимательстве -2015» (24-30 мая): Материалы международного форума / Федер. Агентство по рыболовству; ФГБОУ ВПО «КГТУ».- Калининград: Изд-во БГАРФ, 2015.- С. 438-442.- Электрон. опт. диск (CD-ROM).
6. Цибульникова А.В. Дистанционная зависимость влияния поверхностных плазмон наночастиц золота на вероятность синглет-триплетного переноса энергии между молекулами R6G-Акрифлавин / А.В. Цибульникова, В.В. Брюханов // Международный научно-исследовательский журнал, 2015. - № 5(36). - С.31-33.
7. Цибульникова А.В. Функции диэлектрической проницаемости наночастиц серебра в водном растворе / Е.И. Константинова, В.В. Брюханов, В.А. Слежкин // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2015» [Электронный ресурс]. Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А.Антипов – М.:МАКС Пресс, 2015.
8. Tsibulnikova A.V. Influence of gold nanoparticles on the annihilation processes with the participation of singlet oxygen molecules and triplet eosin molecules in a polyvinylbutyral

film / A.V. Tsibulnikova, I.G. Samusev, A.Yu. Zyubin V.V. Bryukhanov // Materials of the X International Research and Practice Conference "European Science and Technology" (May, 28-29, 2015, Munich, Germany). V.2.

9. Цибульникова А.В. Влияние плазмонного переноса энергии на времена жизни синглетных и триплетных состояний молекул акрифлавина / А.В. Цибульникова, Н.С. Тихомирова, В.А. Слежкин, В.В. Брюханов // Материалы за X международна научна практична конференция «Новината за напреднали наука - 2014», 17 - 25 май 2014 г. Химия и химически технологии. Физика. София «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2014. - Т. 28. - С.80-82.

10. Брюханов В.В. Тушение быстрой флуоресценции молекул родамина 6Ж внешними тяжелыми атомами в присутствии наночастиц серебра на границе пористый силикагель – жидкость / В.В. Брюханов, А.В. Цибульникова, Н.С. Тихомирова, В.А. Слежкин // Матер. XX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (14 - 20 сентября) / ФТФ ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар, 2014. - С. 85-89.

11. Цибульникова А.В. Влияние золота на процессы синглет-триплетной аннигиляции молекул кислорода $^1\Delta_g$ и триплетных молекул эозина в пленках ПВБ/ Цибульникова, В.В. Брюханов // Материалы XX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (14 - 20 сентября) / ФТФ ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», 2014, Краснодар, 2014. - С. 126-129.

12. Цибульникова А.В. Усиление эффективности синглет-триплетного переноса энергии в донорно-акцепторной паре в присутствии внешнего тяжелого атома / А.В. Цибульникова, В.А. Слежкин, В.В. Брюханов // Инновации в науке и образовании -2014: XII Международная научная конференция (15-18 окт.): тр. в 2 ч./ Федер. Агентство по рыболовству; ФГБОУ ВПО «КГТУ».- Калининград, 2014. - Ч.1. - С. 104 - 107.

13. Слежкин В.А. Электрохимическое определение структуры и заряда наночастиц гидрозолей серебра с оптическим контролем размеров частиц / В.А. Слежкин, В.В. Брюханов, А.В. Цибульникова, Н.С. Тихомирова // Инновации в науке и образовании -2014: XII Международная научная конференция (15-18 окт.): тр. в 2 ч./ Федер. Агентство по рыболовству; ФГБОУ ВПО «КГТУ».- Калининград, 2014.- Ч.1. - С. 97 - 99.

14. Цибульникова А.В., Синглет-триплет-триплетный перенос энергии в системе родамин 6Ж-акрифлавин в матрице поливинилового спирта / А.В. Цибульникова., В.В. Брюханов, В.А. Слежкин // XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов—2014» Секция «Физика» 8 апреля 2014 г. Физический факультет. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Сб. тез., М.: 2014. - С. 178-179.

15. Слежкин В.А. Влияние наночастиц золота и серебра на усиление флуоресценции эозина в пленках поливинилового спирта / В.А. Слежкин, В.В. Брюханов, А.В. Цибульникова // Материалы XVII всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (29 сентября–5 октября) / «Кубанский государственный университет», 2013, Краснодар, 2013.-С.62-65.

16. Цибульникова А.В. Плазмонное усиление флуоресценции эозина в пленках поливинилового спирта с наночастицами золота и серебра / А.В.Цибульникова, В.А.Слежкин, В.В.Брюханов // Инновации в науке и образовании -2013: X Международная научная конференции (25-27 сент.): труды в 2 ч./КГТУ.- Калининград, Ч. 1.- 2013.- С. 116-119.
17. Цибульникова А.В. Влияние коллоидных наночастиц золота на флуоресценцию молекул эозина в полимере и на поверхности силикагеля С-80 / А.В. Цибульникова, Н.С. Тихомирова, В.А. Слежкин, В.В. Брюханов //Тез. докл. Российской молодежной конференции по физике и астрономии, 23—24 октября 2013 г.- Физика. - СПб.: Изд-во политехнического университета.- 2013.- С.85-86.
18. Тихомирова Н.С. Влияние наночастиц серебра, полученных боргидридным методом на люминесценцию молекул люминофоров в пленках ПВС и на поверхности мезопористого кремнезема/ Н.С. Тихомирова, А.В. Цибульникова, В.А. Слежкин, В.В. Брюханов // Тез. докл. Российской молодежной конференции по физике и астрономии, 23—24 октября 2013 года.- Физика. - СПб.: Изд-во политехнического университета.- 2013.- С. 91-92.
19. Брюханов В.В. Флуоресценция Родамина 6Ж и Эозина в присутствии наночастиц серебра в водных растворах, на силохроме и в пленках поливинилового спирта / В.В.Брюханов, В.А.Слежкин, Н.С.Тихомирова, А.В. Цибульникова, Р.В. Горлов // Известия КГТУ, 2012. - №26. - С.11-17.
20. Цибульникова А.В. Перенос энергии электронного возбуждения молекул Эозина, Родамина 6Ж и Эритрозина в гидрозоле серебра / А.В. Цибульникова, Н.С. Тихомирова // Тез. докл. Российской молодежной конференции по физике и астрономии, 24—25 октября 2012 года.- Физика. - СПб.: Изд-во политехнического университета.- 2012.- С.53-54.
21. Тихомирова Н.С. Влияние концентрации наночастиц серебра на плазмонный перенос энергии в порах силикагеля С-80 и пленках ПВС / Н.С. Тихомирова, А.В. Цибульникова // Тез. докл. Российской молодежной конференции по физике и астрономии, 24—25 октября 2012 года.- Физика. - СПб.: Изд-во политехнического университета.- 2012.- С.75-76.

ЦИБУЛЬНИКОВА Анна Владимировна

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

**ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ФОТОПРОЦЕССОВ В МОЛЕКУЛАХ
ЛЮМИНОФОРОВ И ИХ КОМПЛЕКСАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ
НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ**

Подписано в печать 25.01.2016г. Формат 60х90 1/16.
Печать офсетная. Объем – 1,0 усл. печ. л 1,0
Тираж 100 экз. Заказ № 1098
Издательство БГАРФ
236029, г. Калининград, ул. Горького, д.25