БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 535.34+535.37+543.42+538.958+620.3

БЕЛЬКО
Никита Викторович

ФОТОФИЗИКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФОРМ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности
01.04.05 – Оптика

Минск – 2021

Научная работа выполнена в Белорусском государственном университете и НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета.

Научный руководитель – **Самцов Михаил Петрович**,
доктор физико-математических наук, доцент,
заведующий лабораторией спектроскопии
НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета.

Официальные оппоненты: **Крук Николай Николаевич**,
доктор физико-математических наук,
заведующий кафедрой физики УО «Белорусский государственный технологический университет»;
Ясюкевич Анатолий Сергеевич,
кандидат физико-математических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник НИЦ оптических материалов и технологий Белорусского национального технического университета.

Оппонирующая организация – **ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»**.

Защита состоится **16 апреля 2021 г.** в **14.00** на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.17 при Белорусском государственном университете по адресу: г. Минск, ул. Ленинградская 8 (корпус юридического факультета), ауд. 407. Телефон учёного секретаря: 209-57-09.
Почтовый адрес: пр-т Независимости 4, Минск, 220030.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «___» марта 2021 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
кандидат физ.-мат. наук доцент О.Г. Романов

ВВЕДЕНИЕ

Полиметиновые красители (ПК) широко используются в ряде областей науки и техники. Как правило, ионные ПК образуют в водных растворах агрегаты, состоящие из нековалентно взаимодействующих молекул. Агрегаты с узкой полосой поглощения, смещенной батохромно относительно спектра мономеров, обладающие практически резонансной полосой фотолюминесценции, получили название J-агрегатов. H-агрегатами называют нефлуоресцирующие объекты со сравнительно широкой, гипсохромно смещенной полосой поглощения. Спектрально-люминесцентные свойства агрегатов ПК во многом определяет взаимное расположение молекул в их структуре.

Для некоторых ПК наряду с поглощением H-агрегатов проявляется узкая полоса со значительно большим гипсохромным сдвигом относительно спектра мономеров, которую отнесли к поглощению H*-агрегатов. На момент написания работы отсутствовала информация о микроскопическом строении и морфологии агрегатов данного типа, параметрах их электронно-возбужденных состояний. В то же время отсутствие флуоресценции у H*-агрегатов и малая полуширина их спектра поглощения являются определенным преимуществом при создании, например, детекторов оптического излучения. Для реализации возможности прикладных применений H*-агрегатов необходимо подробное изучение их фотофизических свойств.

В настоящее время активно развивается область биомедицинских применений ПК. Использование красителей данного класса в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии представляется перспективным, поскольку они обладают интенсивным поглощением в области прозрачности биологических тканей. Ряд ПК демонстрирует высокую противоопухолевую активность, в том числе в гипоксийных условиях. Большой потенциал имеют флуоресцентные метки и зонды на основе ПК. Создание комплексов ультрадисперсных алмазов (УДА) с молекулами ПК расширяет такого рода возможности. В такой системе УДА обеспечивают биосовместимость и фотостабильность, а молекулы красителя – необходимые оптические характеристики. В литературе практически отсутствует информация о биозондах, совмещающих преимущества УДА и ПК.

В лаборатории спектроскопии НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ ведется разработка фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии на основе индотрикарбоцианинового красителя. Оказалось, что его гидрофобный аналог демонстрирует уникальную способность к образованию как H*-, так и J-агрегатов. Исследование спектральных закономерностей самоорганизации

гидрофобного индотрикарбоцианинового красителя позволило определить неизвестные ранее характеристики H*-агрегатов, а также разработать экспресс-методику контроля чистоты фотосенсибилизатора.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами

Основные результаты диссертационной работы получены в ходе выполнения следующих программ и проектов: государственная программа научных исследований «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Фармакология и фармация», задание 5.14 «Изучение химико-фармацевтических свойств субстанции фотосенсибилизатора на основе трикарбоцианинового красителя и ее стабильности; оптимизация условий фотовоздействия на опухолевые ткани в процессе фотодинамической терапии» (№ гос. рег. 20161463, 20161635; сроки выполнения 2016 – 2018 гг.); государственная программа научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии (физматтех)», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии (нанотех)», задание 2.35 «Разработка методов создания и исследование физико-химических свойств наноструктурных материалов на основе полиметиновых красителей, ультрадисперсных алмазов и нанокристаллов урана для медицинских и других применений» (№ гос. рег. 20161464; сроки выполнения 2016 – 2018 гг.); государственная программа научных исследований «Фотоника, опто- и микроэлектроника», подпрограмма «Фотоника», задание 1.2.10 «Моделирование структуры и фотохимических свойств наноструктурированных фотосенсибилизаторов на основе полиметиновых красителей, комплексов арилзамещенных порфиринов в биологических системах» (№ гос. рег. 20161284; сроки выполнения 2016 – 2020 гг.); государственная программа научных исследований «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Фармакология и фармация», задание 5.23 «Изучение фотодинамических свойств субстанции фотосенсибилизатора (ФС) на основе трикарбоцианинового красителя в опытах «in vivo»; оптимизация условий фотовоздействия на опухолевые ткани с использованием источников излучения ближнего ИК диапазона» (№ гос. рег. 20190354; сроки выполнения 2019 – 2020 гг.); государственная программа научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии», задание 2.78 «Новые функциональные материалы с наноразмерной структурой на основе ультрадисперсных алмазов, полиметиновых красителей и солей палладия»

(№ гос. рег. 20192800; сроки выполнения III кв. 2019 г. – IV кв. 2020 г.); проект Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф19М-074 «Исследование процессов фотоиндуцированных превращений индотрикарбоцианиновых красителей для диагностики и лечения злокачественных новообразований» (№ гос. рег. 20192141; сроки выполнения 2019 – 2021 гг.).

Тема диссертационной работы отвечает приоритетным направлениям, утвержденным Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г. № 190 «О приоритетных направлениях научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы» (п. 6. Электроника и фотоника; п. 8. Многофункциональные материалы и технологии; п. 12. Междисциплинарные исследования); приоритетным направлениям, утвержденным Указом Президента Республики Беларусь от 22 апреля 2015 г. № 166 «О приоритетных направлениях научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2016–2020 годы» (06.01. Нанотехнологии).

Цель и задачи исследования

Цель работы: изучение фотофизических свойств индотрикарбоцианиновых красителей с ортофениленовым мостиком в цепи сопряжения при образовании наноструктурированных агрегатов, установление закономерностей взаимодействия красителей с наночастицами алмаза и биологическими структурами.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

– изучить фотофизические свойства индотрикарбоцианиновых красителей и их агрегатов в процессе самоорганизации в водной среде;

– изучить динамику сверхбыстрых процессов в агрегатах индотрикарбоцианинового красителя;

– исследовать спектрально-люминесцентные характеристики комплексов индотрикарбоцианинового красителя с наночастицами алмаза в водной среде и в присутствии белков сыворотки крови;

– разработать экспресс-методику спектрофотометрического контроля показателей качества модифицированного полиэтиленгликолем красителя, являющегося фотосенсибилизатором для фотодинамической терапии.

Объектами исследования являются симметричные катионные гидрофобные индотрикарбоцианиновые красители с хлор-замещенным ортофениленовым мостиком в цепи сопряжения, а также гидрофильный краситель, модифицированный полиэтиленгликолем.

Предметом исследования являются фотофизические свойства индотрикарбоцианиновых красителей в водных растворах, в присутствии наноалмазов, в модельных биологических средах, на подложках; морфология и электрохимическая активность агрегатов индотрикарбоцианинового красителя; методические аспекты определения показателей качества модифицированного полиэтиленгликолем красителя, являющегося фотосенсибилизатором для фотодинамической терапии онкологических заболеваний; методические аспекты применения комплексов индотрикарбоцианинового красителя с наноалмазами в качестве флуоресцентного биозонда.

Научная новизна

1. На основании анализа спектральных данных установлено, что в водном растворе индотрикарбоцианинового красителя с ортофениленовым мостиком в цепи сопряжения в результате самоорганизации образуются H*-агрегаты, которые представляют собой наноструктурированные объекты и проявляют фотоэлектрохимическую активность.
2. Методом спектроскопии нестационарного поглощения установлены различия характеристик сверхбыстрой релаксации электронно-возбужденных состояний H*- и J-агрегатов индотрикарбоцианинового красителя.
3. Определены каналы сверхбыстрой релаксации электронно-возбужденных состояний H*-агрегатов с участием энергетических уровней вблизи верхнего и нижнего краев экситонной зоны.
4. Показано, что индотрикарбоцианиновый краситель образует комплексы с наночастицами алмаза; флуоресценция комплексов в ближней ИК области усиливается в присутствии белков сыворотки крови.

Положения, выносимые на защиту

1. Самоорганизация нефлуоресцирующих наноструктурированных H*-агрегатов в водном растворе индотрикарбоцианинового красителя с ортофениленовым мостиком в цепи сопряжения обусловливает возникновение гипсохромно смещенной узкой полосы поглощения, регистрация которой в спектре раствора модифицированного полиэтиленгликолем красителя позволяет контролировать степень чистоты фотосенсибилизатора.
2. Образующиеся в фосфатно-солевом буфере нефлуоресцирующие J-агрегаты индотрикарбоцианинового красителя отличаются большей длиной делокализации электронного возбуждения в сравнении с H*-агрегатами, вследствие чего они обладают полосой поглощения с меньшей полушириной и

большей константой скорости сверхбыстрой релаксации электронно-возбужденного состояния.

3. Наличие двух каналов сверхбыстрой релаксации электронного возбуждения с участием состояний вблизи верхнего и нижнего краев экситонной зоны H*-агрегатов индотрикарбоцианинового красителя подтверждается существованием двух полос их поглощения, смещенных гипсо- и батохромно относительно спектра поглощения мономеров красителя.

4. В результате образования комплексов наночастиц алмаза с индотрикарбоцианиновым красителем его H*-агрегаты распадаются, а электронный спектр поглощения смещается батохромно; в присутствии сыворотки крови молекулы красителя переходят с наноалмазов и связываются с белками, что сопровождается ростом более чем на порядок интенсивности флуоресценции красителя.

Личный вклад соискателя ученой степени

Представленные в диссертации основные результаты исследований получены автором самостоятельно. Все основные результаты, определяющие научную и практическую значимость работы, получены и проработаны соискателем или при его непосредственном участии. Постановка цели и задач исследования, интерпретация экспериментальных результатов проводились совместно с научным руководителем М.П. Самцовым.

А.П. Луговский и А.А. Луговский осуществляли синтез и очистку исследованных соединений. Г.А. Гусаков, И.И. Хлудеев, С.К. Позняк, А.М. Мальтанова, О.В. Буганов, В.А. Пархоменко, С.А. Коваленко, А.А. Таболич, О.В. Мильчанин, О.В. Королик, Л.В. Баран, С.В. Гусакова участвовали в проведении отдельных экспериментов.

Е.С. Воропай, С.А. Тихомиров, Д.С. Тарасов, В.П. Зорин, Л.С Ляшенко принимали участие в обсуждении отдельных результатов исследований.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Результаты диссертационного исследования были представлены на следующих международных научных конференциях: Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика – 2015» (Санкт-Петербург, 12–16 октября 2015 г.); International Conference on Coherent and Nonlinear Optics and International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (Минск, 26–30 сентября 2016 г.); VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, 1–3 февраля 2017 г.); 4-я и 5-я Международная научно-практическая конференция «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики

конденсированного состояния» (Минск, 11–12 мая 2017 г., 16–17 мая 2019 г.); Международная конференция Nanomeeting – 2017 (Минск, 30 мая – 2 июня 2017 г.); XI и XII Международная научно-техническая конференция «Квантовая электроника» (Минск, 13–17 ноября 2017 г., 18–22 ноября 2019 г.); VIII Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 24–28 сентября 2018 г.); VIII Международная научная конференция «Материалы и структуры современной электроники» (Минск, 10–12 октября 2018 г.); XXVII и XXVIII Международная научно-практическая конференция аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния» (Гродно, 18 апреля 2019 г., 17 апреля 2020 г.); 13-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, 30 сентября – 3 октября 2019 г.); 28th International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology» (Минск, 28 сентября – 2 октября 2020 г.); Международная научная конференция «Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем» (Минск, 17–19 июня 2020 г.); Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики» (Минск, 4–6 ноября 2020 г.).

Результаты диссертации используются при выполнении научных проектов в ГНУ «Институт биоорганической химии НАН Беларуси» (1 акт о внедрении), внедрены в образовательный процесс физического факультета БГУ (1 акт о внедрении).

Опубликованность результатов диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в 27 научных работах, из которых: 8 статей в научных изданиях в соответствии с п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (общим объемом 6,5 авторского листа), 17 статей в сборниках материалов научных конференций, 2 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации

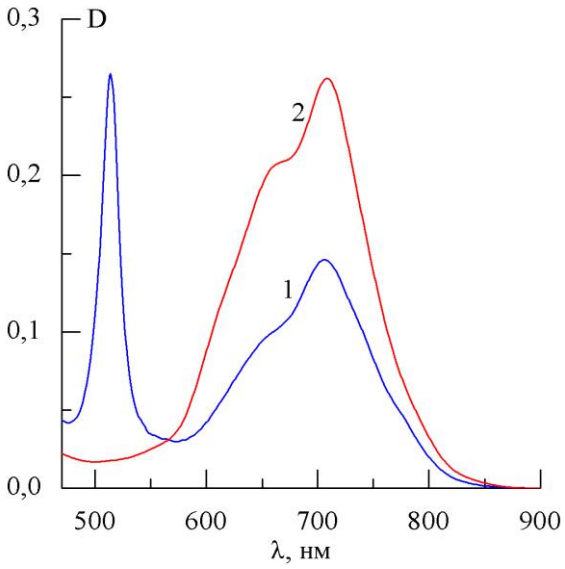
Диссертация состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложения. Полный объем диссертации составляет 170 страниц, в том числе 78 рисунков занимают 37 страниц, 3 таблицы на 3 страницах, приложение занимает 9 страниц. Библиографический список содержит 298 наименования, включая собственные публикации соискателя ученой степени.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **главе 1** представлен обзор литературных данных по фотонике ПК и их агрегатов. Раздел 1.1 посвящен рассмотрению структуры и спектрально-люминесцентных характеристик ПК. В разделе 1.2 приведены сведения о процессе образования агрегатов ПК и их фотофизических свойствах. Раздел 1.3 посвящен практическим применениям ПК и их агрегатов.

В **главе 2** представлено описание объектов исследования: симметричных катионных гидрофобных индотрикарбоцианиновых красителей с хлор-замещенным ортофениленовым мостиком в цепи сопряжения, а также гидрофильного красителя, модифицированного полиэтиленгликолем. Описаны применяемые методики и аппаратура, обеспечивающие выполнение основных задач диссертационной работы.

В **главе 3** описаны закономерности процесса агрегации индотрикарбоцианиновых красителей. Установлено, что в водной среде краситель образует H*-агрегаты, характеризующиеся узкой коротковолновой полосой поглощения с максимумом при 514 нм и полушириной ~800 $см^{-1}$ (рисунок 1). Наряду с H*-агрегатами в растворе присутствуют мономеры и димеры красителя с максимумами поглощения при 706 и 658 нм. Рост полосы поглощения H*-агрегатов происходит постепенно и завершается через ~100 мин после приготовления раствора. H*-агрегация наблюдается, когда концентрация красителя превышает 2 мкмоль/л.



1 – краситель, образующий H*-агрегаты,
2 – краситель с заместителями, удлиненными на одну метильную группу

Рисунок 1. – Спектры поглощения водных растворов индотрикарбоцианиновых красителей концентрации 25 мкМ

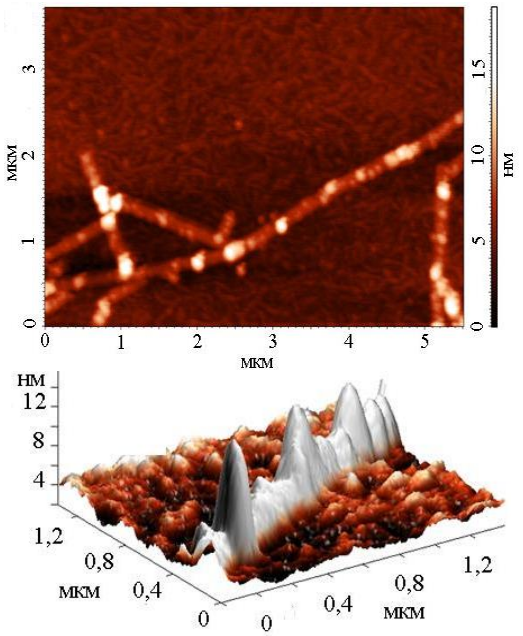


Рисунок 2. – Микрофотография H*-агрегатов индотрикарбоцианинового красителя, полученная на атомно-силовом микроскопе

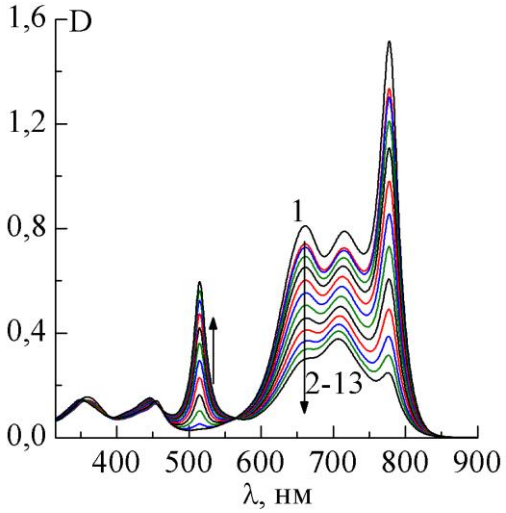
В спектрах флуоресценции водных растворов красителя вне зависимости от концентрации проявляется полоса при 738 нм, соответствующая мономерам красителя. H*-агрегаты флуоресценцией не обладают.

При увеличении объема молекулы красителя в результате замены двух метильных групп при индолениновых остатках на этильные полностью утрачивается способность к образованию H*-агрегатов (рисунок 1). Поскольку агрегация более вероятна для плоских молекул, это может быть связано с утрачиванием молекулами плоской структуры из-за стерических затруднений, возникающих в результате удлинения заместителей.

Методом атомно-силовой и растровой электронной микроскопии показано, что H*-агрегаты представляют собой стержнеобразные наноструктурированные объекты с длиной ~1 мкм, высотой ~10 нм и шириной ~100 нм (рисунок 2). H*-агрегаты могут быть недеструктивно осаждены на подложки, а также способны генерировать фототок под действием внешнего излучения, что открывает возможности для создания наноразмерных фотодиодов, состоящих из одиночных агрегатов красителя. На примере индотрикарбоцианинового красителя впервые изучена морфология H*-агрегатов, зарегистрированы их спектры ИК поглощения, продемонстрирована их фотоэлектрохимическая активность.

Способность индотрикарбоцианинового красителя к образованию H*-агрегатов с характерной полосой поглощения позволила разработать экспресс-методику спектрофотометрического контроля чистоты и стабильности фотосенсибилизатора на основе красителя, модифицированного полиэтиленгликолем. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что хранение фотосенсибилизатора при температуре 22 – 26 °С приводит к появлению в масс-спектрах пиков, соответствующих гидрофобному красителю и свободному полиэтиленгликолю. Таким образом, при хранении в неблагоприятных условиях субстанция фотосенсибилизатора загрязняется его гидрофобным аналогом. Молекулы последнего образуют в водном растворе H*-агрегаты, что позволяет обнаруживать данную примесь путем анализа спектров поглощения. Показано, что оптимальные условия для контроля чистоты реализуются при концентрации фотосенсибилизатора 0,8 ммоль/л, когда возможно обнаружение примеси в количестве от 0,6 масс.%. Методика не требует использования труднодоступного оборудования и позволяет оперативно контролировать показатели качества фотосенсибилизатора, в том числе непосредственно перед внутривенной инъекцией. Информация, полученная с помощью разработанной методики, подтверждена данными хромато-масс-спектрометрии.

Процесс агрегации индотрикарбоцианинового красителя также исследован в буферных растворах с разными значениями pH и ионной силы. Показано, что в фосфатно-солевом буфере (ФСБ) с pH 7,4 и ионной силой 170 ммол/л исследованный краситель образует J-агрегаты (рисунок 3, кривая 1). Максимум полосы поглощения J-агрегатов расположен при 777 нм, ее полуширина составляет ~500 $см^{-1}$, а квантовый выход фотолюминесценции J-агрегатов не превышает $1 \cdot 10^{-6}$. Малоинтенсивные полосы поглощения в спектральной области 315 – 480 нм соответствуют переходам H*- и J-агрегатов красителя в высокие электронно-возбужденные состояния.



1 – pH 7,4; 2-13 – pH 7,2, изменение в течение 240 мин после приготовления раствора

Рисунок 3. –Спектры поглощения раствора индотрикарбоцианинового красителя в ФСБ при разных pH; концентрация красителя 25 мкМ; ионная сила 170 ммоль/л

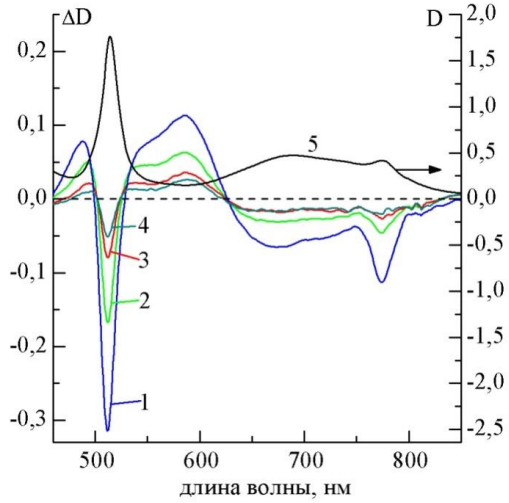
При понижении pH до 7,2 J-агрегаты утрачивают стабильность и преобразуются в H*-агрегаты (рисунок 3, кривые 2-13). Время образования H*-агрегатов зависит от pH и ионной силы ФСБ. Например, это время сокращается более чем на порядок при уменьшении pH от 7,2 до 7,0 или ионной силы в 5 раз. Изменение температуры раствора от 20 до 31 °C также сокращает время самоорганизации H*-агрегатов более чем на порядок. Нагревание растворов приводит к обратимому распаду как H*-, так и J-агрегатов, а в некоторых случаях – их взаимному преобразованию.

Насколько нам известно, другие красители, которые могли бы образовывать H*- или J-агрегаты в зависимости от состава водной среды, ранее не были описаны в литературе. Малая полуширина полос поглощения H*- и J-агрегатов индотрикарбоцианинового красителя, большой спектральный сдвиг между их максимумами, расположение полосы J-агрегатов в дальней красной области, а также возможность контролируемого

изменения типа агрегации делают их перспективными для практических применений.

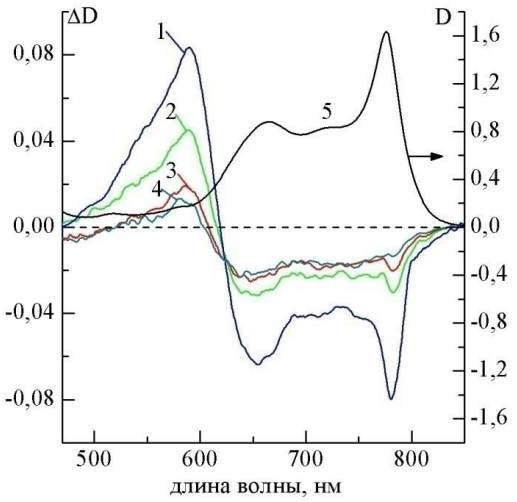
Глава 4 посвящена исследованию динамики сверхбыстрых процессов в агрегатах индотрикарбоцианинового красителя методом фемтосекундной спектроскопии нестационарного поглощения с возбуждением и последующим зондированием. Способность красителя к образованию как H*-, так и J-агрегатов позволила сопоставить характеристики электронно-возбужденных состояний разных агрегатов одного и того же соединения.

Для измерений выбраны растворы красителя, в спектрах поглощения которых проявляется интенсивная полоса H*- (образец № 1) или J-агрегатов (образец № 2). При накачке на 400 нм в спектрах нестационарного поглощения обоих образцов проявляется полоса просветления J-агрегатов (рисунки 4, 5). В спектре образца № 1 также наблюдается полоса просветления H*-агрегатов.



1 – 0,4 пс; 2 – 10 пс; 3 – 50 пс; 4 – 100 пс

Рисунок 4. – Спектры нестационарного поглощения (1-4) образца № 1 при накачке на 400 нм и разных значениях задержки зондирующего импульса относительно импульса накачки; спектр стационарного поглощения (5)



1 – 0,4 пс; 2 – 10 пс; 3 – 50 пс; 4 – 100 пс

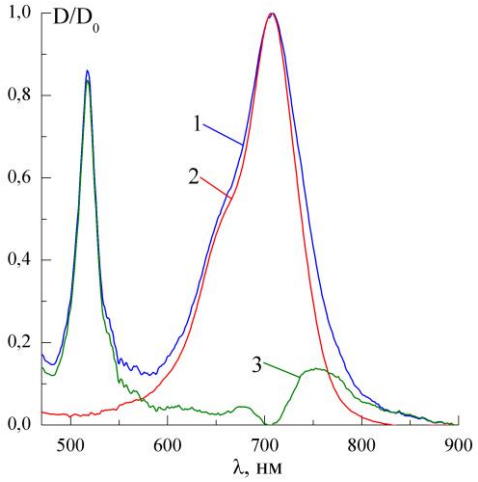
Рисунок 5. – Спектры нестационарного поглощения (1-4) образца № 2 при накачке на 400 нм и разных значениях задержки зондирующего импульса относительно импульса накачки; спектр стационарного поглощения (5)

Изменение наведенной оптической плотности в полосах просветления H*- и J-агрегатов удовлетворительно аппроксимируются биэкспоненциальными кинетиками. Временные постоянные кинетик H*-агрегатов составляют ~3 пс и ~30 пс, а J-агрегатов – ~1 пс и ~20 пс. Большее значение константы скорости сверхбыстрой релаксации возбужденных состояний для J-агрегатов обусловлено тем, что электронное возбуждение в H*-агрегатах делокализовано по 4 молекулам, а в J-агрегатах – по 9 молекулам. Более значительная делокализация электронного возбуждения в

J-агрегатах указывает на большую степень упорядоченности молекул в их структуре. При задержке зондирующего излучения 100 пс наведенное изменение оптической плотности в полосах просветления не достигает нулевого значения для всех поглощающих центров, а составляет 10 – 20 % от максимального значения. Одним из возможных объяснений наблюдаемого эффекта является расход высвобождаемой энергии электронного возбуждения на нагрев раствора в непосредственной близости от поглощающего агрегата, вследствие чего происходит его обратимый распад.

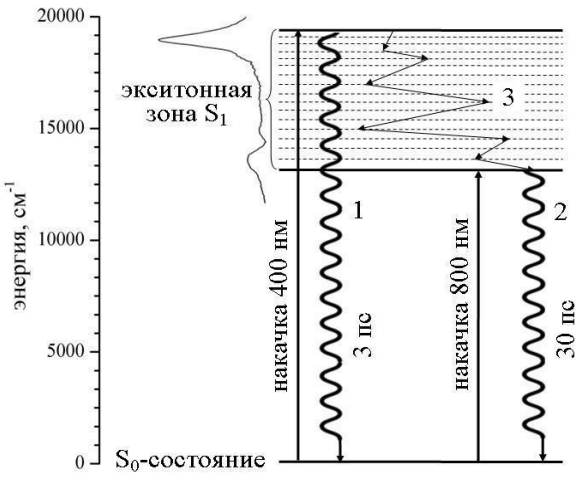
Форма спектров нестационарного поглощения образцов № 1 и 2 практически не изменяется при переходе к накачке на 800 нм. Временные постоянные кинетик в полосах просветления J-агрегатов не зависят от условий накачки. Кинетика в полосе просветления H*-агрегатов при данных условиях накачки содержит только медленную компоненту с временной постоянной ~30 пс.

Наличие полосы просветления H*-агрегатов в спектре нестационарного поглощения образца № 1 при накачке на 800 нм позволяет сделать предположение о том, что агрегаты данного типа обладают дополнительной полосой стационарного поглощения в длинноволновой области. Понижение концентрации красителя позволило получить раствор, в спектре поглощения которого присутствуют полосы мономеров и H*-агрегатов красителя, а также раствор, содержащий только мономеры. Вычитание спектра второго раствора из спектра первого позволило получить чистый спектр H*-агрегатов. Действительно, данный спектр наряду с интенсивной узкой полосой при 514 нм содержит более слабую полосу при 756 нм (рисунок 6).



1 – раствор, содержащий мономеры и H*-агрегаты, 2 – раствор, содержащий мономеры, 3 – разностный спектр

Рисунок 6. – Спектры поглощения водных растворов красителя, содержащих мономеры и H*-агрегаты, мономеры, их разность



1, 2 – релаксация с верхнего и нижнего края экситонной зоны, 3 – внутризонная релаксация

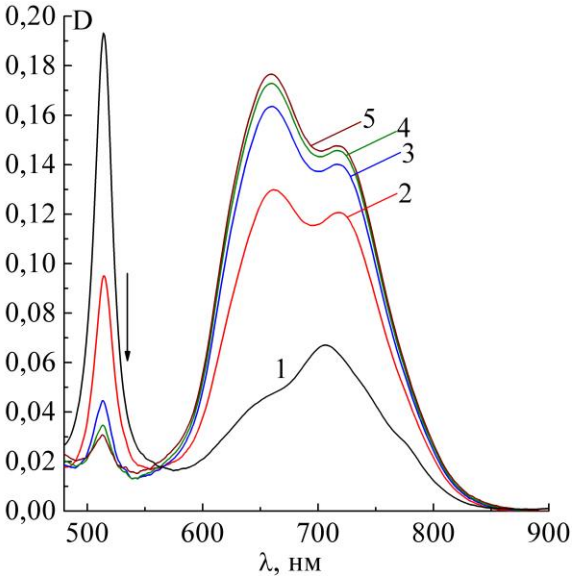
Рисунок 7. – Схема каналов сверхбыстрой релаксации электронно-возбужденных состояний H*-агрегатов

Существование двух полос стационарного поглощения H*-агрегатов объясняется их сложным микроскопическим строением и согласуется с наличием двух компонент в кинетике просветления полосы H*-агрегатов. Быстрая компонента с временной постоянной ~3 пс обусловлена прямым переходом с верхнего края экситонной зоны в основное состояние, а медленная компонента с временной постоянной ~30 пс связана с конкурирующей релаксацией на нижний край экситонной зоны, за которой следует более медленный переход в основное состояние (рисунок 7). При накачке на 800 нм H*-агрегаты сразу переводятся на нижний край экситонной зоны, вследствие чего в кинетике просветления присутствует только медленная компонента.

Быстрая компонента кинетики просветления полосы J-агрегатов с временной постоянной ~1 пс определяется возможностью перехода из нетермализованного экситонного состояния в основное состояние, а медленная компонента с временной постоянной ~ 20 пс – переходом в основное состояние после внутризонной релаксации. Релаксация электронного возбуждения в J-агрегатах протекает с участием состояний вблизи нижнего края экситонной зоны вне зависимости от условий накачки.

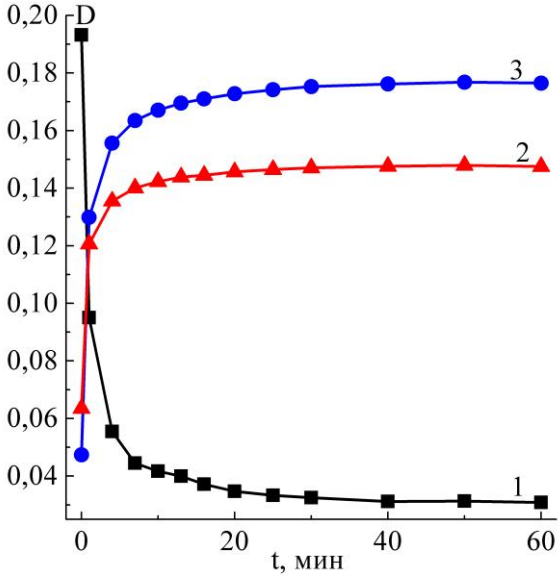
Глава 5 посвящена изучению комплексов индотрикарбоцианинового красителя с УДА. При введении УДА в водный раствор красителя H*-агрегаты распадаются, о чем свидетельствует убывание оптической плотности в полосе поглощения при 514 нм (рисунки 8, 9). Одновременно с этим наблюдается рост максимумов поглощения при 660 и 718 нм. Полоса поглощения при 660 нм соответствует димерам красителя, а полоса при 718 нм – комплексам мономеров красителя с УДА. В растворе также присутствуют мономеры красителя, не связанные с поверхностью УДА, и именно они вносят основной вклад в спектр флуоресценции с максимумом при 738 нм. Комплексы красителя с наноалмазами обладают значительно более слабой флуоресценцией в области 800 – 850 нм.

Для выявления механизмов, ответственных за комплексообразование красителя с наноалмазами, зарегистрированы спектры ИК поглощения красителя в исходном состоянии, образца красителя, содержащего его H*-агрегаты, а также комплексов красителя с УДА. Показано, что основные различия заключаются в изменении формы и смещении максимума полосы валентных колебаний связей C=O в карбоксильных группах красителя при ~1730 $см^{-1}$, а также широкой полосы валентных колебаний группы –OH в диапазоне 2500 – 3700 $см^{-1}$. Отсюда следует, что ведущую роль в образовании комплексов индотрикарбоцианинового красителя с УДА играют карбоксильные группы молекул красителя.



2 – 1 мин, 3 – 7 мин, 4 – 20 мин, 5 – 60 мин

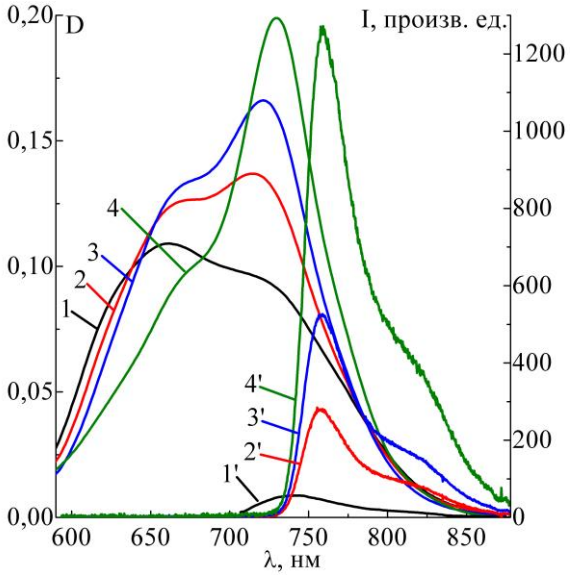
Рисунок 8. – Спектры поглощения индотрикарбоцианинового красителя в водной среде до (1) и после (2-5) введения УДА



1 – 514 нм, 2 – 660 нм, 3 – 718 нм

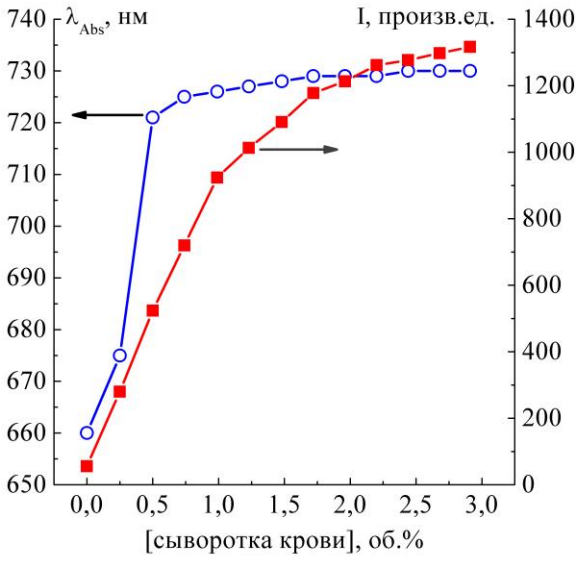
Рисунок 9. – Кинетика изменения оптической плотности в максимумах поглощения красителя после введения УДА

При введении сыворотки крови в водную среду, содержащую комплексы красителя с наноалмазами, максимум спектра поглощения смещается от 660 до 730 нм, а интенсивность флуоресценции возрастает в ~20 раз (рисунки 10, 11). При этом время жизни флуоресценции возрастает от 0,5 до 1,8 нс, а ее степень поляризации – от 31 до 43 %.



1 – 0 об.%, 2 – 0,25 об.%; 3 – 0,5 об.%; 4 – 2,2 об.% сыворотки крови

Рисунок 10. – Спектры поглощения (1-4) и флуоресценции (1′-4′) суспензии комплексов красителя с наноалмазами при введении сыворотки крови



1 – положение максимума поглощения; 2 – интенсивность флуоресценции

Рисунок 11. – Зависимость положения максимума поглощения и интенсивности флуоресценции от концентрации сыворотки крови

Комплексы индотрикарбоцианинового красителя с УДА могут рассматриваться в качестве эффективных биозондов, флуоресценция которых включается при связывании красителя с белками сыворотки крови. Излучение зондов с максимумом при 756 нм попадает в окно наибольшей прозрачности биологических тканей, не перекрывается с люминесценцией эндогенных молекул и может использоваться для биомедицинской диагностики. Нековалентное связывание наноалмазов с катионным полиметиновым красителем исследовано впервые.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. На основании анализа спектральных данных установлено, что в результате самоорганизации молекул индотрикарбоцианинового красителя при концентрации выше 2 мкмоль/л в водном растворе формируются H*-агрегаты, которые не флуоресцируют и обладают узкой полосой поглощения с максимумом при 514 нм и полушириной ~800 $см^{-1}$. Показано, что H*-агрегаты сохраняют свои свойства при осаждении на подложки, представляют собой наноструктуры с высотой ~10 нм, шириной ~100 нм, длиной ~1 мкм и проявляют фотоэлектрохимическую активность. Выявлено, что в результате увеличения объема молекулы красителя путем замены двух метильных групп на этильные процесс самоорганизации H*-агрегатов останавливается. [3, 10, 11, 12, 13, 14, 20, 21, 23, 24]

2. Путем исследования спектрально-люминесцентных характеристик установлено, что в фосфатно-солевом буфере с pH 7,4 и ионной силой 170 ммоль/л индотрикарбоцианиновый краситель образует J-агрегаты, полоса поглощения которых с полушириной ~500 $см^{-1}$ расположена при 777 нм, а квантовый выход фотолюминесценции составляет менее $1 \cdot 10^{-6}$. При понижении pH или ионной силы буферного раствора J-агрегаты утрачивают стабильность и происходит образование H*-агрегатов. Показано, что изменение температуры раствора от 20 до 31 °C сокращает время самоорганизации H*-агрегатов в 25 раз. Нагревание растворов приводит к обратимому распаду как H*-, так и J-агрегатов, а в некоторых случаях – их взаимному преобразованию. Температура, при которой оптическая плотность в максимуме полосы поглощения H*- агрегатов уменьшается вдвое, составляет 37 °C, а в максимуме полосы J-агрегатов – 32 °C. Показано, что в спектральной области 315 – 480 нм проявляются полосы поглощения, соответствующие переходам в высокие электронно-возбужденные состояния агрегатов красителя. [5, 6, 18, 19].

3. На основании анализа нестационарных спектров поглощения H*- и J-агрегатов индотрикарбоцианинового красителя, полученных при возбуждении и последующим зондировании с фемтосекундным разрешением, показано, что при накачке излучением с длиной волны 400 нм или 800 нм сверхбыстрая релаксация электронно-возбужденных состояний J-агрегатов протекает с временными постоянными ~1 пс и ~20 пс. Быстрая и медленная компоненты соотносятся с переходами в основное состояние из нетермализованного и релаксированного возбужденного состояния соответственно. Электронное возбуждение в J-агрегатах делокализовано по 9 молекулам, а в H*-агрегатах – по 4 молекулам, вследствие чего J-агрегаты отличаются более узкой полосой стационарного поглощения и большим значением константы скорости сверхбыстрой релаксации электронно-возбужденного состояния. [3, 7]

4. На основании анализа нестационарных спектров поглощения установлено, что H*-агрегаты индотрикарбоцианинового красителя обладают не только интенсивной полосой поглощения при 514 нм, смещенной в коротковолновую область относительно спектра мономеров, но и длинноволновой полосой поглощения при 756 нм. Быстрая компонента релаксации просветления в полосе H*-агрегатов, которая протекает с временной постоянной ~3 пс, обусловлена прямым переходом с верхнего края экситонной зоны в основное состояние, а медленная компонента с временной постоянной ~30 пс – конкурирующей релаксацией на нижний край экситонной зоны с последующим переходом в основное состояние. [3, 7]

5. Установлено, что в результате формирования комплексов индотрикарбоцианинового красителя с наноалмазами электронный спектр поглощения смещается батохромно. На основании анализа спектров ИК поглощения показано, что ведущую роль в комплексообразовании играют карбоксильные группы красителя. Установлено, что в присутствии сыворотки крови молекулы красителя десорбируются с поверхности наноалмазов и связываются с сывороточными белками, что сопровождается изменением формы спектра флуоресценции красителя и ростом ее интенсивности более чем на порядок, а также увеличением времени жизни флуоресценции от 0,5 до 1,8 нс. Методом гель-хроматографии установлено, что молекулы красителя связываются преимущественно с сывороточным альбумином. [1, 2, 4, 15, 16, 17, 22, 25, 26, 27]

6. Определены условия обнаружения H*-агрегатов гидрофобного индотрикарбоцианинового красителя в водном растворе модифицированного полиэтиленгликолем фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии, которые позволяют определять в фармацевтической субстанции примесь в количестве от 0,6 мас.%. [8, 9]

Рекомендации по практическому использованию результатов

По результатам исследования процесса H*-агрегации индотрикарбоцианинового красителя в водном растворе разработана экспресс-методика спектрофотометрического контроля показателей качества модифицированного полиэтиленгликолем фотосенсибилизатора. Методика способствует оптимизации условий хранения и стерилизации нового фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии и позволяет контролировать чистоту его растворов непосредственно перед внутривенной инъекцией (акт о внедрении).

Комплексы индотрикарбоцианинового красителя с наноалмазами могут использоваться в качестве флуоресцентных биозондов, позволяющих обнаруживать белки сыворотки крови в водной среде и определять их концентрацию по увеличению интенсивности и времени жизни флуоресценции красителя в ближней ИК области.

H*-агрегаты индотрикарбоцианинового красителя представляют собой стрежнеобразные наноструктуры и проявляют фотоэлектрохимическую активность, вследствие чего они могут рассматриваться в качестве потенциальных элементов устройств органической оптоэлектроники, нанофотоники, фотовольтаики.

Процесс агрегации индотрикарбоцианинового красителя в буферных системах крайне чувствителен к pH, ионной силе и температуре. В соответствии с этим краситель может выступать в роли химического сенсора.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в научных изданиях в соответствии с п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь

1. Влияние комплексообразования с белками плазмы крови на спектральные характеристики трикарбоцианиновых красителей / Н.В. Белько, И.И. Хлудеев, В.П. Зорин, М.П. Самцов // Весці БДПУ. Серыя 3. Фізіка. Матэматыка. Інфарматыка. Біялогія. Геаграфія. – 2018. – № 1. – С. 14–20.

2. Оптические свойства комплексов ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза с индотрикарбоцианиновым красителем / Н.В. Белько, М.П. Самцов, Г.А. Гусаков, А.П. Луговский, А.А. Луговский, В.А. Пархоменко, Е.С. Воропай // Доклады БГУИР. – 2018. – № 7 (117). – С. 101–105.

3. Спектрально-люминесцентные свойства и морфология самоорганизованных наноструктур индотрикарбоцианинового красителя / Н.В. Белько, М.П. Самцов, Г.А. Гусаков, Д.С. Тарасов, А.А. Луговский, Е.С. Воропай // Журн. прикл. спектр. – 2018. – Т. 85, № 6. – С. 868–878.

4. Спектральные свойства индотрикарбоцианинового красителя при комплексообразовании с ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза и белками сыворотки крови / Н.В. Белько, М.П. Самцов, Г.А. Гусаков, И.И. Хлудеев, А.П. Луговский, А.А. Луговский // Журн. прикл. спектр. – 2020. – Т. 87, № 3. – С. 368–377.

5. Белько, Н.В. Управление H*- и J-агрегацией индотрикарбоцианинового красителя в водных растворах неорганических солей / Н.В. Белько, М.П. Самцов, А.П. Луговский // Журн. Бел. гос. ун-та. Физика. – 2020. –№ 2. – С. 19–27.

6. Белько, Н.В. Спектральные свойства индотрикарбоцианинового красителя в процессе самоорганизации его H*- и J-агрегатов / Н.В. Белько, М.П. Самцов, А.А. Луговский // Опт. и спектр. – 2020. – Т. 128, вып. 11. – С. 1627–1635.

7. Сверхбыстрая динамика возбужденных состояний молекулярных агрегатов индотрикарбоцианинового красителя / Н.В. Белько, М.П. Самцов, С.А. Тихомиров, О.В. Буганов // Журн. прикл. спектр. – 2020. – Т. 87, № 5. – С. 752–762.

8. Belko, N.V. Spectrophotometrical purity and stability testing of a photosensitizer based on an indotricarbocyanine dye / N.V. Belko, M.P. Samtsov, D.S. Tarasau // Журн. Бел. гос. ун-та. Физика. – 2020. – № 3. – С. 17–23.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

9. Belko, N. Fluorescent standards for photodynamic therapy / N. Belko, S. Kavalenka, M. Samtsov // Journal of Physics : Conference Series. – 2016. – Vol. 735 : Int. Conf. of Young Scientists and Specialists "Optics-2015", Saint-Petersburg, Russia, Oct. 12–16, 2015. – P. 012031-1–012031-5.

10. Morphology and Optical Properties of Self-Assembled Nanostructures of a Novel Indotricarbocyanine Dye / N.V. Belko, M.P. Samtsov, G.A. Gusakov, E.S. Voropay, L.S. Lyashenko // Журн. прикл. спектр. – 2016. – Т. 83, спенцвып. 6-16, ч. III : Materials of the Int. Conf. on Coherent and Nonlinear Optics and Int. Conf. on Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT 2016), Minsk, Belarus, Sept. 26–30, 2016. – P. 458–459.

11. Спектральные свойства наноструктур индотрикарбоцианинового красителя / Н.В. Белько, М.П. Самцов, Г.А. Гусаков, Д.С. Тарасов // VI Междунар. конф. по фотонике и информационной оптике : сб. науч. трудов, Москва, Россия, 1–3 февраля 2017 г. / Мин. обр. и науки РФ, РАН, Гос. корпорация по атомной энергии «Росатом», Нац. исслед. ядерный ун-т «МИФИ»; отв. ред.: В.Г. Родин. – Москва: НИЯУ МИФИ, 2017. – С. 76–77.

12. Белько, Н.В. Спектральные свойства молекулярных агрегатов нового индотрикарбоцианинового красителя / Н.В. Белько, Г.А. Гусаков, М.П. Самцов // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния : материалы четвертой Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 11–12 мая 2017 г. / Мин. обр. РБ, НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорус. гос. ун-та; редкол.: В.И. Попечиц (гл. ред.), Ю.И. Дудчик, Г.А. Сенкевич. – Минск, 2017. – С. 13–15.

13. Belko, N.V. The method to create the self-organized nanostructures based on indotricarbocyanine dye / N.V. Belko, M.P. Samtsov, G.A. Gusakov // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures : Reviews and Short Notes : Proc. of Int. Conf. Nanomeeting – 2017, Minsk, May 30 – June 2, 2017 / editors: V.E. Borisenko [et al.]. – World Scientific, 2017. – P. 441–444.

14. Белько, Н.В. Фотофизические свойства наноструктурированной формы индотрикарбоцианинового красителя / Н.В. Белько, М.П. Самцов, Е.С. Воропай // Квантовая электроника: материалы XI Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 13–17 нояб. 2017 г. / Мин. обр. РБ, Белорус. гос. ун-т, Науч.-исслед. ин-т прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, БРФФИ, Ин-т физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Науч.-техн. ассоциация «Оптика и лазеры»; редкол.: М.М. Кугейко [и др.]. – Минск: РИВШ, 2017. – С. 72–73.

15. Влияние функционального состава поверхности на свойства водных суспензий ультрадисперсных алмазов / Н.В. Белько, М.П. Самцов, Г.А. Гусаков, А.А. Таболич, А.А. Луговский, В.А. Пархоменко, Е.С. Воропай // Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. VIII Междунар. науч. конф., Минск, 24–28 сентября 2018 г. : в 3 т. / НАН Беларуси, НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (Ин-т физики твердого тела и полупроводников), БРФФИ; редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]. – Минск: «Ковчег», 2018. – Т. 3. – С. 15–17.

16. Свойства комплексов наноалмазов детонационного синтеза с индотрикарбоцианиновым красителем / Н.В. Белько, М.П. Самцов, Г.А. Гусаков, А.А. Таболич, А.П. Луговский, А.А. Луговский, В.А. Пархоменко, Е.С. Воропай // Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. VIII Междунар. науч. конф., Минск, 24–28 сентября 2018 г. : в 3 т. / НАН Беларуси, НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (Ин-т физики твердого тела и полупроводников), БРФФИ; редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]. – Минск: «Ковчег», 2018. – Т. 3. – С. 18–20.

17. Взаимодействие индотрикарбоцианинового красителя с наноалмазами детонационного синтеза в водных средах / Н.В. Белько, М.П. Самцов, Г.А. Гусаков, А.А. Луговский, В.А. Пархоменко, Е.С. Воропай // Материалы и структуры современной электроники : материалы VIII Междунар. науч. конф., Минск, 10–12 окт. 2018 г. / БГУ; редкол.: В.Б. Оджаев [и др.]. – Минск: БГУ, 2018. – С. 222–227.

18. Белько, Н.В. Влияние pH и ионной силы водной среды на процесс агрегации индотрикарбоцианинового красителя [Электронный ресурс] / Н.В. Белько // Физика конденсированного состояния : материалы XXVII междунар. науч.-практ. конф. аспир., магистр. и студ., Гродно, 18 апр. 2019 г. / УО «Гродненский гос. ун-т им. Я. Купалы», физ.-техн. фак.; редкол.: А.Е. Герман [и др.]. – Гродно: ГрГУ им. Я. Купалы, 2019. – С. 13–15. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

19. Влияние неорганических солей на спектральные свойства агрегатов индотрикарбоцианинового красителя / Н.В. Белько, М.П Самцов, А.Д. Пузанова, А.П. Луговский // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния : материалы пятой Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 16–17 мая 2019 г. / Мин. обр. РБ, НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорус. гос. ун-та; редкол.: В.И. Попечиц (гл. ред.), Ю.И. Дудчик, Г.А. Сенкевич. – Минск, 2019. – С. 8–10.

20. Спектральные и фотоэлектрохимические свойства наноструктурированных агрегатов индотрикарбоцианинового красителя

/ Н.В. Белько, М.П. Самцов, А.М. Мальтанова, С.К. Позняк // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 13-й Междунар. конф., Минск, 30 сент. – 3 окт. 2019 г. / Мин. обр. Респ. Бел.; БГУ; НАН Беларуси; БРФФИ; редкол.: В.В. Углов [и др.]. – Минск: БГУ, 2019. – С. 356–358.

21. Белько, Н.В. Закономерности самоорганизации наноструктурных образований индотрикарбоцианинового красителя в водной среде / Н.В. Белько, М.П. Самцов, А.П. Луговский // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 13-й Междунар. конф., Минск, 30 сент. – 3 окт. 2019 г. / Мин. обр. Респ. Бел.; БГУ; НАН Беларуси; БРФФИ; редкол.: В.В. Углов [и др.]. – Минск: БГУ, 2019. – С. 359–361.

22. Спектрально-люминесцентные свойства комплексов индотрикарбоцианинового красителя с наноразмерными алмазами / Н.В. Белько, М.П. Самцов, Г.А. Гусаков, А.П. Луговский, А.А. Луговский, В.А. Пархоменко // Квантовая электроника : материалы XII Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 18–22 нояб. 2019 г. / Мин. обр. РБ, Белорус. гос. ун-т, Науч.-исслед. ин-т прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, БРФФИ, Ин-т физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Науч.-техн. ассоциация «Оптика и лазеры»; редкол. М.М. Кугейко (отв. ред.), А.А. Афоненко, А.В. Баркова. – Минск: РИВШ, 2019. – С. 100–102.

23. Фотоэлектрохимические исследования H*-агрегатов индотрикарбоцианинового красителя / Н.В. Белько, М.П. Самцов, А.М. Мальтанова, С.К. Позняк // Квантовая электроника : материалы XII Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 18–22 нояб. 2019 г. / Мин. обр. РБ, Белорус. гос. ун-т, Науч.-исслед. ин-т прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, БРФФИ, Ин-т физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Науч.-техн. ассоциация «Оптика и лазеры»; редкол. М.М. Кугейко (отв. ред.), А.А. Афоненко, А.В. Баркова. – Минск: РИВШ, 2019. – С. 103–105.

24. Белько, Н.В. Фотоэлектрохимическая активность наноразмерных H*-агрегатов индотрикарбоцианинового красителя [Электронный ресурс] / Н.В. Белько, А.М. Мальтанова // Физика конденсированного состояния : материалы XXVIII междунар. науч.-практ. конф. аспир., магистр. и студ., Гродно, 17 апр. 2020 г. / УО «Гродненский гос. ун-т им. Я. Купалы», физ.-техн. фак.; редкол.: А.Е. Герман [и др.]. – Гродно: ГрГУ им. Янки Купалы, 2020. – С. 25–27. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

25. Spectral and luminescent properties of an indotricarbocyanine dye upon complex formation with detonation nanodiamonds / N.V. Belko, M.P. Samtsov, G.A. Gusakov, A.P. Lugovski, A.A. Lugovski // Nanostructures : Physics and Technology : 28th International Symposium : Proceedings, Minsk, Sept., 2020. – St. Petersburg: Ioffe Institute, RAS, 2020. – P. 119–120.

Тезисы докладов

26. Биозонды на основе комплексов индотрикарбоцианинового красителя с наноразмерным алмазом [Электронный ресурс] / Н.В. Белько, М.П. Самцов, Г.А. Гусаков, Д.С. Тарасов, А.А. Луговский // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем : тез. докл. междунар. науч. конф., Четырнадцатого съезда Белорус. общественного объединения фотобиологов и биофизиков, Минск, 17–19 июня 2020 г. / Белорус. гос. ун-т, НАН Беларуси, Ин-т биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси; редкол.: И.Д. Волотовский [и др.]. – Минск: БГУ, 2020. – С. 205. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

27. Влияние сыворотки крови человека на спектрально-люминесцентные свойства комплексов индотрикарбоцианинового красителя с ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза / Н.В. Белько, Д.С. Тарасов, Г.А. Гусаков, И.И. Хлудеев // Междунар. школа-конф. молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики» : сб. тез., Минск, 4–6 нояб. 2020 г. / НАН Беларуси, ГНУ «Ин-т физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»; под ред. И.С. Никончук, М.С. Усаченка. – Минск: Ин-т физики НАН Беларуси, 2020. – С. 125–126.

РЕЗЮМЕ

Белько Никита Викторович

ФОТОФИЗИКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФОРМ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Ключевые слова: индотрикарбоцианиновые красители, фотофизические свойства, агрегация, ультрадисперсные алмазы, сыворотка крови.

Цель работы: изучение фотофизических свойств индотрикарбоцианиновых красителей с ортофениленовым мостиком в цепи сопряжения при образовании наноструктурированных агрегатов, установление закономерностей взаимодействия красителей с наночастицами алмаза и биологическими структурами.

Методы исследования: стационарная и кинетическая абсорбционная и флуоресцентная спектроскопия, атомно-силовая и растровая электронная микроскопия, спектроскопия ИК поглощения.

Использованная аппаратура: спектрофотометры видимой и ИК области, спектрофлуориметры, лазерные источники излучения, атомно-силовой и растровый электронный микроскопы, персональные компьютеры.

Полученные результаты и их новизна. Показано, что H*-агрегаты индотрикарбоцианинового красителя, образующиеся в водном растворе, обладают узкой полосой поглощения, являются наноструктурированными объектами и проявляют фотоэлектрохимическую активность. Разработана методика экспресс-контроля показателей качества фотосенсибилизатора на основе модифицированного полиэтиленгликолем красителя. Показано, что длина делокализации электронного возбуждения имеет большее значение для J-агрегатов в сравнении с H*-агрегатами. Установлено существование длинноволновой полосы поглощения H*-агрегатов, выявлены процессы релаксации их электронного возбуждения с участием состояний вблизи верхнего и нижнего краев экситонной зоны. Впервые получены комплексы индотрикарбоцианинового красителя с наноалмазами и установлено, что флуоресценция комплексов в ближней ИК области резко усиливается в присутствии белков сыворотки крови.

Рекомендации по использованию и область применения. Полученные результаты позволяют усовершенствовать процедуру контроля показателей качества фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии, разработать флуоресцентные биозонды; значимы для понимания фотофизических свойств агрегатов полиметиновых красителей. Область применения – нанофотоника, биомедицина, фотодинамическая терапия.

РЭЗЮМЕ

Бялько Мікіта Віктаравіч

ФОТАФІЗІКА НАНАСТРУКТУРАВАНЫХ ФОРМАЎ ІНДАТРЫКАРБАЦЫЯНІНАВЫХ ФАРБАВАЛЬНІКАЎ

Ключавыя словы: індатрыкарбацыянінавыя фарбавальнікі, фотафізічныя ўласцівасці, агрэгацыя, ультрадысперсныя алмазы, сыроватка крыві.

Мэта работы: вывучэнне фотафізічных уласцівасцяў індатрыкарбацыянінавых фарбавальнікаў з ортафеніленавым мастком у ланцугу спалучэння пры ўзнікненні нанаструктураваных агрэгатаў, усталяванне заканамернасцяў узаемадзеяння фарбавальнікаў з наначасціцамі алмаза і біялагічнымі структурамі.

Метады даследавання: стацыянарная і кінэтычная абсарбцыйныя і флуарэсцэнтная спектраскапія, атамна-сілавая і растравая электронная мікраскапія, спектраскапія ІЧ паглынання.

Скарыстаная апаратура: спектрафатометры бачнай і ІЧ вобласці, спектрафлуарыметры, лазерныя крыніцы выпраменьвання, атамна-сілавы і растравы электронны мікраскопы, персанальныя кампутары.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Паказана, што H*-агрэгаты індатрыкарбацыянінавага фарбавальніка, якія ўтвараюцца ў водным растворы, валодаюць вузкай паласой паглынання, з'яўляюцца нанаструктураванымі аб'ектамі і праяўляюць фотаэлектрахімічную актыўнасць. Распрацавана методыка экспрэс-кантролю паказчыкаў якасці фотасенсібілізатара на аснове мадыфікаванага поліэтыленгліколем фарбавальніка. Паказана, што даўжыня дэлакалізацыі электроннага ўзбуджэння мае большае значэнне для J-агрэгатаў у параўнанні з H*-агрэгатамі. Устаноўлена існаванне даўгахвалевай паласы паглынання H*-агрэгатов, выяўлены працэсы рэлаксацыі іх электроннага ўзбуджэння з удзелам станаў паблізу верхняга і ніжняга краёў эксітоннай зоны. Упершыню атрыманы комплексы індатрыкарбацыянінавага фарбавальніка з наналмазамі і ўстаноўлена, што флуарэсцэнцыя комплексаў у блізкай ІЧ вобласці рэзка ўзмацняецца ў прысутнасці бялкоў сыроваткі крыві.

Рэкамендацыі па выкарыстанню і вобласць прымянення. Атрыманыя вынікі дазваляюць удасканаліць працэдуру кантролю паказчыкаў якасці фотасенсібілізатара для фотадынамічнай тэрапіі, распрацаваць флуарэсцэнтныя біязонды; значныя для разумення фотафізічных уласцівасцяў агрэгатаў поліметынавых фарбавальнікаў. Вобласць прымянення – нанафатоніка, біямедыцына, фотадынамічная тэрапія.

SUMMARY

Belko Nikita Viktorovich

PHOTOPHYSICS OF NANOSTRUCTURED FORMS OF INDOTRICARBOCYANINE DYES

Keywords: indotricarbocyanine dyes, photophysical properties, aggregation, ultradispersed diamonds, blood serum.

The aim of this work is to study photophysical properties of indotricarbocyanine dyes with an ortho-phenylene bridge in the polymethine chain upon formation of nanostructured aggregates; to determine trends in the interactions of the dyes with nanodiamonds and biological structures.

Methods of research: steady-state and time-resolved absorption and fluorescence spectroscopy, atomic force and scanning electron microscopy, IR absorption spectroscopy.

Equipment used: spectrophotometers of the visible and near IR range, spectrofluorimeters, laser light sources, atomic force and scanning electron microscopes, personal computers.

The results obtained and their novelty. It is shown that H*-aggregates of an indotricarbocyanine dye are formed in aqueous solution, possess a narrow absorption band, are nanostructured objects, and demonstrate photoelectrochemical activity. An express method to control quality marks of a photosensitizer based on a polyethylene glycol modified dye was developed. It is shown that delocalization length of electronic excitation is greater for J-aggregates as compared to H*-aggregates. Presence of a long wavelength band of the H*-aggregates is established, relaxation processes of their electronic excitation involving states at the top and the bottom of the exciton band are revealed. For the first time complexes of an indotricarbocyanine dye with nanodiamonds were obtained; the fluorescence of the complexes in the near IR range is shown to be drastically increased in the presence of blood serum proteins.

Recommendations for future use and application fields. The results obtained allow us to improve the methods to control quality markers of a photosensitizer for photodynamic therapy; to develop fluorescent probes for biology. The results are significant for understanding photophysical properties of polymethine dye aggregates. The application field is nanophotonics, biomedicine, photodynamic therapy.