



ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
2024

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

23-26 апреля 2024
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Со-председатели:

акад. Калмыков С.Н. (МГУ)
акад. Солнцев К.А. (ИМЕТ РАН)

Члены программного комитета:

акад. Анаников В.П. (ИОХ РАН)
член-корр. Бобровский А.Ю. (МГУ)
prof. J.—C. G. Bünzli (EPFL, Switzerland)
акад. Горбунова Ю.Г. (ИОНХ РАН)
член-корр. Громов С.П. (ЦФ РАН)
член-корр. Загайнова Е.В. (ННГУ)
проф. Заморянская М.В. (ФТИ)

член-корр. Иванов В.К. (ИОНХ РАН)
проф. Паращук Д.Ю. (МГУ)
член-корр. Пономаренко С.А. (ИСПМ РАН)
член-корр. Тарасенко С.А. (ФТИ)
член-корр. Трифонов А.А. (ИНЭОС РАН)
acad. CAS Fang Yu
(Shaanxi Normal University, China)
член-корр. Федин В.П. (ИНХ СО РАН)
проф. Федорова О.А. (ИНЭОС РАН)
проф. Федянин А.А. (проректор МГУ)
акад. Федюшкин И.Л. (ИМХ РАН)
член-корр. Шевельков А.В. (МГУ)

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ КОНФЕРЕНЦИИ

проф. Уточникова В.В. (МГУ)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Со-председатели:

проф. Карлов С.С. (МГУ)
член-корр. Лукашин А.В. (МГУ)

Члены организационного комитета:

Гладких А.
к.х.н. Кожевникова В.Ю.

Корников А.
асп. Кошелев Д.С.
к.х.н. Лиханов М.С.
асп. Орлова А.В.
Родина Л.
Товстик О.
Федичкина А.
асп. Целых Л.О.



НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ
ФИРМА "ЛЮМ"

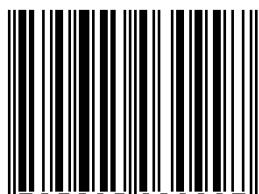


ТехноИнфо

Надежный партнер
в передовых научных
исследованиях



ISBN 978-5-6050309-9-7



9 785605 030997 >

При технической поддержке



mesol

Профессиональный оператор конгрессов www.mesol.ru



ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	4
ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ	17
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	36
ФЛЕШ-ПРЕЗЕНТАЦИИ.....	127
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	184
ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ	255
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	276



ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ХИРАЛЬНЫЕ 2D ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ АПВVI ДЛЯ ФОТОНИКИ

Р. Васильев

МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: romvas@inorg.chem.msu.ru

Стремительный рост интереса к двумерным (2D) полупроводникам в последние годы обусловлен богатой физикой наблюдаемых в них экситонов за счет уменьшения диэлектрического экранирования и усиления кулоновской связи, что обещает новые приложения в фотонике и оптоэлектронике. Мы представляем новый класс 2D полупроводников на основе органо-неорганических производных соединений АПВVI, поддерживающие экситоны при комнатной температуре с энергией связи сотни мэВ. Выращенные в коллоидных системах, такие 2D полупроводники имеют атомарную толщину менее 1 нм, протяженные латеральные размеры более 500 нм и отвечают составу $[M(n+1)X(n)L(2)]$, где M – Cd или Zn, X - халькоген L – органический лиганд X-типа в анионной форме, n – число монослоев (Рис. 1а). Входящие в состав органические молекулы позволяют реализовать новые интригующие свойства, как, например, хиральность в случае энантиомерных лигандов, что приводит к появлению спин-поляризованных экситонов при комнатной температуре.

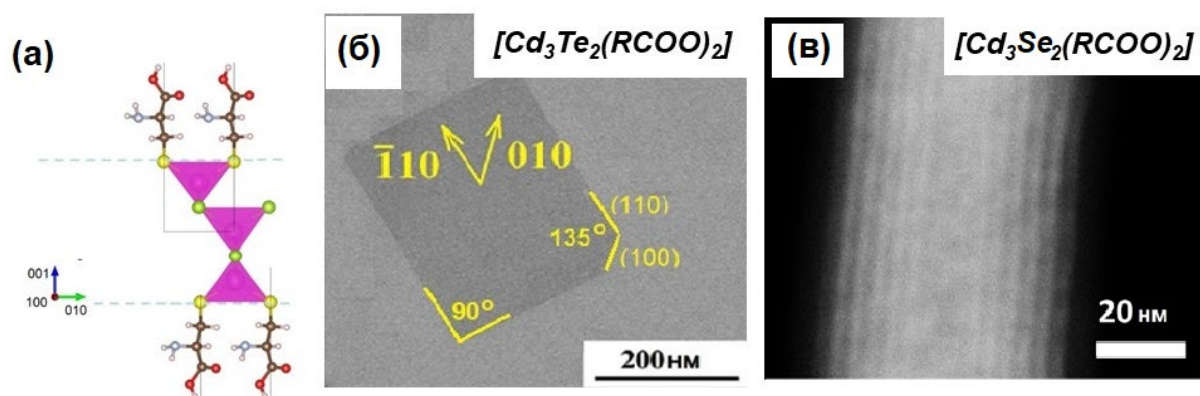


Рис. 1. Схема структуры 2D органо-неорганических полупроводников (а). ПЭМ изображения единичных наноструктур (б) теллурида и (в) селенида кадмия.

В докладе рассмотрены подходы к росту таких атомарно-тонких гибридных халькогенидов кадмия и цинка в коллоидной системе ацетат кадмия (цинка)/октадецен/олеиновая кислота/олеиламин с температурой роста 120-220°C. Результаты анализа их состава, кристаллической структуры и морфологии показали, что формируются плоские (Рис.2б) или свернутые (Рис.2в) протяженные атомарно-тонкие двумерные листы с четкой огранкой. Оптические и хирооптические свойства наноструктур изучены спектроскопией поглощения, люминесценции, спектроскопии кругового дихроизма и оптического вращения. Обсуждается модель спиновой поляризации экситонов в геликоидальном потенциале энантиомерно искаженной структуры, что было подтверждено анализом влияние полярности растворителя, оптического вращения и моделирование координации лигандов.

Работа выполнена при поддержке Российским Научным Фондом (грант № 22-13-00101).

ЭКСИТОНЫ И ТРИОНЫ В АТОМАРНО-ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ: ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М.М. Глазов, М.А. Семина, З.А. Яковлев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: glazov@coherent.ioffe.ru

Экстремально двумерные полупроводники на основе дихалькогенидов переходных металлов привлекают к себе особое внимание исследователей [1,2]. Это связано с их яркими оптическими свойствами: отражение и поглощение света, а также люминесценция таких полупроводников обусловлены экситонами Ванье-Мотта с энергией связи, составляющей несколько сотен мэВ, и трионами (заряженными экситонами) с энергиями связи порядка нескольких десятков мэВ. Значительное по сравнению с традиционными квантовыми ямами кулоновское взаимодействие, кральные правила отбора при междузонных переходах, необычная тонкая структура кулоновских комплексов делают эти материалы особенно интересными для изучения физики экситонов оптическими методами.

В докладе будет представлен краткий обзор физики нейтральных и заряженных экситонов в таких полупроводниках с особым акцентом на тонкую спин-зависимую структуру их энергетического спектра и ее проявления в оптических спектрах таких систем. Будут кратко представлены теоретические подходы к описанию кулоновских комплексов в двумерных полупроводниках, продемонстрирована существенная роль диэлектрического окружения монослоя в формировании оптических спектров [3]. Будет проанализирована тонкая структура энергетического спектра экситонов и трионов, особое внимание при этом будет уделено эффектам легирования двумерных полупроводников [4,5]. В заключении доклада будут описаны эксперименты по детектированию эффектов Парселла и Лэмба на экситонах в таких системах методами спектроскопии люминесценции с высоким временным и спектральным разрешением и проведено сопоставление экспериментальных результатов с теоретическими расчетами [6,7].

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-12-00142). Авторы благодарны Т. Аману, Кс. Мари, С. Роберу, Б. Урбажеску и А. Черникову за полезные обсуждения.

- [1] G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov, et al., *Rev. Mod. Phys.* **90**, 021001 (2018).
- [2] М.В. Дурнев, М.М. Глазов, *УФН* **188**, 913–934 (2018).
- [3] C. Robert, M. A. Semina, et al., *Phys. Rev. Materials* **2**, 011001(R) (2018).
- [4] Z.A. Iakovlev and M. M. Glazov, *2D Mater.* **10**, 035034 (2023).
- [5] Z.A. Iakovlev and M. M. Glazov, arXiv: 2401.17768 (2024).
- [6] H.H. Fang, B. Han, C. Robert, M.A. Semina, et al., *Phys. Rev. Lett.* **123**, 067401 (2019).
- [7] L. Ren, C. Robert, M. Glazov, M. Semina et al., *Phys. Rev. Lett.* **131**, 116901 (2023).

ЭКСИТОНЫ И ТРИОНЫ В АТОМАРНО-ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ: ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М.М. Глазов, М.А. Семина, З.А. Яковлев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: glazov@coherent.ioffe.ru

Экстремально двумерные полупроводники на основе дихалькогенидов переходных металлов привлекают к себе особое внимание исследователей [1,2]. Это связано с их яркими оптическими свойствами: отражение и поглощение света, а также люминесценция таких полупроводников обусловлены экситонами Ванье-Мотта с энергией связи, составляющей несколько сотен мэВ, и трионами (заряженными экситонами) с энергиями связи порядка нескольких десятков мэВ. Значительное по сравнению с традиционными квантовыми ямами кулоновское взаимодействие, кральные правила отбора при междузонных переходах, необычная тонкая структура кулоновских комплексов делают эти материалы особенно интересными для изучения физики экситонов оптическими методами.

В докладе будет представлен краткий обзор физики нейтральных и заряженных экситонов в таких полупроводниках с особым акцентом на тонкую спин-зависимую структуру их энергетического спектра и ее проявления в оптических спектрах таких систем. Будут кратко представлены теоретические подходы к описанию кулоновских комплексов в двумерных полупроводниках, продемонстрирована существенная роль диэлектрического окружения монослоя в формировании оптических спектров [3]. Будет проанализирована тонкая структура энергетического спектра экситонов и трионов, особое внимание при этом будет уделено эффектам легирования двумерных полупроводников [4,5]. В заключении доклада будут описаны эксперименты по детектированию эффектов Парселла и Лэмба на экситонах в таких системах методами спектроскопии люминесценции с высоким временным и спектральным разрешением и проведено сопоставление экспериментальных результатов с теоретическими расчетами [6,7].

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-12-00142). Авторы благодарны Т. Аману, Кс. Мари, С. Роберу, Б. Урбажеску и А. Черникову за полезные обсуждения.

- [1] G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov, et al., *Rev. Mod. Phys.* **90**, 021001 (2018).
- [2] М.В. Дурнев, М.М. Глазов, *УФН* **188**, 913–934 (2018).
- [3] C. Robert, M. A. Semina, et al., *Phys. Rev. Materials* **2**, 011001(R) (2018).
- [4] Z.A. Iakovlev and M. M. Glazov, *2D Mater.* **10**, 035034 (2023).
- [5] Z.A. Iakovlev and M. M. Glazov, arXiv: 2401.17768 (2024).
- [6] H.H. Fang, B. Han, C. Robert, M.A. Semina, et al., *Phys. Rev. Lett.* **123**, 067401 (2019).
- [7] L. Ren, C. Robert, M. Glazov, M. Semina et al., *Phys. Rev. Lett.* **131**, 116901 (2023).

МАКРОГЕТЕРОЦИКЛЫ ПОРФИРИНОВОЙ ПРИРОДЫ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ В ОНКОЛОГИИ

М. А. Грин

МИРЭА – Российский технологический университет
e-mail: michael_grin@mail.ru

Известно, что порфирины и их гидрированные аналоги, хлорины и бактериохлорины, являются наиболее часто используемыми типами фотосенсибилизаторов для ФДТ. Существенное преимущество этих соединений обусловлено их способностью накапливаться в опухолях и генерировать образование $^1\text{O}_2$ и других активных форм кислорода (АФК) с высоким квантовым выходом. Многие из этих соединений находятся на разных стадиях доклинических или клинических испытаний. Помимо терапии, порфирины и их производные имеют большой диагностический потенциал для флуоресцентной диагностики в различных областях медицины. Методы флуоресцентной визуализации недороги и неинвазивны, при этом они могут дать точную оценку размера опухоли и ее локализации. К сожалению, фотосенсибилизаторы на основе порфиринов имеют очень малые Stokes shifts, что существенно ограничивает их применение для флуоресцентной визуализации. При переходе от порфиринов к их гидрированным аналогам происходит существенное смещение полосы поглощения в ближнюю ИК область, однако при этом происходит ухудшение флуоресцентных свойств. Кроме того, возбуждение ФС в диагностическом режиме, будет вызывать фототоксичные эффекты по отношению к нормальным тканям.

В настоящее время используют различные подходы для усиления флуоресценции соединений порфиринового ряда. Один из них заключается в получении комплексов порфиринов, хлоринов и бактериохлоринов с различными металлами (Yb, Pd, Pt и др.) путем включения их как во внутреннюю координационную полость, так и на периферию макроцикла.

Другой подход для повышения визуализирующих возможностей производных порфиринов заключается в объединении фотосенсибилизатора с фрагментом флуоресцентного красителя в одной молекуле. Идея состоит в том, что возбуждение флуорофора даст сильный эмиссионный сигнал, который можно будет использовать для визуализации злокачественных новообразований, тогда как возбуждение светом другой длины волны, которая соответствует максимуму поглощения фотосенсибилизатора, приводит к образованию АФК, ответственных за повреждение опухолевых клеток.

Работа выполнена при поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030», проект «Радиофармпрепараты 2024»

ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЙ ИМИДЖИНГ ДЛЯ ЗАДАЧ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

Е.В.Загайнова^{1,2}, *А.В.Мелешина*², *Д.С.Кузнецова*², *С.А.Родимова*², *А.С.Каширина*²,
*П.С.Ермакова*², *В.И.Щеславский*²

¹Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины им. Ю.М.Лопухина, ФМБА России

²НИИ Экспериментальной онкологии и биомедицинских технологий,

Приволжский исследовательский медицинский университет

e-mail: ezagaynova@gmail.com

Индукцированные плюрипотентные стволовые клетки являются неиссякаемым источником для создания клеточных препаратов для лечения сложных заболеваний. Однако, при дифференцировке ИПСК встает масса вопросов и сложностей. С одной стороны, надо обеспечить максимальный выход дифференцированных клеток и не допустить попадание пациенту изначальных стволовых клеток, с другой стороны нельзя использовать методы оценки дифференцировки с экзогенными или генетическими контрастами. Поэтому необходимы методы – неповреждающие, информативные, высокоразрешающие без экзогенных контрастов, на основе которых можно разработать достоверные оптические критерии эффективной дифференцировки и оценки качества клеточного продукта. Вторым большим направлением в регенеративной медицине является прогнозирование и стимулирование собственного регенеративного потенциала органа. Это сегодня решается эксцизионной биопсией, но она не всегда возможна. Поэтому, есть задача – разработка методики неповреждающей оценки состояния органа (части органа) в процессе операции.

Методы мультифотонной микроскопии с FLIM позволяют выполнить поставленные задачи с высоким разрешением, без контрастов, в реальном времени, без повреждения клеток. При этом возможно оценить структуру клеток и тканей (конфокальная микроскопия на эндогенных флюорофорах), структуру матрикса (генерация второй гармоники), метаболический статус клетки (FLIM).

С помощью многофотонной флуоресцентной микроскопии и FLIM мы исследовали метаболический статус мезенхимальных стволовых клеток при адипогенной, остеогенной и хондрогенной дифференцировке, метаболическую активность и внутриклеточный pH индуцированных плюрипотентных стволовых клеток, при дифференцировке в дермальном и эпидермальном направлениях [1]. Выполнили сортировку ИПСК при дифференцировке нейронов. Мы также провели анализ метаболического и кислородного статуса 3D-нейросфер из ИПСК, энергетического метаболизма и изменения внутриклеточного pH в нервных сфероидах, несущих синдром Дауна [2], а также метаболических изменений в живых островках Лангерганса при определении их качества для трансплантации [3]. Наконец, мы определили новые оптические критерии регенеративного потенциала печени для интраоперационного использования [4].

[1]. Kashirina, A et al *Cells* 2022, 11, 2730

[2]. Kashirina A et al. *Biomedicines*. 2021, Nov 22;9(11):1741.

[3]. Ermakova, P et al *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 13728.

[4]. Rodimova S, et al. *Cells*. 2023; 12(3):479.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И НАНОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ КВАНТОВЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А.В. Наумов

ФИАН им. П.Н.Лебедева - Троицк, МПГУ, ИСАН

В докладе представлено одно из наиболее актуальных современных направлений фотоники, связанное с возможностью детектирования фотолюминесценции одиночных квантовых излучателей (органических молекул, полупроводниковых коллоидных квантовых точек - КТ, центров окраски в алмазе). Кратко представлены основные этапы развития этой области науки, обсуждаются методы флуоресцентной спектроскопии и наноскопии в широком диапазоне температур, их разнообразные междисциплинарные приложения в области диагностики и сенсорики (в т.ч. квантовой). [1]

Спектроскопия одиночных молекул (в общем случае, квантовых излучателей) стала мощным инструментом исследования локальной структуры и внутренней динамики материалов и наноструктур, прояснения микроскопической природы внутри- и межмолекулярных процессов, взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Особенно информативными и наиболее чувствительными к параметрам ближайшего окружения являются бесфонные спектральные линии (БФЛ) примесных центров, наблюдаемые, как правило, при криогенных температурах. [1]

Прорывной технологий стала флуоресцентная наноскопия, где регистрация люминесцентных изображений одиночных квантовых излучателей – маркеров позволяет определить их пространственные координаты с нм точностью путем анализа аппаратной функции точечного источника (PSF). Таким образом, удается реконструировать структуру маркированного объекта с субдифракционным разрешением. Модификация PSF методами адаптивной оптики позволяет восстановить все 3 координаты излучателей, т.е. реализовать технику 3D-наноскопии. Наноскопия, совмещенная с регистрацией спектров отдельных молекул, позволяет осуществлять «спектральную нанотомографию», отражающую особенности локальной структуры и динамики образца. [2]

Новый импульс в развитии наноскопии приобрела с появлением новых искусственных люминофоров - полупроводниковых коллоидных КТ [3], а также алмазов с центрами окраски [4]. Одиночные КТ проявляют эффект мерцания люминесценции, связанный с внутренней Оже-ионизацией и туннельными переходами атомов нанокристалла, что, в свою очередь, связано с наличием дефектов в структуре, на поверхности и интерфейсах оболочечного нанокристалла. Внутренняя динамика КТ приводит также к наличию эффектов спектральной диффузии. [3] Центры окраски в алмазе, проявляющие уникальные спектрально-люминесцентные свойства, открывают путь к прикладному использованию их в квантовых технологиях, медицинской и био-физике, наносенсорике [4].

[1] А.В. Наумов / **УФН** 183, 633 (2013). И.Ю. Еремчев и др. // **УФН** 189, 312 (2019)

[2] A.V. Naumov et al. / **Nano Letters** 18, 6129 (2018); **Angew. Chem.** 48, 9747 (2009)

[3] А.И. Аржанов и др. / **Фотоника** 15, 622 (2021), 16, 96 (2022); E. Podshivaylov et al. / **J. Mat. Chem. C** 11, 8570 (2023); А.А. Ремпель и др. / **Успехи химии** 93, RCR5114 (2024)

[4] A. Neliubov et al. / **Phys. Rev. B** 107, L081406; **J. Phys. Chem. C** / 125, 17774 (2023)

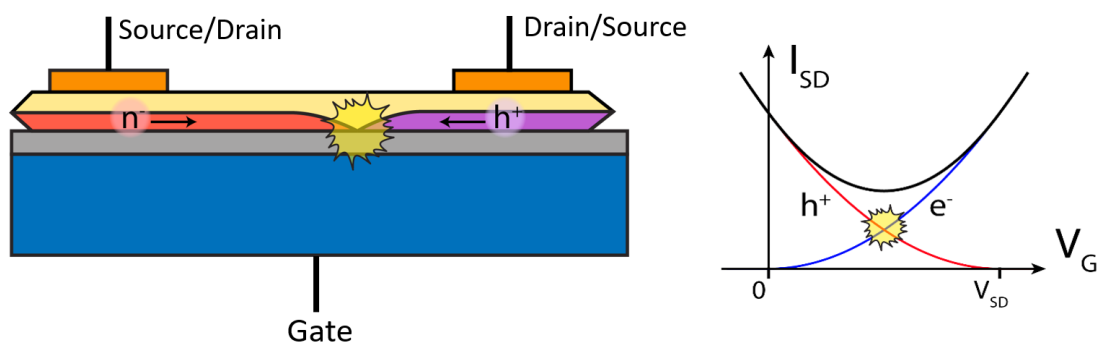
ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОТРАНЗИСТОРЫ

Д.Ю. Парацук^{1,2}¹Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова² Институт синтетических полимерных материалов РАН

e-mail: paras@physics.msu.ru

На явлении электролюминесценции основаны полупроводниковые источники света. Органические электролюминесцентные источники света, выполненные на светодиодах, уже широко применяются в современных экранах смартфонов, ноутбуков и телевизоров. Интенсивность излучения светодиода обычно управляется током питающего его транзистора. Вместе с тем можно совместить функции излучения света и управления током в одном устройстве — светотранзисторе. Органические светотранзисторы (ОСТ) — одни из самых “молодых” устройств органической электроники — обладают рядом преимуществ перед органическими светодиодами. Например, ОСТ может быть намного ярче, и свет может быть выведен из него гораздо эффективнее. В докладе представлены принципы работы ОСТ, современное состояние области ОСТ и перспективы ее развития.

Идеальным ОСТ был бы органический полевой транзистор (ОПТ) с активным слоем из монокристалла амбиполярного полупроводника со 100% квантовым выходом люминесценции, снабженным омическими контактами для электронов и дырок (рис. 1). Учитывая, что ток в ОПТ течет в одном-двух монослоях, прилегающих к интерфейсу полупроводник-диэлектрик, такой активный слой может быть двумерным (2D), что позволяет принципиально избавиться от волноводных эффектов. Представлены результаты разработки 2D/3D тонкопленочных и монокристаллических ОСТ с активным слоем на основе тиофен-фениленовых [1–3] и фуран-фениленовых [4], олигомеров, а также донорно-акцепторных соединений [5].



[1] Borshchev O.V. et al. *Dyes and Pigments* 2021, **185**, 108911.

[2] Fedorenko R.S. et al. *Materials Chemistry Frontiers* 2022, **6**, 3279.

[3] Fedorenko R.S. et al. *Advanced Electronic Materials* 2022, **8**, 2101281.

[4] Trukhanov V.A. et al., *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, **7**, 238.

[5] Feriancová L. et al. *Dyes and Pigments*, 2023, **215**, 111256.

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ

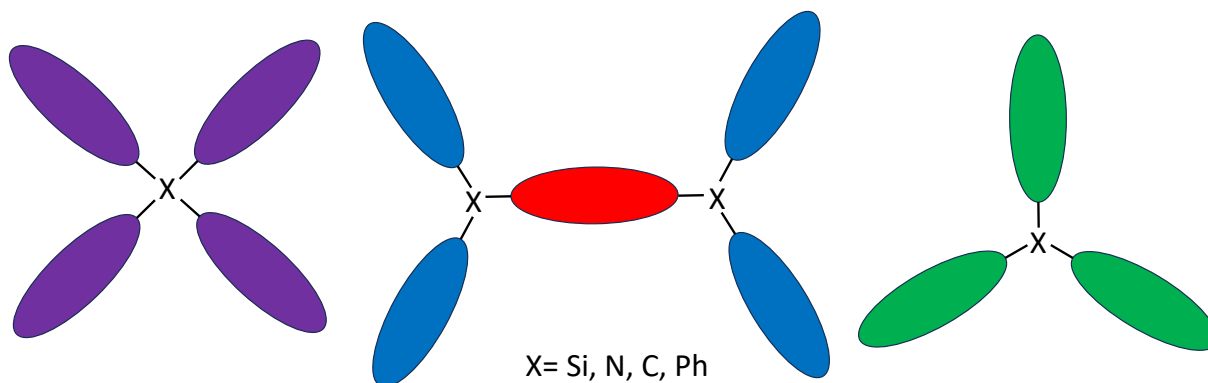
С.А. Пономаренко^{1,2}, О.В. Борщев¹, Ю.Н. Луносов¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

² Московский государственный университет, Химический факультет

e-mail: ponomarenko@ispm.ru

Органические люминофоры представляют большой интерес для различных применений в оптоэлектронике и фотонике благодаря высокому квантовому выходу люминесценции, большому молярному коэффициенту экстинкции и короткому времени высвечивания. Богатая химия полисопряженных структур позволяет тонко настраивать спектрально-люминесцентные характеристики органических люминофоров за счет варьирования как составляющих их структурных блоков – ароматических или гетероароматических фрагментов, так и способов их соединения друг с другом – линейное сопряжение, аннелирование, разветвление или их комбинация. В итоге могут быть получены полностью или частично сопряженные (кросс-сопряженные, мета-сопряженные) молекулы, а также наноструктурированные люминофоры.



В данной работе рассмотрены особенности синтеза и оптических свойств разветвленных органических люминофоров, состоящих из линейно-сопряженных фрагментов, соединенных друг с другом через различные разветвляющие центры – атомы Si, N, C или 1,3,5-замещенный бензол (рис. 1). При этом люминофоры с кремнийорганическим разветвляющим центром являются наноструктурированными и проявляют свойства молекулярных антенн [1], а люминофоры с трифениламиноном или 1,3,5-замещенным бензолом в качестве разветвляющего центра являются сопряженными молекулами, электронные и оптические свойства которых определяются существенным взаимным влиянием составляющих их структурных фрагментов [2,3].

Работа выполнена в рамках Госзадания (тема FFSM-2024-003).

[1]. S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev, et al., *Sci. Rep.* 2014, **4**, 6549

[2]. Yu.N. Luponosov, A.N. Solodukhin, D.O. Balakirev, *Dyes Pigm.* 2020, **179**, 108397

[3]. M.S. Skorotetcky, N.M. Surin, E.A. Svidchenko, et al., *J. Phys. Chem. B.* 2022, **126**, 10893

ЭКСИТОННАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ: ОТ МАГНИТНОГО ПОЛЯРОНА ДО ОПТИЧЕСКОГО ВЫСТРАИВАНИЯ

А.В. Родина

ФТИ им. А.Ф. Иоффе
e-mail: anna.rodina@mail.ioffe.ru

Более 40 лет назад оптические исследования полупроводниковых нанокристаллов в стеклянной матрице А.И. Екимовым и сотрудниками ГОИ им. С.И. Вавилова в Ленинграде, и водном растворе Л. Брюсом и сотрудниками в лаборатории Белла положили начало новой области - физики и химии полупроводниковых квантовых точек. Современная технология химического синтеза, основы которой были заложены в работах М. Бавенди, позволяет получать монодисперсные нанокристаллы из разных полупроводников с различными формами и размерами. В 2023 году А. Екимов, Л. Брюс и М. Бавенди удостоены нобелевской премии по химии за «открытие и синтез квантовых точек» (история открытия и исследований представлены в [1,2]).

Особенностью коллоидных нанокристаллов является пространственная локализация носителей заряда или экситонов во всех трех направлениях, приводящая к усилению взаимодействий как между носителями, так и с другими возбуждениями кристаллической решетки и с поверхностью. Эти взаимодействия определяют энергетическую структуру экситонных состояний, их смешивание и процессы релаксации между ними, и, в свою очередь экситонную фотолюминесценцию (ФЛ). При низких температурах «темное», оптически не активное состояние экситона ответственно за долгоживущую ФЛ. При этом различные механизмы смешивания «темных» и «светлых» экситонов определяют поляризационные свойства и время жизни ФЛ [3-6]. Исследования низкотемпературной экситонной ФЛ обнаруживают новые явления, обусловленные взаимодействием экситонов с поверхностью, деформациями кристаллической решетки, акустическими или оптическими фононами. В докладе будет представлен обзор таких исследований и эффектов, от обнаружения индуцированных поверхностью магнитных свойств немагнитных сферических нанокристаллов [7] и квазидвумерных нанопластинок CdSe [8], до недавнего обнаружения [9] и актуальных исследований долгоживущего оптического выстраивания «темного» экситона в нанопластинках CdSe/CdS.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-12-00300.

- [1] Al.L. Efros, L.E. Brus, *ACS Nano*, **15**, 6192 (2021).
- [2] А.В. Родина, *Природа*, **12**, 48 (2023).
- [3] A. Rodina, Al. L. Efros, *Nano Letters* **15**, 4214 (2015).
- [4] A.V. Rodina, Al. L. Efros, *Phys. Rev. B* **93**, 155427 (2016).
- [5] G. Qiang et al., *Nanoscale* **13**, 790-800 (2021).
- [6] A. A. Golovatenko et al., *Nanomaterials*, **12**, 4269, (2022).
- [7] L. Biadala et al., *Nature Nanotechnology* **12**, 569 (2017).
- [8] E. V. Shornikova et al., *Nature Nanotechnology* **15**, 277 (2020).
- [9] O.O. Smirnova et al., *Nanomaterials*, **13**, 2402, (2023).

КОМПАКТНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЦИРКУЛЯРНО-ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНЫХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ

С.Г. Тиходеев^{1,2}

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1

² ИОФ РАН им. А.М. Прохорова, 119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38

e-mail: tikh@gpi.ru

Разработка компактных источников циркулярно-поляризованного света, не требующих приложения статического магнитного поля и макроскопически-толстых четвертьволновых пластин привлекает в последнее время большое внимание исследователей. Такие источники могут быть весьма полезны в спектроскопии и сенсорике, включая био-сенсорику, спинтронике. В докладе будут рассмотрены принципы работы таких устройств на основе хиральных фотонных кристаллов и метаматериалов. Будут продемонстрированы источники циркулярно-поляризованной фотолюминесценции полупроводниковых InAs квантовых точек в планарном полупроводниковом GaAs/AlGaAs волноводе [1], а также лазеры на основе полупроводниковых микрорезонаторов с оптической [2] и электрической [3] накачкой, со светоизлучающими GaAs квантовыми ямами в активной области. Общее для таких структур – изготовление на их верхней поверхности специальным образом оптимизированных хиральных фотонно-кристаллических слоев с вращательной симметрией C_4 из прямоугольных микропилларов. Будут также обсуждены преобразователи поляризации на основе хиральных метаповерхностей [4,5], а также маршрутизаторы циркулярно-поляризованных фотонов для спинтроники [6].

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-12-00351).

- [1] S. V. Lobanov et al., *Phys. Rev. B* **92**, 205309 (2015).
- [2] A. A. Demenev et al., *Appl. Phys. Lett.* **109**, 171106 (2016).
- [3] A. A. Maksimov et al., *Phys. Rev. Appl.* **17**, L021001 (2022).
- [4] B. Semnani et al., *Light-Sci. Appl.* **9**, 23 (2020).
- [5] K. Voronin et al., *ACS Photonics* **9**, 2652 (2022).
- [6] S. A. Dyakov et al., *Phys. Rev. Appl.* **14**, 024090 (2020).

ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЕ PLIM СЕНСОРЫ НА КИСЛОРОД И PH; НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ БИОСОВМЕСТИМОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ

С.П. Туник, Ю.Р. Шакирова, В.А. Байгильдин, К.С. Кисель, П.С. Челушкин

Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет
e-mail: sergey.tunik@spbu.ru

Люминесцентная микроскопия с временным разрешением в вариантах FLIM (fluorescent lifetime imaging microscopy) и PLIM (phosphorescent lifetime imaging microscopy) в последнее десятилетие находит все возрастающее применение в биомедицинских исследованиях для качественной оценки и количественного определения разнообразных физиологических параметров биологических объектов как на клеточном уровне, так и в тканях и органах в *in vivo* образцах. Эти аналитические методы имеют существенное преимущество в биосенсинге по сравнению с методиками, базирующимися на измерении интенсивности эмиссии (в абсолютном и ратиометрическом вариантах), поскольку в этом случае результат измерений не зависит от концентрации зонда и оптических свойств среды, давая надежные количественные данные даже в очень сложных по составу биологических образцах. При этом методика PLIM демонстрирует дополнительные достоинства, т.к. длительные времена жизни фосфоресцентных сенсоров (микросекундный диапазон) дают большую чувствительность измеряемого параметра к внешним стимулам, а также позволяют использовать более простые и менее дорогие фотодетекторы в сравнении с аппаратурой метода FLIM.

Однако успешное применение PLIM сенсоров в биомедицинских исследованиях сталкивается с проблемами типичными для всех экзогенных зондов, такими как водорастворимость и биосовместимость хромофоров, которые, как правило, содержат гидрофобные полиароматические системы. Кроме того, в количественных измерениях важную роль играет защита сенсоров от посторонних взаимодействий с компонентами физиологических сред, которые могут существенно искажать сенсорный отклик на целевой параметр.

В нашей исследовательской группе в последние годы было разработано несколько новых подходов к решению этих проблем, базирующихся на использовании синтетических биосовместимых полимеров. Эти подходы включают создание мицеллярных наночастиц нагруженных сенсорными фосфоресцентными молекулами, а также создание полимерных агрегатов с ковалентно связанными фосфоресцентными хромофорами, используя постсинтетическую модификация исходных полимеров и RAFT сополимеризацию поливинилпирролидона с фосфоресцентными сенсорными комплексами, содержащими стирольные группы в лигандном окружении.

В настоящем сообщении будут представлены детали сформулированных выше химических подходов и даны примеры использования полученных фосфоресцентных сенсоров в биомедицинских исследованиях.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-13-00132-П).

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ: ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ МЕХАНИЗМОВ ДО СИНТЕТИЧЕСКОЙ БИОЛОГИИ

И.В. Ямпольский

ИБХ РАН

e-mail: ivyamp@ibch.ru

Многие живые организмы способны излучать видимый свет. Явление биолюминесценции обусловлено химической реакцией восстановления молекулярного кислорода специфическими субстратами – люциферинами, при ферментативном катализе соответствующими ферментами – люциферазами. В ходе эволюции такая способность возникала несколько десятков раз, благодаря чему биолюминесцентные системы различных групп организмов биохимически не родственны друг другу.

В настоящее время для двух систем биолюминесценции – бактерий и высших грибов – известны полные наборы генов, необходимых и достаточных для свечения. Это создает основы для разработки технологий по переносу способности к биолюминесценции из одного организма в другой, открывая возможность для новых подходов к неинвазивному имиджингу.

В докладе будет освещена современная ситуация в области изучения природных биолюминесцентных систем и прогресс нашего научного коллектива в области переноса систем автономной биолюминесценции в другие организмы, в частности, растения.

[1] An improved pathway for autonomous bioluminescence imaging in eukaryotes. E.S. Shakhova, et al. Nature Methods 2024, 21, 406.

[2] A hybrid pathway for self-sustained luminescence. K. A. Palkina, et al. Science Advances 2024, 10, eadk1992.

[3] Plants with genetically encoded autoluminescence. T. Mitiouchkina et al. Nature Biotechnology 2020, 944.

[4] Bioluminescence chemistry of fireworm *Odontosyllis*. A.A. Kotlobay et al. PNAS USA 2019, 116, 38, 18911.

[5] Genetically encodable bioluminescent system from fungi. A.A. Kotlobay et al. PNAS USA 2018, 12728.

[6] Mechanism and color modulation of fungal bioluminescence. Z. M. Kaskova, et al. Science Advances 2017, 3, e1602847.

[7] 1001 Lights: Luciferins, Luciferases, Their Mechanisms of Action and Applications in Chemical Analysis, Biology and Medicine. Z.M. Kaskova et al. Chemical Society Reviews, 2016, 6048.

[8] The chemical basis of fungal bioluminescence. Purtov K.V. et al, Angewandte Chemie 2015, 8124.



ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ



LIGAND ENGINEERING ASSISTED IN SITU FABRICATION OF LOW-DIMENSIONAL PEROVSKITES FOR LIGHT-EMITTING APPLICATIONS

Shuai Chang

Professor
Shenzhen MSU-BIT University,
Faculty of Materials Science, Shenzhen, China
E-mail: schang@smbu.edu.cn

Metal halide perovskites are desired light emitters with characteristics of high brightness, tunable and narrow emission bands, which make them potential candidates for display technology. It has been realized that the dimensionality of perovskites plays an important role in determining the carrier transport and exciton recombination as well as the device performance. By introducing organic ligands, both the molecular and size dimensionality of perovskites can be well-controlled.^[1]

Focusing on the spectrum control of low-dimensional perovskite materials, a ligand engineering strategy is developed to narrow down the quantum-well width distribution for efficient energy transfer and the subsequent efficient radiative recombination.^[2,3] We have studied the hydrogen bonding effect in the production of pure-phase quasi-2D perovskite [4] and developed additive engineering strategies for improving the performance of 2D tin-based perovskite light-emitting diodes.^[5] The above strategies can effectively achieve spectral regulation and luminescence performance improvement of low-dimensional perovskites and will promote the further development and application of low-dimensional perovskites in the development of RGB perovskite-based LEDs for display applications

1. S. Chang, Z. Bai, H. Zhong, In-situ Fabricated Perovskite Nanocrystals: A Revolution in Optical Materials, *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6, 1800380.
2. Wang C, Han D, Wang J, Yang Y, Huang S, Zhang X, Liu X, Chang S, Wu K & Zhong H. Dimension control of *in situ* fabricated CsPbClBr₂ nanocrystal films toward efficient blue light-emitting diodes. *Nat. Commun.*, 2020, 11, 6428.
3. X. Liu, F. Zhang, S. Chang, C. Wang, C. Chen, S. Sun, and H. Zhong, Bandgap and dimension regulation of CsPbI₃ perovskite through bromine-terminated ligand for efficient pure red electroluminescence. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10, 9707-9713
4. C. Wang, S. Cui, Y. Ju, Y. Chen, S. Chang, H. Zhong, Color-Stable Two-Dimensional Tin-Based Perovskite Light-Emitting Diodes: Passivation Effects of Diphenylphosphine Oxide Derivatives, *Adv. Funct. Mater.* 2023, 2301304
5. C. Wang, S. Huang, Y. Chen, S. Chang, H. Zhong, Illustrating the Key Role of Hydrogen Bonds in Fabricating Pure-Phase Two-Dimensional Perovskites, *J. Phys. Chem. C* 2022, 126, 21857–21863

ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА(II) НА ОСНОВЕ ФОСФИНОКСИДОВ

А. Артемьев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск
e-mail: chemisufarm@yandex.ru

Последние годы фосфоресцентные комплексы Mn(II) привлекают повышенный интерес благодаря своим привлекательным эмиссионным характеристиками, низкой токсичности, а также дешевизне и природной распространенности марганца (0.1% в земной коре). Сравнительно недавно было продемонстрировано использование комплексов Mn(II) в качестве эффективных триплетных эмиттеров для OLED устройств, а также высокочувствительных сцинтилляторов, сенсоров и активных материалов для защиты информации.

В докладе представлены результаты наших исследований по созданию высокоэффективных люминесцентных систем на основе галогенидных комплексов Mn(II) с различными фосфинооксидами. На основе этих лигандов удалось синтезировать гибридные соединения Mn(II), проявляющие яркую фосфоресценцию при комнатной температуре (в том числе двухполосную), циркулярно-поляризованную люминесценцию (ЦПЛ), триболюминесценцию, а также вапо- и сольватохромную эмиссию.

В докладе обсуждаются:

- хиральные комплексы Mn(II), обладающие радиолюминесценцией и эффективной ЦПЛ, чувствительной к магнитному полю [1, 2];
- гибридные комплексы Mn(II)-Cu(I) с двухполосной эмиссией [3, 4];
- фото- и триболюминесценция координационных полимеров Mn(II) на основе *m*-карборансо-держающих лигандов [5];
- полиморфная люминесценция бромидных комплексов Mn(II) [6];
- первый пример люминесценции иона Mn²⁺ в квадратно-пирамидальном поле лигандов [7].

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект No 19-73-20196).

- [1] Artem'ev A.V., H. Meng et al. *Adv. Mater.* **2023**, 2303611.
 [2] Artem'ev A.V. et al. *Adv. Optical Mater.* **2023**, 2202811.
 [3] Artem'ev A.V., J. Li et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 31000.
 [4] Artem'ev A.V. et al. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 7306.
 [5] Artem'ev A.V. et al. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 2261.
 [6] Artem'ev A.V. et al. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 3767.
 [7] Artem'ev A.V. et al. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 16448.

ФТОРЦИРКОНАТНЫЕ СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ 4f- И 3d- КАТИОНАМИ

М.Н. Бреховских

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Активированные 4f- и 3d- катионами фторцирконатные стекла с широким ИК диапазоном пропускания являются перспективным материалом для создания источников когерентного излучения в широкой спектральной области от ближнего УФ до среднего ИК.

Модификация стекол различными анионами или катионами, растворимыми в расплаве, позволяет изменять их свойства непосредственно при синтезе. Например, хлор- и бромсодержащие стекла на основе HfF_4 как оптический материал отличаются от фторцирконатных аналогов (стекло ZBLAN) несколько большим пропусканием в ИК области. Поскольку многофонные потери в ИК диапазоне во фторидных стеклах примерно на порядок меньше, чем в кварцевом стекле, квантовый выход люминесценции ионов-активаторов в таких стеклах может быть выше, чем в оксидных. В хлор- и бромзамещенных стеклах вследствие еще большего снижения релаксационных потерь реализуются излучательные переходы некоторых РЗ ионов (Tm^{3+}) в среднем ИК диапазоне, не проявляющиеся в силикатных и фторцирконатных стеклах. Во фторцирконатных стеклах происходит тушение d-f люминесценции ионов Eu^{2+} и Ce^{3+} вследствие безызлучательной релаксации через уровни Zr^{3+} или Hf^{3+} . Однако модификация состава другими ионами приводит к изменению их свойств. Во фторид-хлоридной стеклокерамике при возбуждении на 370 нм наблюдается голубая люминесценция иона Eu^{2+} , связанная с его вхождением в кристаллы BaCl_2 , образующихся после термообработки фторид-хлоридных стекол, что делает их перспективными кандидатами в качестве матрицы для экранов, используемых при визуализации рентгеновского излучения. Рентгенолюминесценция ионов Ce^{3+} в матрице фторграфнатного стекла позволяет рассматривать их в качестве материалов для сцинтилляторов.

Ионы переходных элементов (Cr^{3+} , Mn^{2+}) в стеклообразной матрице занимают позиции с различной силой кристаллического поля и очень чувствительны к модификации химических составов стекол, что может найти применение в оптоэлектронных устройствах, излучающих в широком красном и ближнем инфракрасном диапазоне спектра. Показано, что ионы хрома входят в структуру фторидных и фторид-хлоридных стекол, демонстрируя широкополосную люминесценцию в ближней ИК области, обусловленную переходом ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионе Cr^{3+} . Фторцирконатные стекла, легированные Mn^{2+} , оказались перспективными материалами для применения в качестве люминофоров для светодиодных источников света, излучающих теплый белый свет. Ионы марганца проявляют в спектрах люминесценции фторидных стекол широкую полосу в области 550 нм, связанную с переходом ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$ в ионе Mn^{2+} . Частичное замещение фтора хлором вызывает красное смещение полосы излучения до 590-630 нм в зависимости от концентрации Cl^- .

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-23-00586).

ФОТОДИНАМИКА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЗОНДОВ В РАСТВОРАХ, КЛЕТКАХ И НА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

О.С. Васютинский

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
e-mail: osv@pms.ioffe.ru

В докладе представлен обзор результатов недавних исследований, проведенных в лаборатории оптики биомолекул и кластеров ФТИ им. А.Ф. Иоффе в области фотодинамики фотосенсибилизаторов (ФС) и биомолекул в растворах, в живых клетках и на органических поверхностях с использованием методов время-разрешенной флуоресцентной поляризационной спектроскопии и микроскопии флуоресцентных изображений FLIM. Проведены комплексные исследования флуоресценции коэнзимов NADH и FAD в растворах спиртов (метанол, этанол, пропилен гликоль), а также ФС второго поколения Радахлорин, который широко используется для фотодинамической терапии онкологических заболеваний, а также для фотодинамического обеззараживания поверхностей. Обнаружено значительное увеличение квантового выхода флуоресценции в NADH и FAD при возрастании концентрации спирта в растворах, для объяснения которого была разработана новая модель переноса энергии в возбужденных состояниях коэнзимов, которая позволила исследовать процессы быстрой пикосекундной безызлучательной релаксации и процессы относительно медленной наносекундной релаксации. Проанализированы механизмы этих релаксаций для обоих типов коэнзимов. Проведены исследования анизотропии флуоресценции ФС Радахлорин в растворах, а также зависимости времени затухания флуоресценции от свойств микроокружения в растворах и живых клетках. Установлено существенное различие анизотропии флуоресценции при одно- и двухфотонном возбуждении в широком диапазоне длин волн флуоресценции, установлены причины этого различия. Обнаружено значительное возрастание квантового выхода ФС Радахлорин, а также немономонное увеличение времени затухания флуоресценции при изменении pH раствора в диапазоне 5-7. На основе полученных данных исследовано распределение ФС в живых клетках. Разработан и исследован новый метод генерации синглетного кислорода (СК) на органических поверхностях, заключающийся в фотовозбуждении водного раствора ФС распыленного на поверхность струей. Исследованы квантовый выход СК и выцветание ФС на органических и неорганических поверхностях в зависимости от свойств микроокружения. Показано, что выцветание ФС, в основном, обусловлено взаимодействием с молекулами кислорода.

- [1] I. A. Gorbunova, M. E. Sasin, A. A. Zhikhoreva, A. V. Belashov, D. M. Beltukova, I. V. Semenova, O. S. Vasyutinskii, *Photonics*, 2023, **10**, 9.
- [2] A.V. Belashov, A.A. Zhikhoreva, A.V. Salova, T.N. Belyaeva, I.K. Litvinov, E.S. Kornilova, I.V. Semenova, O.S. Vasyutinskii, *J. Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2023, **243**, 112699.
- [3] A. A. Zhikhoreva, A. V. Belashov, E. S. Ignatov, M. L. Gelfond, I. V. Semenova, O. S. Vasyutinskii, *J. Photochemistry Photobiology B: Biology*, 2022, **228**, 112395.

МУЛЬТИМОДАЛЬНЫЕ КОНТРАСТНЫЕ АГЕНТЫ: ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЯ

Горин Д.А.

Сколковский институт науки и технологий, Москва
e-mail: d.gorin@skoltech.ru

Наноструктурированные частицы, перспективные для применения в медицине, представляют собой multifunctionальные и multicomponentные системы, которые должны соответствовать следующим требованиям, а именно: 1) высокая грузочная емкость и эффективность загрузки лекарства для обеспечения необходимой терапевтической дозы; 2) преодоление барьеров внутри организма, например гематоэнцефалического; 3) адресная доставка за счет применения модификации их поверхности с помощью направляющих молекул (антител, аптамеров или дарпинов); 4) реализация возможности визуализации данных систем *in vivo*, используя современные методы диагностики, такие как МРТ, флуоресцентная томография, фотоакустическая/флуоресцентная проточная цитометрия, томография и микроскопия, оптическая когерентная томография и т.д.; 5) обеспечение сенсорной функции, используя подходы жидкой и газовой биопсии; 6) контролируемое и дистанционное высвобождение лекарства. К методам, позволяющим получать такие частицы, относятся метод последовательной адсорбции [1-3], метод индуцированной кристаллизации адсорбции [2-5], и их комбинация [4]. Показано, что наличие неорганических наночастиц и/или органических красителя в составе структур ядро-оболочка и микрокапсул, позволяет использовать для визуализации флуоресцентные и фотоакустические методы [6-13]. Ядро может быть в газообразной [6,7], жидкой [8] и твердой фазе [9]. Наличие жидкого или газообразного ядра обеспечивает ультразвуковой контраст [7,8]. Установлено, что флуоресцентный и фотоакустический сигнал от наноструктурированных частиц определяется концентрацией молекул экзогенного хромофора и его расположением в структуре частицы (полимерной оболочке/внутреннем объеме оболочки) [1,3,10,13]. Наличие наночастиц оксида железа позволяет обеспечить МРТ визуализацию композитных частиц [8,12]. Контраст МРТ изображений оболочек (субмикронных и микронных капсул) можно изменять путем варьирования концентрации наночастиц железа, а значит и изменяя среднее значение между наночастицами оксида железа в нанокompозитной оболочке [11]. Кроме того, присутствие наночастиц оксида железа в составе капсул позволяет использовать магнитное поле для их управляемой агрегации и перемещения [5]. Дистанционное высвобождение инкапсулированного лекарства реализуется с помощью высокочастотного сфокусированного ультразвука [12,13]. Многокомпонентные и наноструктурированные частицы перспективны для создания новых multifunctionальных и multimodalных контрастных агентов, которые комбинируют диагностические и терапевтические модальности.

Настоящая работа поддержана программой «Клевер»: Совместные проекты Сколтех, МФТИ и ИТМО

- [1] M.D. Mokrousov et al, Biomedical Optical Express, 10, 9, 2019, 4775-4789
- [2] M.V. Novoselova et al, Colloids and Surface B: Biointerfaces, 181, 2019, 680-687
- [3] M.D. Mokrousov et al, Biomedical Optics Express, 2021, 12(6), 3181-3195
- [4] S.V. German et al, Scientific Reports, 2018, 8(1), 17763
- [5] E.S. Vavaev et al, ACS Applied Nano Materials, 2022 5 (2), 2994-3006
- [6] J. Mujtaba et al, Advanced Materials, 2021, 2007456(1-40)
- [7] R.A. Barmin et al, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2022, 219, 112856
- [8] E.A. Maksimova et al, Laser & Photonics Reviews, 2023, 2300137
- [9] R. E. Noskov et al, Adv. Mater. 2021, 2008484
- [10] M.V. Novoselova et al, Photoacoustics, 2020, 100186
- [11] S.V. German et al, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 32238-32246
- [12] M.V. Novoselova et al, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2023, 47, 102612
- [13] M.V. Novoselova et al, Colloids and Surfaces B, 2021, 111576

ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В РЕШЕНИИ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И КЛИНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ МЕДИЦИНЫ

А. Дунаев, Е. Потапова, В. Дрёмин

Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева
e-mail: dunaev@bmccenter.ru

Флуоресцентная спектроскопия (ФС) находит широкое применение в различных областях медицины в том числе в онкологии, трансплантологии, косметологии, хирургии и др. Многие гнойные, ожоговые и другие деструктивно-воспалительные процессы в тканях сопровождаются изменением флуоресцентной активности клеток, которое происходит за счет химических или физических превращений природных флуорофоров. Целью данной работы явилось продемонстрировать эффективность и диагностическую значимость ФС в решении различных фундаментальных и клинических задач медицины.

Проведен анализ долговременной индивидуальной вариабельности эндогенной флуоресценции флуорофоров – НАД(Ф)Н и ФАД. Установлено, что одним из главных факторов, влияющих на разброс результатов измерений, является уровень кровенаполнения биоткани, который необходимо учитывать при интерпретации данных в диагностике. Исследованы окислительно-восстановительные процессы в структурах коры головного мозга крыс, установлено, что они отличаются в зависимости от отдела мозга. Также изучены фундаментальные вопросы метаболических изменений в тканях опухоли печени *ex vivo* и *in vivo*. Показано, что в онкоклетках увеличение флуоресценции вызвано более выраженным переходом к производству энергии (НАДН), а не синтезом НАДФН для поддержания редокс-баланса.

В клинических условиях получены данные по различию накопления конечных продуктов гликирования в биоткани у пациентов с сахарным диабетом 2-ого типа по отношению к условно здоровым волонтерам. Показано, что методы ФС в классическом исполнении и ФС с временным разрешением позволяют не только дифференцировать условно здоровые ткани и новообразования печени при проведении стандартной процедуры чрескожной биопсии, но и классифицировать различные типы опухолей (доброкачественные, злокачественные первичные и метастазы). Высоким диагностическим потенциалом ФС обладает и для изучения функционального состояния печени у больных с механической желтухой. При использовании деконволюционного анализа спектров ФС были обнаружены флуорофоры (билирубин, порфилин, НАД(Ф)Н, липофусцин), концентрация которых связана с тяжестью печеночной дисфункции.

The work describes the experience of widespread use of fluorescence spectroscopy in solving various medical problems. The possibilities of using the method to study the characteristics of metabolism at the tissue and organism level are described. Examples of the use of technology in clinical medicine are given.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-25-00487).

АНТИГРУППИРОВКА ФОТОНОВ В ЗАМЕДЛЕННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУБМИКРОННЫХ ПЕРОВСКИТОВ MAPbI_3

И. Еремчев^{1,2}, А. Тарасевич², М. Князева², А. Наумов^{1,2}, И. Щерблякин³

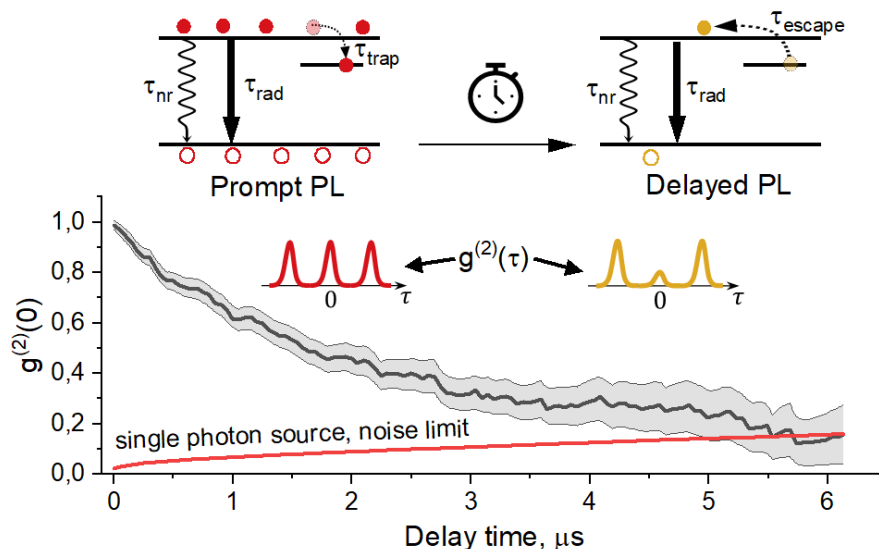
¹Институт спектроскопии РАН

²Московский педагогический государственный университет

³Университет города Лунд

e-mail: eremchev@isan.troitsk.ru

Анализ статистики фотонов является перспективным независимым инструментом для изучения фотофизических процессов в одиночных квантовых излучателях различной природы: молекулах, центрах окраски в кристаллах, квантовых точках, наноразмерных полупроводниках. В нашей работе проведено исследование статистики фотонов, излучаемых одиночными субмикронными кристаллами перовскита MAPbI_3 . В отличие от квантовых точек, где эффективная Оже-рекомбинация приводит к тушению мультиэкситонных состояний, в люминесценции больших (субмикронных) полупроводниковых кристаллов запрета на излучение двух фотонов люминесценции нет. Поэтому неожиданным оказалось появление антигруппировки фотонов при переходе от рассмотрения быстрой компоненты с классической статистикой к замедленной люминесценции¹. Численное моделирование статистики фотонов показало, что Оже-процессы не могут быть причиной наблюдаемого эффекта, поскольку в этом случае требуется нереалистично большие скоростные коэффициенты безызлучательной Оже-рекомбинации. В то же время показано, что захват и обратная инжекция в зону носителей заряда “одиночными” ловушками (дефектными состояниями) могут приводить к появлению задержанных фотонов с неклассической статистикой (Рис. 1). Полученные результаты открывают перспективы как для создания новых типов источников одиночных фотонов, так и для исследования дефектных состояний в полупроводниках на уровне единичных дефектов.



Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (НШ-776.2022.1.2).

¹ Eremchev, I. Y.; Tarasevich, A. O.; Kniazeva, M. A.; Li, J.; Naumov, A. V.; Scheblykin, I. G. *Nano Lett.* 2023, **23** (6), 2087–2093.

АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ФЛУОРОФОРЫ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Г.В. Зырянов^{1,2}, Д.С. Копчук^{1,2}, И.С. Ковалев¹, А.Ф. Хасанов¹,
О.С. Тания¹, В.Н. Чарушин^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет. г. Екатеринбург

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. г. Екатеринбург

E-mail: g.v.zyryanov@urfu.ru

Азагетероциклы представляют значительный интерес для фотофизических приложений. Основным достоинством таких систем являются широкие возможности их структурной модификации с использованием разнообразия современных методов синтеза, включая т.н. «зеленые методы». В свою очередь это открывает широкие возможности направленного тюнинга фотофизических свойств полученных систем, а именно настройки максимумов поглощения и испускания, квантового выхода и времени жизни фотолюминесценции, а также открывает новые возможности применения таких азагетероциклов, например, в качестве лигандов, флуоресцентных хемосенсоров, пуш-пульных/AIE-флуорофоров, а также механолюминофоров.

В рамках настоящего доклада будут представлены наиболее перспективные результаты, полученные нашим коллективом, в области создания перспективных фотолюминесцентных систем на основе азагетероциклов: циклических моно- и диазинов и их аннелированных и сопряженных производных, а также мультизамещенных и аннелированных азолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-13-00318

НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И В ЖИВЫХ КЛЕТКАХ

П.А. Панченко^{1,2}, *А.С. Полякова*¹, *А.В. Ефременко*³, *А.В. Феофанов*³,
*М.А. Устимова*¹, *Ю.В. Федоров*¹, *О.А. Федорова*^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

³Институт биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и

Ю. А. Овчинникова Российской академии наук

e-mail: pavel@ineos.ac.ru

Детектирование катионов тяжелых и переходных металлов в объектах окружающей среды и биологических системах представляет собой важную практическую задачу для экологии и биохимии. В последние годы для определения низких концентраций катионов в водных растворах часто применяют флуоресцентные хемосенсоры, которые представляют собой молекулярные устройства, включающие органический хромофорный фрагмент и рецепторную группу. В докладе будет рассмотрен принцип устройства сенсорных систем, механизмы возникновения оптического отклика при комплексообразовании, а также примеры разработанных в нашей лаборатории соединений подобного типа. В частности, нами был предложен бис-хромофорный хемосенсор **NI-SP** (рис. 1) на основе 1,8-нафталимидного флуорофора (NI, донор энергии) и стирилпиридиниевого красителя (SP, акцептор энергии).

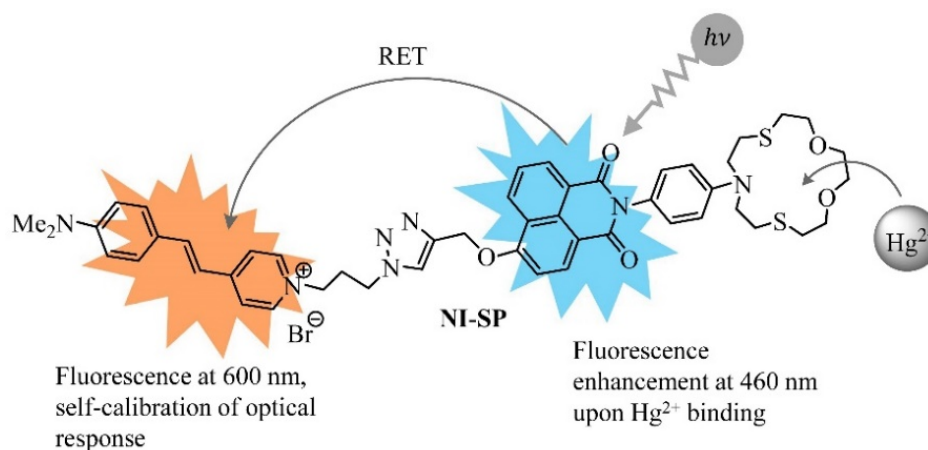


Рис. 1. Структура соединения **NI-SP**

Hg²⁺ за счет разгорания флуоресценции NI-фрагмента (см. *Biosensors*, 2022, **12**, 770). В то же время, интенсивность эмиссионного пика SP-остатка, являющегося результатом резонансного переноса энергии (RET) в системе, оставалась практически неизменной при увеличении содержания Hg²⁺. Характер наблюдаемых спектральных изменений позволяет осуществлять внутреннюю калибровку оптического сигнала сенсора и проводить количественное определение ионов ртути (II) в живых клетках с использованием ратиометрического метода в диапазоне концентраций 0.04 – 1.65 мкмоль/л.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 20-73-10186-П).

ПРОИЗВОДНЫЕ КРАСИТЕЛЯ BODIPY ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИВЫХ СИСТЕМ И ТЕРАНОСТИКИ

А.А. Пахомов

Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН
e-mail: alpah@mail.ru

В настоящее время производные 4,4-дифтор-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацена (BODIPY) стали активно внедряться в биовизуализации и в биосенсинге, а также тестироваться в качестве потенциальных препаратов для фотодинамической и фототермальной терапии. В этом докладе представлены некоторые наши достижения в области синтеза и применения BODIPY для исследования живых систем и тераностики, в частности, по липофильным производным BODIPY для клеточного мечения. За счёт высокой гидрофобности эти соединения накапливаются в мембранных структурах и позволяют контрастировать клетки в микроскопических и цитометрических протоколах. Отдельного внимания заслуживают мультихромоморные соединения, которые обладают необычными оптическими свойствами и могут использоваться для наблюдения за параметрами клеточных мембран, эффективного двухфотонного возбуждения, сенсинга активных форм кислорода. Нами также были синтезированы водорастворимые производные BODIPY и разработаны протоколы их конъюгации с биомолекулами и последующей визуализации в клеточных экспериментах. Полученные йодные производные BODIPY обладали исключительно высокой фотосенсибилизационной активностью по сравнению с другими органическими и белковыми фотосенсибилизаторами, особенно в составе адресных фототоксинов. Эти особенности открывает широкие возможности для дальнейшего применения полученных фотосенсибилизаторов на основе BODIPY для фотодинамической терапии.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

А.С. Потапов^{1,2}, Д.И. Павлов^{1,2}, С. Юй^{1,2}, В.П. Федин^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
e-mail: potapov@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) построены из катионов металлов и органических линкеров. Люминесцентные МОКП находят применение в качестве сенсоров для обнаружения и определения органических и неорганических загрязнителей, биомаркеров и т.д. Люминесценция МОКП может возникать в результате металл- или лиганд-центрированной эмиссии, переноса заряда от металла к лиганду или лиганда к металлу, эмиссии молекулы-гостя, инкапсулированной в порах каркасного МОКП. В нашей работе используются две стратегии для достижения эффективной люминесценции МОКП: (i) использование высокоэмиссионных лигандов на основе производных 2,1,3-бензоксадиазола или 2,1,3-бензтиадиазола; (ii) использование катионов тербия(III) или европия(III) в сочетании с гибкими поликарбоновыми кислотами для получения 2D и 3D МОКП с ярко-зеленым или красным излучением.

Для включения люминофорных лигандов-производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов в структуру МОКП в их ароматические кольца должны быть введены функциональные группы, способные образовывать координационные связи с катионами металлов. В нашей работе исследуются следующие типы таких групп – азолы (пиразол, имидазол, 1,2,4-триазол), карбоксильные группы или комбинация двух указанных функциональных групп. Катионы цинка(II) и кадмия(II) обычно используются в качестве металлоцентров в МОКП, поскольку они имеют замкнутые электронные оболочки и не гасят люминесценцию лиганда. В дополнение к Zn^{2+} и Cd^{2+} в нашей работе были использованы катионы лантаноидов(III) для создания МОКП с многоцентровой эмиссией и оксокластеры циркония(IV) $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12-}$ для получения МОКП с повышенной термической и гидротолитической стабильностью.

Были исследованы сенсорные свойства синтезированных МОКП, и они продемонстрировали превосходную чувствительность к природному фитотоксиканту госсиполу, антибиотику офлоксацину и токсичным катионам металлов, таким как Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-43-00017 «Новые высоколюминесцентные металл-органические каркасы для обнаружения биологически активных и загрязняющих веществ в окружающей среде»

<https://rscf.ru/project/23-43-00017/>.

ИСТОЧНИКИ ОДИНОЧНЫХ ФОТОНОВ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ДЛЯ СИСТЕМ КВАНТВОЙ КРИПТОГРАФИИ

*М.В. Рахлин, А.И. Галимов, Г.В. Климко, С.В. Сорокин,
М.М. Кулагина, Ю.М. Задиранов, А.А. Торопов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
e-mail: maximrakhlin@mail.ru

В последние десятилетия большое внимание было уделено разработке источников квантового света, таких как однофотонные излучатели с неклассической статистикой фотонов и источников запутанных пар одиночных фотонов. Эти устройства являются ключевыми элементами систем квантовой криптографии и квантовых вычислений. Самоорганизованные одиночные квантовые точки (КТ) выращенные эпитаксиальными методами (обычно методом молекулярно-пучковой эпитаксии), являются перспективными кандидатами для создания источников одиночных фотонов. В настоящее время уже существуют коммерчески доступные источники одиночных фотонов на основе КТ InAs/GaAs, излучающие вблизи длины волны 925 нм, и обладающие большой чистотой однофотонного излучения, высокой степенью неразличимости и яркостью. Однако эффективные однофотонные источники на основе КТ для видимого и телекоммуникационного диапазонов практически отсутствуют.

Для решения данных задач нами были разработаны технология изготовления источников одиночных фотонов на основе КТ, помещенных в фотонные наноантенны, для систем (Al,Ga, In)As (Cd, Mg, Zn)(S,Se). Реализованы однофотонные источники, работающие в диапазоне 500-700 нм, что соответствует окну в области прозрачности атмосферы, а также максимуму квантовой эффективности лавинных однофотонных детекторов. При этом продемонстрировано яркое однофотонное излучение, в том числе и при температуре 220 К [1]. Для оптоволоконного О-диапазона (1300 нм) благодаря оптимизации активной области и дизайна исследуемой гетероструктуры позволили реализовать источники одиночных фотонов со средней скоростью излучения более 10^7 фотонов в секунду и корреляционной функцией второго порядка $g^{(2)}(0) = 0.18$ при температуре 8 К [2].

[1] M.V. Rakhlin et al., *Nanomaterials* **11**, 916 (2021).

[2] M.V. Rakhlin et al., *Nanomaterials* **12**, 1562 (2022).

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

П.А. Рябочкина, С.А. Хрущалина

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

В докладе представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных характеристик наночастиц оксидов (YPO_4 , $\text{YPO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$, YVO_4 , ZrO_2) и фторидов (CaF_2), легированных ионами Er^{3+} , Yb^{3+} с различной концентрацией.

Рассмотрены процессы возникновения апконверсионной люминесценции, характерной для данных частиц при их возбуждении лазерным излучением в ближнем ИК-диапазоне ($\lambda_{\text{возб.}} \sim 0,97$ мкм, $\lambda_{\text{возб.}} \sim 1,5$ мкм).

Показано, что при увеличении плотности мощности излучения возбуждения для частиц с высокой концентрацией редкоземельных ионов (Er^{3+} , Yb^{3+}) возникает широкополосное «белое» излучение в видимой области спектра [1, 2]. Изучены характеристики данного излучения, представлены аргументы, подтверждающие его тепловую природу, и предложены механизмы его возникновения.

Представлены результаты экспериментов in-vivo, демонстрирующие возможность использования частиц с высокой концентрацией редкоземельных ионов для усиления теплового эффекта лазерного излучения на биологическую ткань [3], в частности, для лечения злокачественных новообразований [4].

[1] P.A. Ryabochkina, S.A. Khrushchalina, I.A. Yurlov, A.V. Egorysheva, A.V. Atanova, V.O. Veselova, V.M. Kyashkin, *RSC Advances*, 2020, **V. 10**, 26288–26297.

[2] S.A. Khrushchalina, P.A. Ryabochkina, M.N. Zharkov, V.M. Kyashkin, N.Yu. Tabachkova, I.A. Yurlov, *Journal of Luminescence*, 2019, **V. 502**, 560 – 567.

[3] П.А. Рябочкина, С.А. Хрущалина, А.Н. Беляев, О.С. Бушукина, И.А. Юрлов, С.В. Костин, *Квантовая электроника*, 2021, **том 51**, номер 11, 1038-1043.

[4] S.A. Khrushchalina, I.A. Yurlov, P.A. Ryabochkina, O.A. Kulikov, V.I. Shlyapkina, V.P. Ageev, N.Yu. Tabachkova, *Abstracts of the 30th International Conference on Advanced Laser Technologies*, 2023, 119.

ADVANCES IN THE SURFACE ENGINEERING FOR STABILIZATION OF PEROVSKITE SOLAR MODULES

D.S. Saranin¹, E.A. Ilicheva¹, P.K. Sukhorukova², S.T. Le¹ and

¹LASE – Laboratory of Advanced Solar Energy, National University of Science and Technology “MISiS”, Leninsky prospect 4, 119049 Moscow, Russia

²Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences (ISPM RAS), Profsoyuznaya St. 70, Moscow, 117393, Russia

Halide perovskites (HPs) have emerged as promising candidates for photovoltaic (PV) applications due to their strong optical absorption and relatively slow recombination kinetics. These materials have garnered substantial interest for their potential in low-energy harvesting applications, such as in conditions of low-light illumination found in ambient low-insolation environments[1]. The power conversion efficiency (PCE) of HP PVs is influenced by the light source's spectral characteristics, necessitating tailored optimization of their absorption properties. In our study, we examined the performance of solar cells and modules (slot die-coated) under varied low-light conditions by adjusting the energy band gap of the absorber from 1.60 to 1.97 eV. Our findings indicate that perovskite solar cells with a 1.72 eV bandgap achieve a PCE exceeding 30% under illumination conditions with low UV-blue light components and an intensity of less than 1000 Lx[2]. Additionally, we developed a novel triphenylamine-based hole transport material (HTM) with a carboxyl anchoring group (TPATC) to tune the interface between nanocrystalline NiO and CsCH₃(NH₂)₂PbI_{3-x}Cl_x absorber in p-i-n device architectures. Our approach facilitated achieving a power conversion efficiency of 20.58% for small area devices (0.15 cm²) under standard AM 1.5 G conditions. The use of a TPATC interlayer also enhanced the sustainability of the perovskite absorber against decomposition under operational conditions. We also explored the potential of TPATC to modify interfaces in perovskite solar modules (PSM, active area-64.8 cm²). By applying slot-die-coated TPATC, the PCE at AM 1.5 G conditions increased from 13.22% for NiO PSM to 15.64% for NiO/TPATC ones. Finally, the improved photoelectric conversion of the PSMs was validated via electroluminescence measurements.

The authors gratefully acknowledge the financial support from Russian Science Foundation with grant № 22-19-00812.

[1] D. Saranin *et al.*, “Hysteresis-free perovskite solar cells with compact and nanoparticle NiO for indoor application,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2021.111095.

[2] N. Talbanova *et al.*, “Color-temperature performance of perovskite solar cells under indoor illumination,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 254, p. 112284, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.solmat.2023.112284.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КРАСИТЕЛЬ-КУКУРБИТ[7]УРИЛ-ДНК

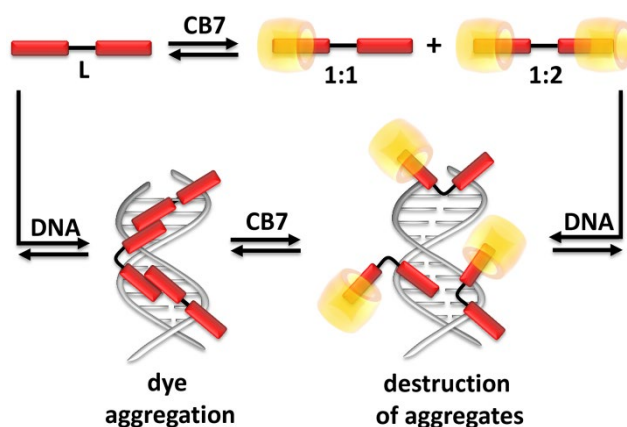
*О.А. Федорова¹, Е.Ю. Черникова¹, М.А. Устимова¹, В.В. Цветков², Н.С. Чмелюк³,
М.А. Абакумов³, Ю.В. Федоров¹*

¹Институт элементоорганических соединений РАН им. А. Н. Несмеянова, Москва

² Научно-клинический центр физико-химической медицины, Москва

³ Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова, Москва
fedorova@ineos.ac.ru

Создание небольших органических молекул с предсказуемым и желаемым механизмом связывания ДНК является актуальной исследовательской задачей для применения в биомедицине, разработке терапевтических средств. В настоящем исследовании мы продемонстрировали привлекательную супрамолекулярную стратегию контроля нековалентного взаимодействия лиганда-красителя с ДНК в присутствии молекулы-контейнера кукурбитурила. С помощью комбинации люминесцентной, КД и ЯМР- спектроскопии показано, что бис-стириловый краситель с подходящими двумя сайтами связывания может вовлекать двухцепочечную ДНК и кукурбит[7]урил в образование супрамолекулярной триады. Конкуренция между хозяевами кукурбит[7]урила и двухцепочечной ДНК за разные места связывания в молекуле гостя, а также влияние различных факторов на переход гостя из полости СВ[7] в структуру ДНК, или наоборот, является важным аспектом этой области исследований. Данная работа имеет важное значение для анализа механизма связывания капсулированных терапевтических средств с биологической мишенью.



Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-20158).

СВЕТ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В ЛАБИРИНТЕ ИССЛЕДОВАНИЙ НУКЛЕОСОМ И НУКЛЕОСОМ-БЕЛКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

А.В. Феофанов

Биологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
Институт биоорганической химии имени академиков М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук
e-mail: avfeofanov@yandex.ru

Сложность механизмов функционирования хроматина и большое число молекул различной природы, вовлеченных в этот процесс, требуют привлечения всего разнообразия доступных методов и подходов к исследованию хроматина на различных уровнях его структурной организации. Нуклеосомы, базовые структурные единицы хроматина, обеспечивают компактную упаковку ДНК и, вступая во взаимодействие с белковыми факторами, модулируют процессы транскрипции, репликации и репарации ДНК. Нуклеосомные наночастицы могут быть получены в растворе путем контролируемой сборки из гистонов и фрагмента ДНК с нуклеотидной последовательностью, позиционирующей нуклеосому. Введение в соседние супервитки нуклеосомной ДНК донор-акцепторной пары флуорофоров дает возможность применить флуоресцентную микроскопию одиночных частиц на основе Фёрстеровского резонансного переноса энергии (spFRET-микроскопию) для изучения структурных перестроек в нуклеосомах под действием различных факторов, биологически активных соединений и ядерных белков [1]. Анализ флуоресценции в сильно разбавленных растворах нуклеосом с использованием конфокальной системы фильтрации сигнала обеспечивает измерение эффективности FRET для одиночных частиц, а выборка данных, накопленная для десятков тысяч нуклеосом, позволяет обнаружить и охарактеризовать субпопуляции отличающихся по структуре нуклеосом и их комплексов, одновременно присутствующих в реакционной смеси. Изменяя положение меток в нуклеосоме, удается локализовать структурные изменения и оценить их масштаб. Возможности spFRET-микроскопии иллюстрируются в докладе на примере исследований влияния на структуру нуклеосом ионов натрия и калия [2], природного полифенола галлата эпигаллокатехина (EGCG) [3], шаперона гистонов - белкового комплекса FACT [4], поли(АДФ-рибоза)-полимеразы 1 (PARP1) [5] и противоопухолевых соединений - ингибиторов PARP1 [6].

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 19-74-30003).

- [1] Kudryashova K.S., Chertkov O.V. et al. *Methods Mol Biol.* 2015, 1288, 395-412.
- [2] Andreeva T.V., Maluchenko N.V., et al. *Microsc Microanal.* 2022, 28(1), 243-253.
- [3] Andreeva T.V., Maluchenko NV, et al., *Int J Mol Sci.* 2023, 24(18),14187.
- [4] Valieva M.E., Armeev G.A., et al. *Nat Struct Mol Biol.* 2016, 23(12), 1111-1116.
- [5] Maluchenko N.V., Nilov, D.K. et al. *Int J Mol Sci.* 2021, 22, 12127.
- [6] Maluchenko N., Koshkina D. et al. *Cells* 2022, 11, 3343.

ПОИСК НОВЫХ ЭНДОГЕННЫХ ФЛУОРОФОРОВ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА: МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ИК АВТОФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Е. Ширшин, Б. Якимов

Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова
e-mail: eshirshin@gmail.com

Несмотря на то, что оптика биотканей и клеток исследуется крайне активно, обращает на себя внимание парадокс: в литературе в качестве эндогенных молекул, ответственных за поглощение (хромофоры) и флуоресценцию (флуорофоры) в организме человека, рассматривается список из всего лишь примерно десяти молекул. При этом для каждой «классической» молекулы-флуорофора или хромофора есть своя ниша применений в биомедицине. Выявление новых классов эндогенных молекул-флуорофоров в организме и исследование их фотофизических свойств является центральной задачей биомедицинской фотоники.

Целью данной работы являлось исследование новых флуорофоров, ответственных за красную и ИК флуоресценцию биологических систем. Гипотезой, основанной на серии исследований нашей группы, является то, что указанные флуорофоры являются не какой-то одной молекулой, а представляют собой сложные гетерогенные системы, взаимодействие в которых приводит к общности оптических свойств. Наличие сигнала красной и ИК флуоресценции у биотканей является общеизвестным, более того, он используется в диагностике уже непосредственно в клинике, однако понимания его природы на данный момент нет. В докладе будут обсуждены фотофизические механизмы, стоящие за формированием оптического отклика биомолекул, их агрегатов, клеток и тканей в красной и ИК областях. Для интерпретации данных экспериментов была построена предсказательная модель для оценки оптических свойств молекул по их структуре на основе методов статистического обучения. Будут представлены результаты применения разработанной модели к известным (доступным в открытых базах) молекулам в организме человека, чтобы, во-первых, предсказать новые флуорофоры и, во-вторых, оценить число потенциальных хромофоров и флуорофоров в красной и ИК области спектра. Также модель была применена к базе модификаций белков, ДНК и некоторых метаболитов, что позволило доказать роль химических модификаций в формировании длинноволновой (ИК) флуоресценции в организме человека.

ОПТИЧЕСКАЯ ЭКСПРЕСС-БИОПСИЯ НА ОСНОВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МАКРОИМИДЖИНГА С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

В. Щеславский

^{1,2}, А. Плеханов ², П. Кочеткова³, А. Можеров², М. Ширманова², С. Гамаюнов³

¹Becker&Nickl GmbH

² Приволжский Исследовательский Медицинский Университет

³Нижегородский государственный университет им Н.И Лобачевского

⁴Нижегородский областной клинический онкологический диспансер

e-mail: shehes@yahoo.com

Борьба со злокачественными новообразованиями продолжает оставаться одной из приоритетных задач в медицине. Наиболее распространенным видом рака у женщин во всем мире является рак молочной железы. По статистическим данным Московского научно-исследовательского онкологического института имени П.А. Герцена на 2022 год рак молочной железы был диагностирован в России у 447 215 женщин, при этом в стране было зарегистрировано 133 192 случаев смерти от этой болезни [1]. В зоне риска оказываются все женщины мира в любом возрасте, которые достигли половой зрелости. Но надо отметить, что с возрастом уровень заболеваемости возрастает. В связи с этим разработка и внедрение новых, высокотехнологичных методов ранней диагностики является актуальной проблемой современной медицины.

Золотым стандартом диагностики считается гистологическое исследование. Следует, однако, отметить, что такое исследование помимо материальных затрат в виде дорогих расходных материалов (окраска, стекла), требует также больших временных затрат (на исследования уходят недели).

В данной работе мы представим результаты проведения оптической экспресс биопсии образцов сигнальных лимфоузлов, взятых у 47 пациентов с раком молочной железы, с использованием новой разработанной системы макроимиджинга. В докладе мы сопоставим данные по оптической биопсии с результатами гистологического исследования образцов и обсудим преимущества и ограничения нашего подхода.

1. Состояние онкологической помощи населению России в 2022 году под ред. А.Д Каприна, В.В. Старинского, А.О. Шахзадовой М.: МНИОИ им. П.А. Герцена – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России, 2022.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-15-00294).



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

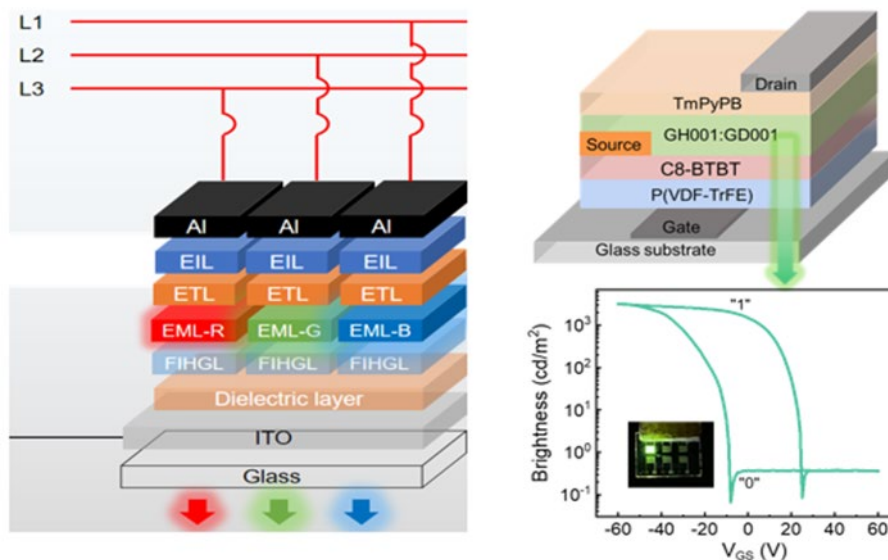


NONVOLATILE MEMORY ORGANIC LIGHT-EMITTING TRANSISTORS AND AC-DRIVEN TETRODES

Hong Meng

1 School of Advanced Materials, Peking University Shenzhen Graduate School,
Peking University, Shenzhen, 518055, China
E-mail: menghong@pku.edu.cn

As Moore's Law approaches the limit, the traditional technology of improving the integration density that relies on scaling down the device dimension is facing a huge challenge. Thus, developing a multifunctional and highly integrated device is a promising route for improving the integration density of pixel circuits. Here, a novel nonvolatile memory ferroelectric organic light-emitting transistor (Fe-OLET) device which integrates the switching capability, light-emitting capability and nonvolatile memory function into a single device is reported. The integration of nonvolatile memory, switching and light-emitting capabilities within the Fe-OLET provides a promising internal-storage-driving paradigm, thus creating a new pathway for deploying storage capacitor-free circuitry to simplify the pixel circuit design towards the on-chip advanced display applications. The second part of my talk details the invention of three-phase alternating current driven organic light-emitting tetrode which integrates the light-emitting function of color-tunable light-emitting devices and the switching of three triodes. Such simple and easy-to-integrate light-emitting system has great potential application in the next-generation man-machine interface.



UV-A FLEXIBLE III-N MIROWIRE-BASED LIGHT-EMITTING DIODES

Vladimir Neplokh^{2,3}, *Ivan S. Mukhin*^{2,3}, *Nuno Amador-Mendez*^{1,*},
Fedor M. Kochetkov^{2,3}, *Roberto Hernandez*¹, *Vincent Grenier*⁴, *Sylvain Finot*⁵, *Lucie Valera*⁴,
*Jules Duraz*¹, *Nikita Frolov*², *Elizaveta K. Parshina*⁶, *Konstantin V. Deriabin*⁶, *Regina M. Islamova*⁶, *Etienne Herth*¹,
*Sophie Bouchoule*¹, *François Julien*¹, *Malini Abraham*^{7,8}, *Subrata Das*^{7,8}, *Gwénolé Jacopin*⁵, *Dmitry V. Krasnikov*⁹,
*Albert G. Nasibulin*¹⁰, *Christophe Durand*⁴, *Maria Tchernycheva*¹

¹ Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), Univ. Paris-Sud, Univ. Paris-Saclay, UMR 9001 CNRS, 10 Boulevard Thomas, Gobert, 91120 Palaiseau, France

² Alferov University, Khlopina, 8/3, 194021 St. Petersburg, Russia

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya, 29, 195251 St. Petersburg, Russia

⁴ Univ. Grenoble Alpes, CEA, Grenoble INP, IRIG, PHELIQS, NPSC, 38000 Grenoble, France;

⁵ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

⁶ St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., 199034 St. Petersburg, Russia

⁷ Materials Science and Technology Division, CSIR-National Institute for Interdisciplinary Science and Technology, Thiruvananthapuram, Kerala-695019, India

⁸ Academy of Scientific and Innovative Research (AcSIR), Ghaziabad-201002, India

⁹ Independent researcher

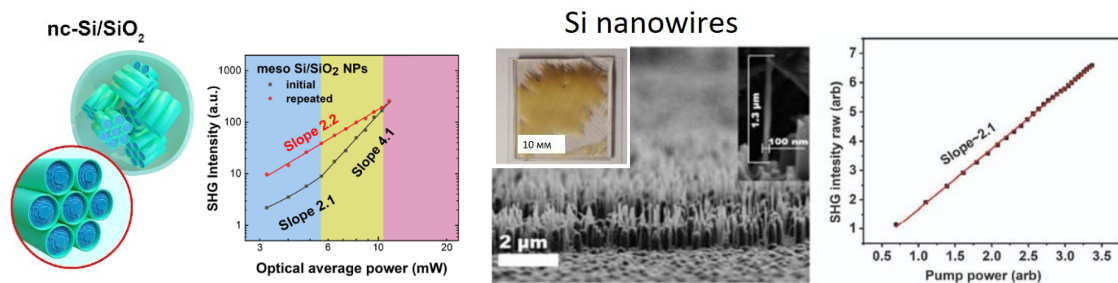
¹⁰ Kemerovo State University, Krasnaya Str. 6, Kemerovo, 650000, Russia

*imukhin@yandex.ru

Nanostructured ultraviolet (UV) light sources are promising for applications in wearable optoelectronic or medical treatment devices [1-3]. Mercury lamps previously used for many of these purposes need to be replaced by alternative environmentally friendly sources such as nitride-based light emitting diodes (LEDs). In this work, the first flexible UV-A light emitting diode based on AlGaIn/GaN core-shell microwires is demonstrated.

The developed device contains of a composite microwire/polydimethylsiloxane (PDMS) membrane with flexible transparent electrodes. The electrode transparency in the UV range is optimized: it's shown that single-walled carbon nanotube electrodes are preferable compared to Ag nanowires (AgNWs)-based ones and provide a stable electrical contact to the membrane with a high transparency (70% at 350 nm).

The flexible UV-A membrane demonstrating electroluminescence around 345 nm is further applied to optically pump Zn-Ir-BipyPDMS luminophores. Comparing the luminophore and the pumping LED spectra, the luminophore effectively absorbs the LED UV radiation and re-emits it in the yellow and orange spectral range (a visible amber emission from 520 to 650 nm). It is worth noting that the Zn-Ir-BipyPDMS polymer possesses self-healing properties under heating. The obtained results pave the way for flexible inorganic light-emitting diodes to be employed in sensing, detection of fluorescent labels or light therapy.



The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FSRM 2023-0007)

[1] Kneissl, M.; Kolbe, T.; Chua, C.; Kueller, V.; Lobo, N.; Stellmach, J.; Knauer, A.; Rodriguez, H.; Einfeldt, S.; Yang, Z.; Johnson, N. M.; Weyers, M. Advances in Group III-Nitride-Based Deep UV Light-Emitting Diode Technology. *Semicond. Sci. Technol.* 2011, 26 (1), 014036.

[2] Amano, H.; Collazo, R.; Santi, C. De; Einfeldt, S.; Funato, M.; Glaab, J.; Hagedorn, S.; Hirano, A.; Hirayama, H.; Ishii, R.; Kashima, Y.; Kawakami, Y.; Kirste, R.; Kneissl, M.; Martin, R.; Mehnke, F.; Meneghini, M.; Ougazzaden, A.; Parbrook, P. J.; Rajan, S.; Reddy, P.; Römer, F.; Ruschel, J.; Sarkar, B.; Scholz, F.; Schowalter, L. J.; Shields, P.; Sitar, Z.; Sulmoni, L.; Wang, T.; Wernicke, T.; Weyers, M.; Witzigmann, B.; Wu, Y.-R.; Wunderer, T.; Zhang, Y. The 2020 UV Emitter Roadmap. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2020, 53 (50), 503001.

[3] Mondal, R. K.; Adhikari, S.; Chatterjee, V.; Pal, S. Recent Advances and Challenges in AlGaIn-Based Ultra-Violet Light Emitting Diode Technologies. *Mater. Res. Bull.* 2021, 140, 111258.

COMPUTATIONAL STRATEGY TO IMPROVE THE STABILITY OF LUMINESCENT MATERIALS: MECHANISMS AND HIGH THROUGHPUT SCREENING

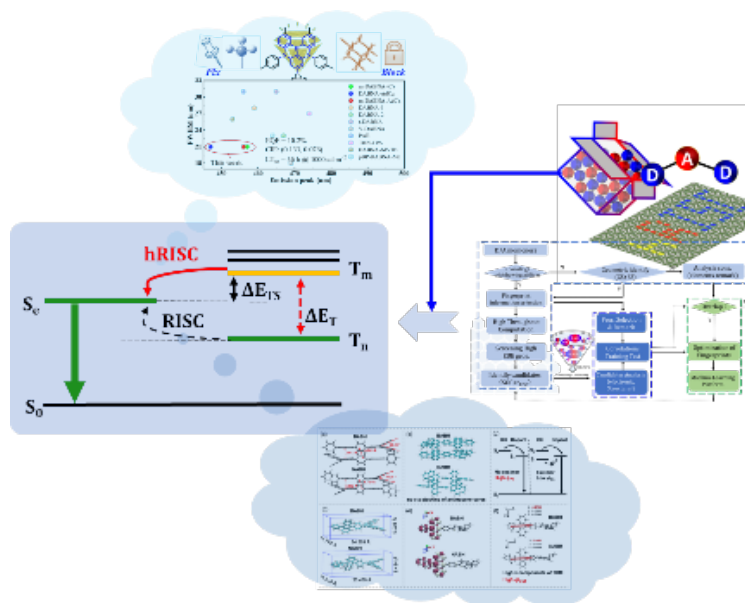
Yanan Zhu^{1,2}

¹Faculty of Materials Science, Shenzhen MSU-BIT University, Shenzhen, 518172, China

²School of Advanced Materials, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen, 518055 China

E-mail: zhuyn@smbu.edu.cn

Nowadays, mixing of the red, green and blue emission in devices is the general strategy to achieve full-color display of OLEDs. However, blue-OLED is the key shortage compared with red and green materials and the development of blue materials is far behind. In addition, the efficiency of blue light materials such as the 3rd generation of thermally activated delayed fluorescence (TADF) has been greatly improved, but the luminescent life of blue-OLEDs is still short. Especially there is serious efficiency roll-off at high brightness and large current, then the stability problem of blue-OLEDs has not been solved yet. In this paper, we take the methods of machine learning and quantum chemical calculation based on the molecular structure and the intrinsic excitation properties of materials, systematically studied the molecular structure and luminescence characteristics of blue OLED materials with high fluorescence efficiency, and then revealed the thermodynamic and kinetic regulation mechanism of the stability for excited states. It gains insights for scaled molecular design of OLED materials, accelerate the development and application of high-performance blue OLED materials through high-throughput screening and machine learning models.



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СМЕШАННОЛАНТАНОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С КУКУРБИТУРИЛОМ

И.В. Андриенко, Е.А. Коваленко

Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН
e-mail: andrienko@niic.nsc.ru

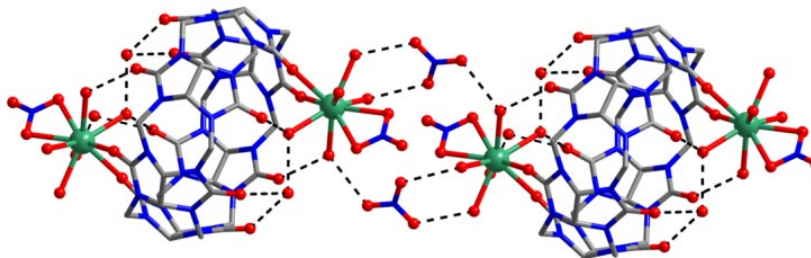
Комплексы лантаноидов имеют интересные и разнообразные спектральные и магнитные свойства. Различные редкоземельные соединения находят разнообразное применение, например, в качестве люминесцентных маркеров в биологии и медицине. Комплексы лантаноидов кинетически лабильны, поэтому их выделение из водных растворов в твердую фазу представляет собой достаточно сложную задачу. Эти трудности можно преодолеть, используя макроциклические кавитанды. Одним из перспективных макроциклических кавитандов является кукурбит[6]урил.

Моноядерные смешаннолантаноидные комплексы с СВ[6] получены в виде супрамолекулярных аддуктов с общей формулой: $[\{Ln^1Ln^2(H_2O)_5(NO_3)\}_2CB[6]](NO_3)_4 \cdot HNO_3 \cdot nH_2O$ для лантаноидов $Ln^1=Eu$, $Ln^2 = Pr(1)$, $Nd(2)$, $Sm(3)$, $Gd(4)$, $Tb(5)$, $Dy(6)$, $Ho(7)$, $Er(8)$, $Yb(9)$.

По данным РСА, в структурах 1-9 образуются «супрамолекулярные направленные цепочки», построенные за счет водородных связей из катионных комплексов $[\{Ln(H_2O)_5(NO_3)\}_2CB[6]]^{4+}$, вдоль одной из кристаллографических осей (Рис. 1).

Соединения охарактеризованы методами рентгенофазового, термогравиметрического и элементного анализов, ИК-спектроскопией. Также были исследованы магнитные свойства соединения Gd-Eu.

Исследованы люминесцентные свойства соединений 1-9. Соединение Dy-Eu можно рассматривать как потенциального кандидата для WLED ближнего УФ. Чистота цвета соединения очень близка к нулю и хорошо соответствует требованиям для генерации белого света, а также предполагает их полезность и пригодность для применений WLED. Впервые холодно-белое светодиодное устройство было изготовлено путем объединения супрамолекулярного координационного полимера Dy-Eu и УФ-светодиодного чипа (365 нм) при напряжении 3,0 В, а CIE, CCT и CP составляют (0,301, 0,325), 7228 К. и 7% соответственно.



Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ (проект № 24-23-00246)

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ФОРМЫ ГИДРОФОБНЫХ BODIPY ФТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ, ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ В МИЦЕЛЛЫ ПЛЮРОНИКА F127 И ПОЛИКАТИОННЫЕ ПАЛЛАДИЙ(II) ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ

Л. Антина, В. Калинин, С. Догадаева, А. Калягин, Е. Антина, М. Березин

Институт химии растворов Российской академии наук
e-mail: lyubov.antina@mail.ru

Широкие возможности функционализации молекул борфторидных комплексов дипиррометенов (BODIPY) позволяют получать фотосенсибилизаторы (ФС) с оптимальным сочетанием хромофорных, флуоресцентных и генерационных характеристик, необходимом для потенциальных тераностиков, применяемых для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии (ФДТ). Но большинство ФС класса BODIPY гидрофобны, в следствие чего склонны к интенсивной агрегации в водно-органических средах, зачастую сильно искажающей их спектральные характеристики. Получение водорастворимых форм и средств доставки гидрофобных BODIPY люминофоров в первую очередь направлено на сохранение их практически значимые свойства в условиях физиологической среды.

Целью исследования являлся подбор методики солюбилизации BODIPY ФС различного типа в мицеллы амфифильного блок-сополимера плюроник F127 или в металлоорганические каркасы (МОК) Pd^{II}₆L₄. В качестве объектов исследования выбраны бромированные моноядерные BODIPY и негалогенированные биядерные bis(BODIPY) различного строения (рис.1), для которых характерны как интенсивная флуоресценция, так и генерация синглетного кислорода в растворах органических растворителей.

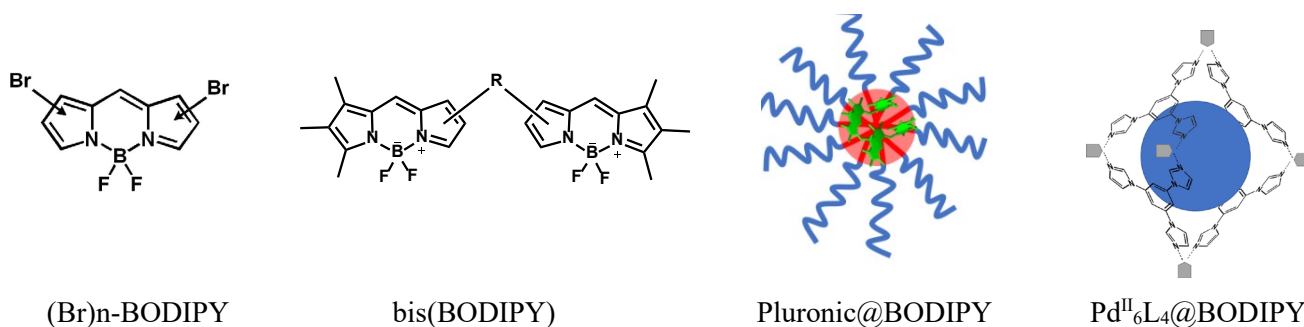


Рис.1 исследуемые BODIPY ФС и их супрамолекулярные системы

Установлено, что инкапсулирование красителей в гидрофобные полости как мицелл плюроников, так и МОК на основе Pd^{II}₆L₄ каркасов позволяет получать водорастворимые формы BODIPY ФС. Проведен анализ влияния особенностей методик получения Pluronic@BODIPY и PdII₆L₄@BODIPY, природы солюбилизатора и BODIPY ФС на эффективность солюбилизации, строение, фотофизические и фотохимические характеристики полученных супрамолекулярных структур. Обоснована перспектива исследования полученных водорастворимых транспортных систем Pluronic@BODIPY, PdII₆L₄@BODIPY BODIPY ФС в качестве флуоресцентных тераностиков.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-23-00206, <https://rscf.ru/project/23-23-00206/>).

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ PbS ПАССИВИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С.В. Асланов, Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов

Воронежский государственный университет
e-mail: windmaster7@yandex.ru

Квантовые точки сульфида свинца (КТ PbS) являются распространенным сенситизатором для фотокаталитически активных систем на основе широкозонных полупроводников, таких как диоксид титана [1]. Известно также, что PbS обладает собственной фотокаталитической активностью [2]. Однако закономерности генерации отдельных активных форм кислорода (АФК) в присутствии фотовозбужденных КТ PbS изучены не в полной мере. В данной работе при помощи селективных люминесцентных и абсорбционных сенсоров АФК выполнены исследования процессов генерации синглетного кислорода в присутствии КТ PbS, пассивированных молекулами тиогликолевой и 2-меркаптопропионовой кислот.

Обнаружено, что гидрофильные коллоидные КТ PbS средним размером 2.7 нм способны продуцировать синглетный кислород ($^1\text{O}_2$), супероксид (O_2^-), и перекись водорода (H_2O_2). Разработаны приемы управления селективностью и эффективностью фотокаталитической генерации синглетного кислорода в присутствии КТ PbS. При наращивании на интерфейсах КТ PbS монослойной оболочки SiO_2 наблюдали полную остановку процессов фотокаталитической генерации супероксида O_2^- и перекиси водорода H_2O_2 , при незначительном снижении уровня генерации синглетного кислорода $^1\text{O}_2$. Сделан вывод о том, что генерация синглетного кислорода происходит благодаря обменно-резонансному переносу энергии от КТ к адсорбированным молекулам кислорода. Внесение акцептора дырок (метанола или молочной кислоты) на интерфейсы КТ PbS приводило к ускорению генерации O_2^- и H_2O_2 . Обнаружено, что эффективность сенситизации АФК зависит от типа пассиватора КТ и обратно пропорциональна квантовому выходу люминесценции. На основании полученных данных предложена схема соответствующих фотопроцессов в КТ PbS

[1] *J. Materiometrics*, 2020, **6(1)**, 62-69

[2] *Nanoscale*, 2019,**11**, 1978-1987

ПЕРЕОТКРЫВАЯ АЦИЛПИРАЗОЛОНАТЫ ЛАНТАНИДОВ: ДИЗАЙН, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Ю.А. Белоусов^{1,2,3}, Д.И. Шикин^{1,2}, В.Е. Гончаренко^{2,3}, Т.А. Поликовский²,
М.Т. Метлин², И.В. Тайдаков²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет Химии, г. Москва
e-mail: Stokes@email.ru

Ацилпиразолонаты (рис.1) – гетероциклические аналоги β-дикетонатов, заняли особое положение в координационной химии лантанидов. Эти лиганды предложены для экстракционного разделения РЗЭ, а также в создании эмиссионных материалов, в первую очередь на основе комплексов тербия и диспрозия. Последнее достигается благодаря высокому, по сравнению с распространёнными доступными дикетонатами, значению энергии триплетного уровня лиганда (обычно >22 000 см⁻¹). Наиболее изучены лиганды с заместителями R₁=Ph, R₂=Me, что частично связано с синтетической доступностью исходных соединений. В ряде работ исследовалось влияние варьирования заместителя в положении R₃ на энергию триплетного уровня и показано, что лиганды с ароматическим заместителем (фенил, нафтил, тиенил) способны сенсibilизировать эмиссию ионов самария и европия, а с насыщенными алкильными – ионов тербия и диспрозия [1,2].

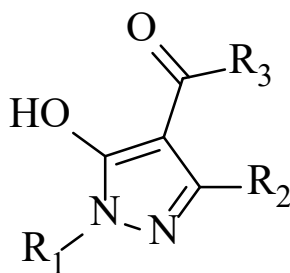


Рис. 1. Структура ацилпиразолоновых лигандов HQ^{R1,R2,R3}

В настоящей работе исследовалось влияние заместителей в положениях R₁ (Ph, C₆F₅, 1-нафтил, *трет*-бутил), R₂ (CH₃, Ph, CF₃) и R₃ (Ph, C₆F₅, циклопентил, циклогексил) на структуру комплексов, энергию триплетного уровня лигандов и люминесцентные свойства комплексов лантанидов вида [LnQ₃(solv)₁₋₂], M[LnQ₄]. Показано, что «общие соображения» о том, что увеличение сопряжения приводит к понижению энергии триплетного уровня часто оказываются неуместными, а влияние заместителей носит небанальный характер. Кроме того, в работе показана ключевая роль LMCT-тушения в низкой эффективности эмиссии некоторых ацилпиразолонов европия и предложены способы борьбы с этим явлением [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках проекта № 23-23-00393.

[1] Shi M. et al. Tuning the Triplet Energy Levels of Pyrazolone Ligands to Match the ⁵D₀ Level of Europium(III) // *Inorg Chem.* 2005. V. **44**, pp 8929–8936.

[2] Belousov Y.A. et al. Towards bright dysprosium emitters: Single and combined effects of environmental symmetry, deuteration, and gadolinium dilution // *Dyes and Pigments* 2022. V. **199**, 110078

[3] Belousov Y.A. et al. Self-Assembly of a Two-Dimensional Coordination Polymer Based on Silver and Lanthanide Tetrakis-Acylpyrazolonates: An Efficient New Strategy for Suppressing Ligand-to-Metal Charge Transfer Quenching of Europium Luminescence. *Polymers*, **2023**, 867

НОВЫЕ ФЛУОРОФОРЫ НА ОСНОВЕ 2-АРИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ: СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Н.П. Бельская, Н.Е. Сафронов, А.К. Елтышев, А.С. Минин, В.А. Шевырин

Уральский Федеральный университет
e-mail: n.p.belskaya@urfu.ru

Молекулы, содержащие триазольный цикл, являются важными предшественниками противораковых агентов, биологически активных соединений, антибактериальных веществ, катализаторов и флуоресцентных материалов [1,2]. Учитывая стабильность триазольного кольца в условиях гидролиза, в присутствии окислителей и восстановителей, а также ферментативной деградации, они являются перспективными кандидатами для применения в биологических системах. Два основных изомера этого типа гетероциклов, а именно 1*H*- и 2*H*-1,2,3-триазолы, различаются по своим биологическим, физико-химическим и фотофизическим свойствам. 1*H*-изомеры демонстрируют большой дипольный момент и основность и могут образовывать разнообразные нековалентные взаимодействия и водородные связи с белками, ферментами и рецепторами, что расширяет их применение в медицинской химии [1]. 2-Замещенные 1,2,3-триазолы являются отличными флуорофорами, излучающими УФ/синий свет [3], но несмотря на наличие такого же числа атомов азота в гетероциклическом скелете и их топологии, обладают менее выраженной способностью к образованию межмолекулярных взаимодействий. Для усиления механизма восприятия анионов, катионов и биомолекул мы синтезировали несколько серий 2-арил-1,2,3-триазолов с дополнительными заместителями и функциональными группами, структурными фрагментами и конденсированными циклами. Эти структурные модификации продемонстрировали вариабельность фотофизических свойств 1,2,3-триазолов [4]. При этом изменяется чувствительность к микроокружению (растворители, изменение pH), анализам (Hg^{2+}), которая проявляется в смещении максимумов излучения или изменении интенсивности поглощения. Эффект усиления эмиссии при агрегации открывает широкие возможности для создания новых сенсорных систем, работающих в режиме переключения люминесценции, и расширяет границы применения гидрофобных органических флуорофоров в водных средах. Полученные флуорофоры легко проникают в живые клетки и избирательно накапливаются в ЭПР, аппарате Гольджи, мембране или лизосомах. Все это позволяет говорить о хороших перспективах их использования в экологии, биологии, физике и медицинских исследованиях.

[1] K.I. Slavova, L.T. Todorov, N.P. Belskaya, M.A. Palafox, I.P. Kostova. Recent Patents *Anticancer Drug. Discov.* **2020**, 92–112.

[2] N. Belskaya, J. Subbotina, S. Lesogorova. Synthesis of 2*H*-1,2,3-triazoles. *Top. Heterocycl. Chem.* **2015**, 51–116.

[3] Safronov N. E., Fomin T. O., Minin A. S., Todorov L. Kostova I., Benassi E. Belskaya, N. P. *Dyes Pigm.* **2020**, 178, 108343.

[4] Eltyshv A. K., Chernysheva N. V., Minin A. S., Pozdina V. A., Slepukhin P. A., Benassi E., Belskaya, N. P. *Dyes Pigm.*, **2022**, 199, 109777.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С BODIPY И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕНСОРИКЕ

А.В. Бобров¹, Н.В. Молева¹, Ю.С. Марфин²

¹ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет

² ФГБОУ ВО Тихоокеанский государственный университет

e-mail: bobrovalexanderv@gmail.com

Бор-дипириновые люминофоры (**Boron-dipyrrins** или BODIPY) являются одними из наиболее часто исследуемых люминофоров в области флуоресцентных сенсоров и меток, из-за высоких фотостабильности, большого отклика и квантового выхода. Люминофоры на основе BODIPY обладают выраженным откликом на изменение природы окружения их используют как сенсоры на отдельные молекулы, среди которых, например, молекулы ацетона, этанола и бензола. Поэтому данные люминофоры могут найти применение в медицине для диагностики некоторых заболеваний, а также для мониторинга содержания паров ацетона и этанола в воздухе промышленных предприятий и лабораторных помещений. Однако возможности практического применения BODIPY в области аналитической химии и оптических устройств ограничены устойчивостью красителя к опасным факторам окружения, да и использование чистых красителей или же их растворов не всегда удобно с технологической точки зрения. Одним из способов решения данной проблемы является иммобилизация молекул сенсоров в состав матриц-носителей, которые упростят их применение и повысят их стабильность к агрессивным факторам окружения.

В данной работе описывается получение материалов с 4-мя BODIPY отличающихся природой мезо-заместителя. В качестве матриц были этилцеллюлоза, фильтровальная бумага и ПММА. Полученные материалы с BODIPY исследовались на наличие и чувствительность их сенсорных откликов.

В ходе работы получены различные гибридные материалы с иммобилизованными на них BODIPY и определено влияние паров летучих растворителей на изменение их люминесцентных свойств. Для сукцинимид-замещенного BODIPY показана возможность использования в качестве определения свежести быстропортящихся продуктов питания, таких как мясо курицы и рыбы. Доказана возможность использования гибридных материалов с BODIPY люминофором в качестве сенсора на наличие паров ацетона и бензола.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-73-10167).

МЕТОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ КВАНТОВОЙ ФОТОНИКИ И СЕНСОРИКИ

К. Болдырев

Институт спектроскопии Российской академии наук
e-mail: kn.boldyrev@gmail.com

Люминесцентные методы исследования представляют большой интерес, поскольку обладают такими важными преимуществами, как высокая чувствительность, бесконтактность, возможность использования *in situ* и селективность, что делает их незаменимыми помощниками в изучении свойств материалов. До сих пор широкополосные люминесцентные методы высокого разрешения не применялись в твердотельных исследованиях. Данная работа восполняет этот пробел. Создана установка на основе Фурье-спектрометра для регистрации широкополосных спектров люминесценции высокого разрешения. Спроектирован высоковакуумный люминесцентный модуль большой светосилы. Разработан модуль регистрации люминесценции с возможностью установки большого набора различных высокочувствительных детекторов. Для возбуждения люминесценции можно использовать широкий спектр диодных лазеров, титан-сапфировый перестраиваемый лазер или рентгеновскую трубку. Все это позволяет регистрировать спектры излучения в диапазоне 50–50000 см⁻¹ при температурах от 4 до 350 К со спектральным разрешением лучше 0,001 см⁻¹.

Наиболее интересные результаты были получены для монокристаллов LiYF₄:Ho [1-4]. В спектрах их люминесценции впервые обнаружены сверхтонкая и изотопическая структуры [1-4], антипересечения сверхтонких уровней во внешнем магнитном поле [1,2] и связанные с ними дополнительные структуры [2], деформационные расщепления [1,2], особенности в синглет-синглетных переходах [3]. Среди других результатов, полученных с помощью данной установки, следует отметить гигантское деформационное расщепление линий в спектрах псевдокубических кристаллов перовскита LaAlO₃ [5,6], изотопических сдвигов в алмазах с центрами окраски SiV и GeV [7]. Были определены концентрации электроактивных примесей в алмазе [8,9], показан контроль зарядовых состояний центров окраски в алмазе [10,11] и т.д.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-72-10132П).

1. K.N. Boldyrev, B.Z. Malkin, M.N. Popova, *Light:Sci.&Appl.* **11**, P.245 (2022).
2. K.N. Boldyrev, M.N. Popova et.al, *Phys. Rev. B Rap.Com.* **99**, 041105(R) (2019).
3. K.N. Boldyrev, B.Z. Malkin, M.N. Popova, *J.Lumin* **247**, 118902 (2022).
4. K.N. Boldyrev, M.N. Popova, *J.Lumin* **252**, 119340 (2022).
5. K.N. Boldyrev, N.M. Abishev et. al, *Opt. Mat. X* **14**, 100155 (2022).
6. K.N. Boldyrev, N.M. Abishev et.al, *Phys. Rev. B* **103**, 054103 (2021).
7. V.G. Ralchenko, V.S. Sedov et.al, *ACS Photonics* **6**(1), 66–72 (2019).
8. V.D. Blank, K.N. Boldyrev et.al, *Phys. Rev. B* **102**, 115153 (2020).
9. K.N. Boldyrev, S.A. Klimin et. al, *Materials* **15**, 9048 (2022).
10. E.S. Sektarov, V.S. Sedov et. al, *Physica Status Solidi A* **220**(4), 2200283 (2022).
11. K.N. Boldyrev, E.S. Sektarov et. al, *Phil. Trans. R. Soc. A.* **382**, 20230170 (2024).

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ С ЭФФЕКТИВНЫМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЭНЕРГИИ

Борщев О.В., Сурин М.Н., Пономаренко С.А.

ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
e-mail: borshchev@ispm.ru

Представлен новый подход к созданию эффективных люминофоров. Синтезированы новые кремнийорганические наноструктурированные люминофоры (КНЛ), в которых два типа различных хромофоров соединены через атом кремния, благодаря чему разрывается сопряжение между ними и происходит их фиксация в пространстве на расстоянии 1-2 нм, необходимом для эффективного переноса энергии по механизму Ферстера [1-4]. Изучение спектрально-люминесцентных свойств синтезированных КНЛ позволило выявить влияние их химического строения и параметров молекулярной структуры на оптические, и прежде всего люминесцентные характеристики таких систем [5]. Были изучены процессы внутримолекулярного переноса энергии электронного возбуждения и влияние молекулярного строения полученных соединений на спектральные и временные характеристики, а также квантовый выход люминесценции [6,7]. В качестве модельных соединений синтезирован ряд новых олигомеров различного строения [8]. Полученные КНЛ обладают рядом преимуществ по сравнению с классическими люминофорами: большим коэффициентом экстинкции, высоким квантовым выходом люминесценции, коротким временем высвечивания, большим Стоксовым сдвигом [9].

Синтезированные КНЛ могут использоваться в высокоэффективных пластмассовых сцинтилляторах [1], сцинтилляционных волокнах с коротким временем высвечивания [10], различных устройствах в качестве сместителей спектра [11-13], в качестве люминесцентных сшивающих агентов для функциональных органосилоксановых полимеров [14].

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-13-00255).

- [1] S.A. Ponomarenko, O.V. Borshchev, at. al. Scientific Reports 2014, **4**, 6549.
- [2] Yu.N. Luponosov, O.V. Borshchev, at. al., Chem. Mater. 2009, **21**, 447.
- [3] O.V. Borshchev at. al., INEOS OPEN, 2019, **2 (4)**, 112-123
- [4] M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev at al. Russ. J. Org. Chem., 2019, **55**, pp. 25–41
- [5] O.V. Borshchev at. al., Organic Photonics and Photovoltaics, 2017, **5 (1)**, 1-8
- [6] T.Yu. Starikova, N.M. Surin, O.V. Borshchev, at. al., J. Mater. Chem. C, 2016, **4**, 4699.
- [7] S.A. Ponomarenko, O.V. Borshchev at al. J. Mater. Chem. C, 2019, **7**, 14612-14624
- [8] M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev at. al., Dyes and Pigments 2018, **155**, 284–291.
- [9] S.A. Ponomarenko, O.V. Borshchev, at. al., Proc. SPIE, 9545, 2015, 954509-1.
- [10] O. Borshchev, L. Gavardi, at. al, Journal of Instrumentation, 2017, **12**, P05013.
- [11] N. Surin, O. Borshchev, S. Ponomarenko, at. al, NIM A, 2014, **766**, 160-162.
- [12] Y. Jin, O.V. Borshchev, N.M. Surin, S.A. Ponomarenko, NIM A, 2016, **824**, 691-692.
- [13] D. Akimov, O. Borshchev, at. al, Journal of Instrumentation, 2017, **12**, P05014.
- [14] M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev, N.M. Surin, at. al., Silicon, 2015, **7**, 191-200.

МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) ПРОЯВЛЯЮЩИЕ МЕХАНОХРОМИЗМ И TADF-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ

Е. Брага, А. Гусев, Е. Замниус

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского
e-mail: braga.yelena@ya.ru

Синтезированы и исследованы моноядерные комплексы на основе галогенидов меди(I) с 3-фенил-5-(пиридин-4-ил)-1,2,4-триазолом состава $(CuXPPh_3)_2L \cdot 0.25CH_3CN$, где $X=Cl, Br, I$, демонстрирующие люминесценцию в видимой области с высоким квантовым выходом при 298 и 77 К. Установлено, что высокая эффективность люминесценции при комнатной температуре обусловлена TADF-эффектом. Кристаллические структуры и природа эмиссии комплексов установлены с помощью рентгеноструктурного анализа (Рис.1), фотофизических исследований (Рис.2) и теоретических расчетов. Кроме того, для этой серии комплексов при переходе из кристаллического состояния в аморфное наблюдается обратимый механохромизм. На основе данных комплексов изготовлена серия легированных высокоэффективных OLED с зеленым излучением (Рис.3). Характеристики разработанных OLED свидетельствуют о том, что комплексы 1-3 являются перспективными материалами для создания органических электролюминесцентных устройств.

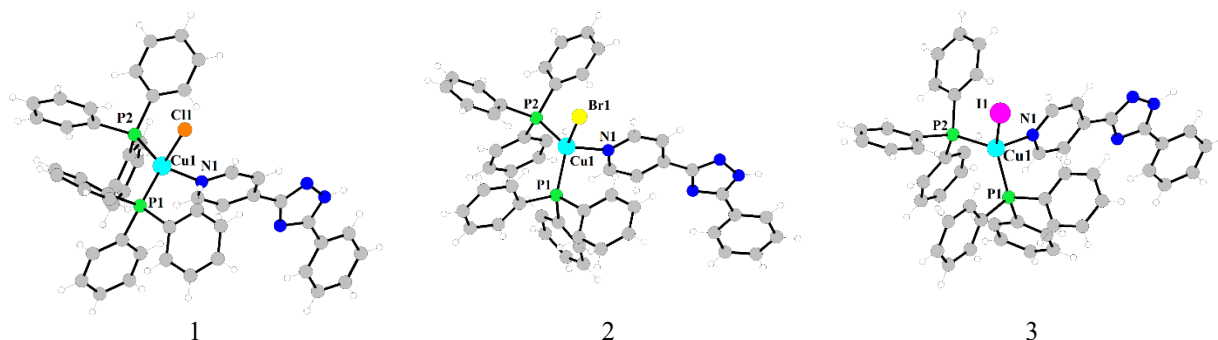


Рис. 1. Структура комплексов 1, 2, 3

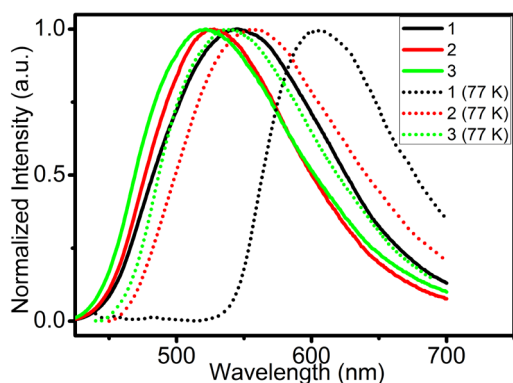


Рис. 2. Спектры люминесценции КС 1, 2, 3 при 298 и 77 К

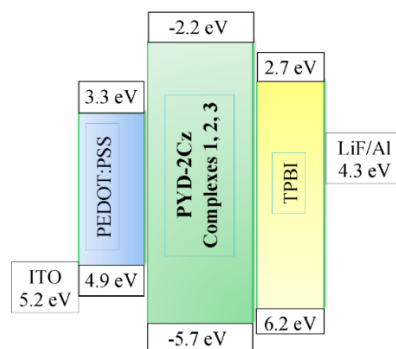


Рис. 3. Структура OLED на основе КС 1, 2, 3

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-00043)

ЛАНТАНИДНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ

М.С. Валова¹, Ю.С. Кудякова¹, Ю.О. Эдилова¹, В.И. Салоутин¹, Д.Н. Бажин^{1,2}

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

²Уральский федеральный университет им. Первого Президента РФ Б.Н. Ельцина

e-mail: valova.ios.uran@mail.ru

В докладе будут представлены данные по исследованию люминесцентных свойств лантанидных биметаллических комплексов на основе функционализированных дикетонов и их производных.

Среди самых изучаемых полидентатных лигандов для лантанидов являются дикетонаты. Комплексы на их основе привлекают внимание благодаря отличным оптическим свойствам, механолюминесценцией и магнитными свойствами и уже нашли свое место в практическом применении [1]. Однако на

люминесцентные свойства лиганда в значительной степени влияют заместители и окружение, которое может состоять из дополнительного катиона и молекул растворителя. В результате, мы получаем «конструктор», позволяющий из одних блоков составлять различные молекулярные архитектуры, где вокруг иона редкоземельного элемента собирается система из лиганда с фторированными заместителями, солиганда (молекулами растворителя) и координированными атомами двух видов металла [2-4].

Наличие иона щелочного металла позволяет существенно менять геометрию координационного окружения. Фторалкильные цепочки и разветвлённые объёмные заместители лиганда выполняют экранирующую роль повышая как время жизни, так и квантовый выход люминесценции [2]. Молекулы растворителя, координированные ионами лантанидов, чаще всего приводят к тушению люминесценции.

Гетерометаллические комплексы охарактеризованы с помощью данных РСА, что позволило установить закономерности в изменениях кристаллической упаковки, геометрии координационного окружения вокруг иона лантанида. Корреляции структура-свойства позволяют определить возможности для дальнейшей оптимизации лигандного окружения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 24-23-00355, <https://rscf.ru/en/project/24-23-00355/>). Исследование проводили с использованием оборудования центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» ИОС УрО РАН

[1] I.F. Costa, L. Blois, T.B. Paolini et al. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, **502**, 215590.

[2] K.A. Smirnova, Y.O. Edilova, M.A. Kiskin et. al. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, **24**, 9778.

[3] Yu.S. Kudyakova, P.A. Slepukhin, M.S. Valova et al. *J. Mol. Struct.*, 2021, **1226**, 129331.

[4] Yu.S. Kudyakova, P.A. Slepukhin, M.S. Valova et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, 523-531.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ: ПРИМЕНЕНИЯ И СПОСОБЫ УСИЛЕНИЯ

Т.А. Вартамян¹, Н.А. Вирц^{1,2}, Д.Р. Дададжанов¹, А.В. Палехова¹

¹Университет ИТМО

²Новосибирский государственный университет

e-mail: tavartanyan@itmo.ru

Хемилюминесценция – особый вид люминесценции, возникающей в результате химической реакции. Продукт реакции оказывается в возбужденном состоянии, одним из каналов дезактивации которого служит излучение света. Многочисленные применения хемилюминесценции связаны с зависимостью ее интенсивности от концентрации различных веществ, выступающих в роли катализаторов химической реакции. Классическим примером применения хемилюминесценции является окисление люминола перекисью водорода, которое ускоряется в присутствии ионов железа. Это позволяет обнаруживать следы крови по свечению, которое можно заметить невооруженным глазом.

В отсутствие катализаторов свечение можно использовать для обнаружения и определения концентрации активных форм кислорода, что находит применение в медицине, так как оксидативный стресс организма служит причиной или сопровождает ряд распространенных заболеваний. Серьезным препятствием для использования хемилюминесценции люминола в этих целях является относительная слабость свечения в нейтральных средах.

Для увеличения интенсивности хемилюминесценции люминола мы использовали металлические наночастицы, обладающие локализованным поверхностным плазмонным резонансом. Благодаря взаимодействию возбужденной молекулы с металлической наночастицей скорость радиационного перехода увеличивается, что предотвращает уменьшение выхода хемилюминесценции из-за безызлучательных переходов. Эксперименты с коллоидными растворами серебряных и золотых наночастиц [1] показали возможность увеличения интенсивности хемилюминесценции люминола в слабощелочной окислительной среде в десятки раз при концентрациях металлических наночастиц 10^{10} мл⁻¹, что позволяет соответствующим образом снизить предел обнаружения по концентрации окислителя.

Показано, что для увеличения интенсивности хемилюминесценции можно использовать также регулярные ансамбли металлических наночастиц на диэлектрических подложках. В результате численных расчетов установлена возможность настройки плазмонных колебаний в резонанс с хемилюминесцентным переходом для ансамблей алюминиевых нанопилоидов высотой 20 нм, расположенных в виде квадратной решетки на кварцевой подложке. Разработана микрофлюидная система для доставки реакционной смеси к области взаимодействия хемилюминофора и аналита с плазмонными наноструктурами.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-72-00045).

[1] Н.А. Вирц, Д.Р. Дададжанов, А.С. Яблоков, Д.В. Шершнёв, Т.А. Вартамян, *Оптика и спектроскопия*, **131**, 1606 (2023).

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СЦИНТИЛЛЯТОРАХ: ОТ МАКРОМАСШТАБА ДО КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ

А.Н. Васильев¹, И.А. Каменских², М.В. Коржик^{3,4}, В.М. Ретивов⁴

¹ НИИЯФ им. Д.В.Скобелева МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

² Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

³ НИИ ядерных проблем Белорусского госуниверситета, Минск

⁴ Курчатовский комплекс химических исследований НИЦ «Курчатовский институт», Москва
e-mail: anv@sinp.msu.ru

История применения и исследований сцинтилляционных материалов насчитывает уже более 120 лет. Тем не менее, новые актуальные области применения сцинтилляционных детекторов требуют новых материалов со специфическими функциональными свойствами. В качестве примеров можно назвать радиационно-стойкие сверхбыстрые сцинтилляторы для будущих поколений коллайдеров с высокой светимостью, сцинтилляторы с временным разрешением совпадений до 10 пикосекунд для время-пролетных позитрон-эмиссионных томографов, сцинтилляторы для регистрации нейтронов, материалы для изотопных источников тока с непрямым преобразованием, сцинтилляторы с высоким энергетическим разрешением и т.д. Разработки таких материалов требуют проведения как фундаментальных исследований физических процессов при взаимодействии ионизирующего излучения с веществом, так и разработки технологии получения новых материалов с целевыми функциональными характеристиками.

В докладе рассматриваются все стадии развития сцинтилляционного процесса от формирования трека вторичных электронных возбуждений, их термализации, передачи энергии центрам свечения и т.д. Отличие процессов возбуждения люминесценции ионизирующим излучением от фотовозбуждения состоит, в частности, в том, что трек электронных возбуждений имеет сложную структуру, а концентрация возбуждений в треке меняется в широких пределах: 10^{13} - 10^{22} см⁻³. Это определяет как эффективность передачи энергии от матрицы к центрам свечения, так и кинетические свойства сцинтилляционного отклика. Рассмотрены преимущества материалов в виде многокатионных неорганических соединений с композиционным разупорядочением, керамических материалов, гибридных органо-неорганических перовскитов, гетероструктур и метаматериалов. Анализируются возможности получения материалов с кинетикой в субнаносекундной области на основе композитов, включающих нанобъекты в виде сферических квантовых ям и наноплателетов. Обсуждаются последние результаты разработки пленочных материалов на основе алмаза с включенными наночастицами для работы в условиях высоких радиационных нагрузок на источниках синхротронного излучения новых поколений и рентгеновских лазеров на свободных электронах.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Минобрнауки РФ (№075-15-2021-1353 от 12 октября 2021 г.) и гранта РНФ (проект № 21-12-00219).

СТОКСОВАЯ И АНТИСТОКСОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА АПАТИТ СИЛИКАТА ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЗЭ

А. Васин, М. Зуев, И. Попов, Е. Заболоцкая, И. Бакланова

Институт Химии Твёрдого Тела УрО РАН
e-mail: andrey-htt@yandex.ru

Серия твёрдых растворов со структурой типа апатит силиката и общей формулой $\text{Ca}_2\text{La}_{8-x}\text{Eu}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0, 0.08, 0.24, 0.4, 0.56, 0.8, 1.2, 1.6, 8$) (1) была синтезирована через промежуточное получение растворов нитратов Ca, La, Eu с внесением SiO_2 в виде мелкодисперсного порошка. Окончательная температура отжига составила 1400°C при времени отжига 50 часов. При анализе спектров люминесценции было установлено, что оптимальная концентрация иона-активатора Eu^{3+} соответствует составу с $x=1.2$. Оптимальная концентрация, определённая из зависимости « $\lg(I/x) - \lg(1-x)$ » (где I -интегральная интенсивность люминофора с концентрацией $\text{Eu}^{3+} - x$) соответствует составу с $x=0.84$. По углу наклона прямой, построенной в координатах « $\lg(I/x) - \lg(x)$ » было определено, что концентрационной тушение кристаллофосфоров происходит по диполь-дипольному механизму. Кроме серии узких линий в области 550-750 нм, обусловленных f-f переходами ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0 \div 4$) иона Eu^{3+} для образцов (1) в области 430-570 нм регистрируется широкая полоса эмиссии, соответствующая переходу $4f^65d^1 \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ иона Eu^{2+} . Присутствие в структуре высокоспиновой формы Eu (II) в двух неэквивалентных положениях было подтверждено методом электронного парамагнитного резонанса.

Твёрдые растворы составов $\text{Ca}_2\text{La}_{6.8}\text{Eu}_{1.2}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{TO}_4)_x\text{O}_{2-\delta}$ (где T=Ge (2), W(3)), $\text{Ca}_2\text{La}_{8-x}\text{Dy}_x(\text{SiO}_4)_{5.6}(\text{WO}_4)_{0.4}\text{O}_{2.4-\delta}$ (4), $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Tm}_x\text{Yb}_y(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (5) были синтезированы по методике описанной в работах [1, 2]. Для образцов (2) и (3) зафиксирован рост интенсивности люминесценции и квантового выхода при замещении силикатных групп на $[\text{GeO}_4]^{4-}$ и $[\text{WO}_4]^{2-}$, соответственно. Для образца с $x=1.8$ из серии (2) измеренное значение квантового выхода составило 73.4 %, а для образца с $x=0.4$ из серии (3) – 58.8%. В люминофорах из серий (2) и (3) также обнаружены оптические центры, сформированные ионами Eu^{2+} , расположенные в позициях $4f$ и $6h$. Для образцов из серии (4) установлена оптимальная концентрация Dy^{3+} , соответствующая $x=0.21$. Отмечается изменение механизма концентрационного тушения при увеличении длины волны возбуждения от 349 нм (переход ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$) до 386 нм (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{17/2}$) от квадруполь-квадрупольного до диполь-квадрупольного мультиполь-мультипольного взаимодействия. На спектрах стоксовой люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 358$ нм, переход ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{D}_2$) образцов (5) регистрируется наличие интенсивного синего свечения ионов Tm^{3+} (линия с пиком 458 нм, переход ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$). На спектрах апконверсии люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм) образцов (5) в видимой области регистрируется интенсивная красная линия (660 нм, переход ${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_6$).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФ (проект № 22-19-00293).

[1] AIP Conference Proceedings, **2466**(1):060041

[2] AIP Conference Proceedings, **2466**(1):060040

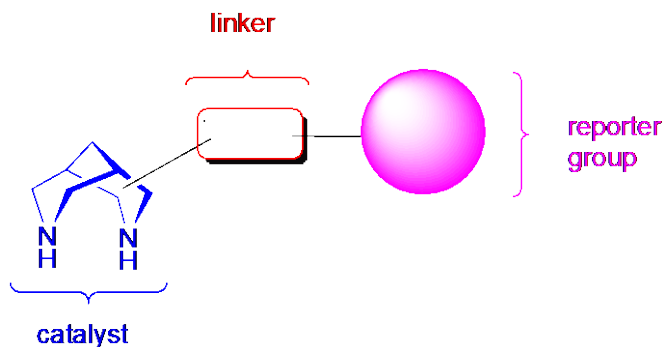
ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ С РЕПОРТЕРНЫМИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ ГРУППАМИ

С.З. Вацадзе, А.И. Далингер, Г.Д. Чистяков

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва
e-mail: zurabych@gmail.com

Научной проблемой, на решение которой направлены наши усилия, является создание новых катализаторов на основе конъюгатов биспидина, как каталитически активного фрагмента, и дополнительного «репортерного» фрагмента, который может реагировать на происходящие в ближайшем окружении каталитического центра изменения. Эти изменения можно отслеживать с помощью регистрации изменений в отклике системы. Для этих целей предполагается использовать (а) хелатирующие фрагменты для координации к атомам лантанидов, которые при этом будут обладать температурно-зависимой люминесценцией для бесконтактного измерения температуры в реакционной среде; (б) люминесцирующие органические фрагменты типа триариламинов, чья люминесценция также может существенно зависеть от окружения. В качестве основного каталитически активного фрагмента выбраны биспидины (3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны).

Второй по важности проблемой, которую призвано решать данное исследование, является собственно применение полученных новых катализаторов к вопросам установления механизмов реакций на молекулярном и наноразмерном уровне.



В докладе обсуждаются впервые полученные катализаторы на основе конъюгатов биспидиновых лигандов с люминесцентными гомо- и гетерометаллическими карбоксилатными комплексами тербия и европия и с трифениламиноном, обладающие одновременно функцией «слежения за процессом» и каталитической активностью. Особое внимание уделено проблемам синтеза и установления структуры новых соединений.

Для полученных соединений детально изучены фотофизические свойства и показана возможность их использования в качестве катализаторов реакции нитро-Михаэля.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-73-00122).

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СМЕСЕЙ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ Ag_2S И PbS

Е.А. Возгорькова, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников

Воронежский государственный университет
e-mail: kosya-kate@yandex.ru

Создание на основе полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) ассоциатов, в которых реализуется фотоперенос заряда и/или безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения представляет практический интерес для создания элементной базы устройств фотоники, в том числе систем фотодетектирования, фотокатализа, элементной базы систем квантовых коммуникаций и компьютеров. Особый интерес представляют ассоциаты из КТ разного химического состава. Закономерности формирования таких ассоциатов и люминесцентных свойств остаются практически не исследованными.

В данной работе рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства ассоциатов КТ Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой ($\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$) ($\lambda_{\text{max}}=900$ нм, квантовый выход фотолюминесценции (ФЛ) $\text{QY}=0.03\%$, $\langle\tau\rangle=3,5$ нс при $\lambda_{\text{регистр}}=900$ нм) и КТ PbS , пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой ($\text{PbS}_{2\text{MPA}}$) ($\lambda_{\text{max}}=1100$ нм, $\text{QY}=0.2\%$, $\langle\tau\rangle=620$ нс при $\lambda_{\text{регистр}}=1100$ нм). Ассоциаты получены смешиванием коллоидных растворов исходных компонентов. Обнаружены спектральные проявления взаимодействия КТ $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$ и $\text{PbS}_{2\text{MPA}}$. При формировании ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}/\text{PbS}_{2\text{MPA}}$ наблюдали увеличение QY ФЛ в полосе с максимумом при 890 нм до 0,4% и тушение полос, относимых к КТ $\text{PbS}_{2\text{MPA}}$. Наиболее ярко этот эффект проявляется при соотношении концентраций $[\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}]:[\text{PbS}_{2\text{MPA}}]$, равном [1:1]. Также установлено изменение среднего времени жизни ФЛ при $\lambda_{\text{регистр}}=900$ нм: для соотношения компонент [1:1] $\langle\tau\rangle$ составило 74 нс, для [10:1] – 17 нс.

По диаграммам Штерна-Фольмера, построенным по тушению ФЛ и сокращению времени жизни ФЛ КТ $\text{PbS}_{2\text{MPA}}$ в полосе при 1100 нм в зависимости от концентрации КТ $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$ в коллоидном растворе были найдены значения констант Штерна-Фольмера ($k_{\text{SV}}=2,1 \cdot 10^{11}$ (М·с)⁻¹) и динамического тушения ФЛ ($k_{\text{dyn}}=6,4 \cdot 10^{11}$ (М·с)⁻¹). Столь высокое значение константы k_{SV} свидетельствует в пользу образования ассоциатов. Отличие k_{dyn} и k_{SV} ($k_{\text{dyn}} > k_{\text{SV}}$), указывает на формирование при ассоциации новых каналов безызлучательной рекомбинации.

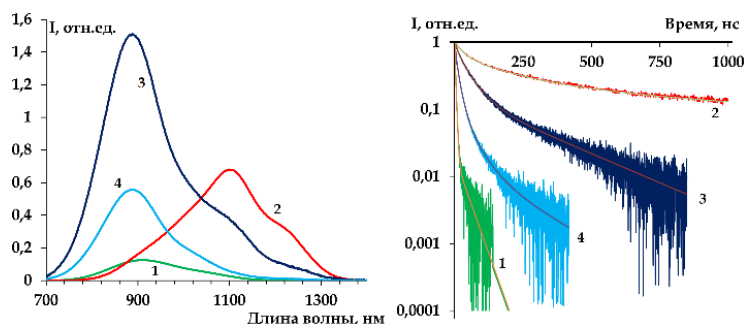


Рис. 1. Спектры ФЛ, кинетика ФЛ (на длине волны 900 нм) $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$ - (1) и $\text{PbS}_{2\text{MPA}}$ - (2), и их ассоциатов, полученных в соотношении [1:1] - (3) и [10:1] - (4).

Работа выполнена при поддержке грантом РНФ № 22-12-00232.

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРАЗОНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТА

Г.А. Гамов¹, Д.Н. Яруллин¹, М.Н. Завалишин¹, Е.О. Абрамова², Е.В. Грачева²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

² Санкт-Петербургский государственный университет

e-mail: ggamov@isuct.ru

Люминесцентные соединения находят широкое применение в ежедневной практике в качестве красителей, индикаторов, при создании фотовольтаических устройств и т.п. Известно несколько механизмов люминесценции, и выделяют ряд факторов, влияющих на квантовый выход люминесценции органических соединений. Настоящая работа представляет собой попытку выявить причины, определяющие способность к фотолюминесценции в ряду из шести гидразонов – производных пиридоксаль-5-фосфата (PLP) и гидразидов 2- (PLP-PH), 3- (PLP-NH), либо 4-пиридинкарбоновых (PLP-INH) кислот, а также фуран-2- (PLP-F2H), тиофен-2- (PLP-T2H) и пиазинкарбоновых (PLP-PRZ) кислот (рис. 1) Установлено, что при возбуждении светом ближнего УФ диапазона ($\lambda_{ex} = 365$ нм) люминесцируют 4 из 6 изученных соединений (PLP-PH, PLP-PRZ, PLP-F2H, PLP-T2H; см. рис. 1).

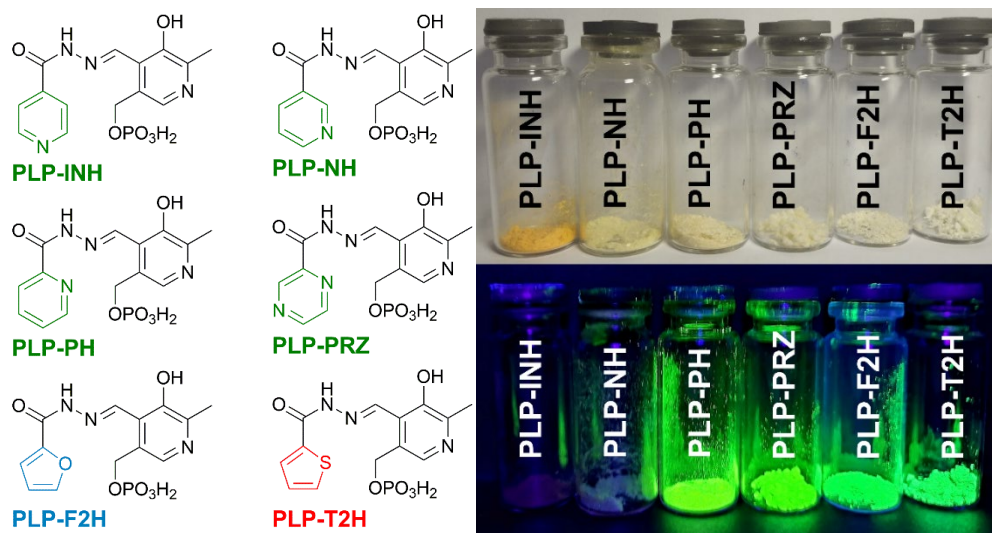


Рис. 1. Структурные формулы исследованных гидразонов, производных пиридоксаль-5-фосфата (слева); их внешний вид при видимом свете и люминесценция при освещении ртутной лампой (справа)

Зарегистрированы электронные спектры поглощения и спектры люминесценции, а также определен квантовый выход флуоресценции гидразонов при $T = 298$ К и 77 К как в кристаллической, так и в аморфной фазе. Высказано предположение, что наличие либо отсутствие флуоресценции в твердой фазе у гидразонов определяется сочетанием таких факторов как феномен ограничения внутримолекулярного движения (RIM) и особенностей молекулярной структуры.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-10009, <https://rscf.ru/project/22-73-10009/>).

АНИЗОТРОПНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ КОФЕРМЕНТА NADPH, СВЯЗАННОГО С ФЕРМЕНТАМИ

И.А. Горбунова, Д.В. Яшков, Д.А. Волков, М.Э. Сасин, О.С. Васютинский

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
e-mail: volkovda@mail.ioffe.ru

В работе представлены результаты исследований динамики возбужденных состояний кофермента NADPH, связанного с алкоголь-дегидрогеназой (ADH) и изоцитрат-дегидрогеназой (IDH). Исследования проводились методом время-разрешенной поляризационной лазерной спектроскопии. Анализ экспериментальных сигналов осуществлялся на основе модели, согласно которой затухание анизотропии флуоресценции может быть представлено как сумма вкладов быстрых процессов деполяризации флуоресценции, которые обусловлены быстрой анизотропной колебательной релаксацией, и вращательной диффузии, которая характеризует взаимодействие исследуемой молекулы с окружением. На Рис. 1 представлено изменение анизотропии флуоресценции с течением времени для свободного NADPH, комплекса NADPH-ADH и NADPH-IDH.

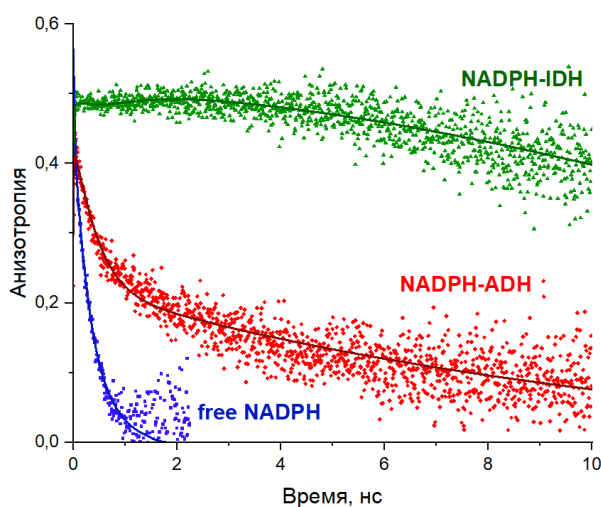


Рис. 1. Затухание анизотропии флуоресценции свободного NADPH, комплекса NADPH-ADH и комплекса NADPH-IDH.

Впервые обнаружено что для NADPH-содержащих комплексов наряду с известным ранее длинным (более 10 наносекунд) временем вращательной диффузии наблюдалось также короткое (суб-наносекундное) время деполяризации флуоресценции τ_{bv} , равное $\tau_{bv} \sim 0.7-1$ ns для комплекса NADPH-IDH и $\tau_{bv} \sim 0.23$ ns для комплекса NADPH-ADH. Был проведен сравнительный анализ параметров затухания флуоресценции комплексов NADPH и NADH с различными ферментами были предложены новые критерии разделения связанных NADH и NADPH. Полученный результат может быть использован для анализа взаимодействий NADPH с различными ферментами в растворах и живых клетках

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-22-00230).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С D-π-A ЛИГАНДАМИ

Е.В. Грачева¹, А.В. Падерина¹, М.Е. Лугинин¹, С.О. Славова²

¹ Институт химии, С.Петербургский государственный университет

² Институт общей и неорганической химии, Болгарская академия наук

e-mail: e.grachova@spbu.ru

Комбинация в одной молекуле электронодонорной и электроноакцепторной групп, соединенных через сопряженный π-линкер, приводит к формированию системы «донор-линкер-акцептор» (D-π-A), которая способна к (и предназначена для) реализации процесса переноса заряда при фотовозбуждении. Огромным преимуществом D-π-A систем является не только сдвиг энергий поглощения/излучения в низкоэнергетическую область спектра, но и высокая чувствительность к природе каждого компонента (донора, акцептора и π-сопряженного линкера), что предоставляет широкие возможности для молекулярного дизайна, направленного на контроль фотофизических свойств.

Объединение свойств донорного сайта и электронодонорной группы в одном фрагменте позволяет использовать D-π-A системы как лиганды для создания высокоэффективных триплетных молекулярных эмиттеров на основе комплексов переходных металлов и позволяет преобразовывать эффективные флюорофоры в фосфоресцирующую систему.

В докладе обсуждается дизайн, синтез и разноплановость фотофизических свойств триплетных металлоорганических молекулярных эмиттеров на основе комплексов Au(I), Au(III) и Pt(II) с D-π-A лигандами.¹⁻³

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Вычислительный центр».

[1] S. Petrovskii, A. Paderina, A. Sizova and E. Grachova, *Inorg. Chem.*, 2023, **62**, 5123–5133.

[2] S. Petrovskii, A. Petrovskaia, A. Sizova, V. Sizov and E. Grachova, *Chempluschem*, 2023, **88**, e202300155.

[3] A. Paderina, S. Slavova, S. Petrovskii and E. Grachova, *Inorg. Chem.*, 2023, **62**, 18056–18068.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ

И. Гревцева, О. Овчинников, М. Смирнов, В. Дерепко, Т. Чевычелова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

e-mail: grevtseva_ig@inbox.ru

Установление механизмов влияния плазмонных наночастиц (НЧ) на люминесцентные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек (КТ) имеет принципиальную значимость для формирования фундаментальных представлений в области физики эффектов плазмон-экситонного взаимодействия, а также развития приложений, таких как специфическая селективная люминесцентная сенсорика, создание источников с определенной статистикой фотонов и др. [1-3].

В рамках данной работы исследованы эффекты влияния металлических НЧ Au и Ag различной морфологии (сферы, стержни, треугольники, оболочки) на люминесцентные свойства КТ халькогенидов металлов (на примере КТ Ag₂S, PbS, CdS, CdTe) в условиях разной степени спектрального перекрытия пика плазмонного резонанса с полосой люминесценции КТ, взаимного расстояния между компонентами и соотношения их концентрации.

В случае смесей КТ Ag₂S с наностержнями Au экспериментально установлены закономерности, демонстрирующие непосредственное проявление эффектов Фано и Парселла в спектрально-люминесцентных свойствах ансамблей КТ в присутствии металлических НЧ [2]. В целом ряде случаев (смеси КТ PbS и наностержней Au, КТ CdS и наносферы Ag, КТ Ag₂S и наносферы Au и др.) в присутствии металлических НЧ обнаружено многократное увеличение квантового выхода люминесценции КТ, сопровождающееся увеличением времени ее затухания [3]. Наблюдаемые закономерности обусловлены объяснены эффектами переноса, перелокализации и рекомбинации носителей заряда в условиях действия ближнего поля НЧ. Обнаружена возможность лазерного переключения люминесценции КТ CdTe в условиях структурной трансформации плазмонных нанотреугольников Ag.

Полученные экспериментальные результаты открывают новые возможности управления люминесцентными свойствами КТ вблизи поверхности металлических НЧ. Более того, замедление времени затухания люминесценции КТ в присутствии металлических НЧ актуально для приложений фотовольтаики, фотокатализа, а также время-разрешенной биовизуализации.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-72-00098).

[1] L. Trotsiuk, A. Muravitskaya, A. Movsesyan et. al / *Nano Letters*. – 2023. - V. 23(18).

[2] I. Grevtseva, O. Ovchinnikov, M. Smirnov et. al / *Optics Express*. - 2022. - V. 30(4). - P. 4668-4679.

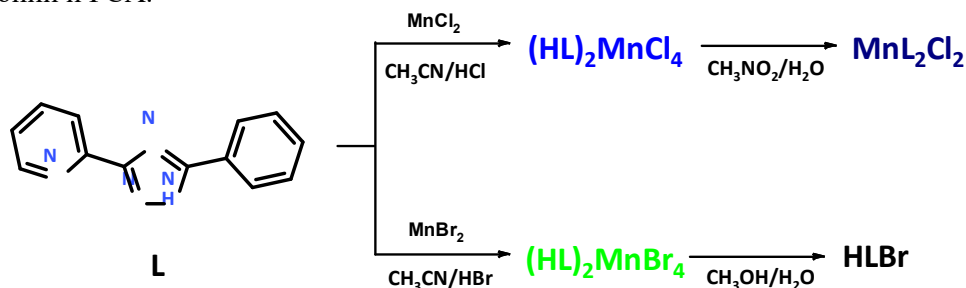
[3] I.G. Grevtseva, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov et. al / *Optics and Spectroscopy*. – 2022. – V. 130(11). – P. 567-572.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА (II) С 3-ПИРИДИН-2-ИЛ-5-ФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

А.Н. Гусев, Е.А.Замниус, А.Лисичников

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского
e-mail: galex0330@gmail.com

С целью поиска новых люминесцентных комплексов марганца(II) синтезированы и исследованы три координационных соединения марганца(II) с 3-пиридин-2-ил-5-фенил-1,2,4-триазолом (L) состава $(HL)_2MnBr_4$ (1), $(HL)_2MnCl_4$ (2) и MnL_2Cl_2 . Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, электронной, ИК и ЭПР-спектроскопии и РСА.



В твердом состоянии анионные комплексы 1 и 2 демонстрируют зеленую люминесценцию в виде широкой полосы с максимумами при 559 и 550 нм, соответственно. Квантовые выходы комплексов составляют 71 и 75%. Время жизни люминесценции в твердом состоянии равно 2943 и 314 мкс, указывающее на фосфоресцентный характер излучения. Проанализирован механизм люминесценции, включающий перенос энергии от органического катиона к неорганическому аниону.

Комплекс марганца 3 (рис. 1), демонстрирует интенсивную фотолюминесценцию в синей области спектра с максимумом при 428 нм (квантовый выход 43 %; CIE - 0.15; 0.07). Данный комплекс является первым примером эффективного синего люминофора на основе марганца(II). Была изготовлена электролюминесцентная ячейка строения ITO/ PEDOT: PSS (30 нм)/ NPB (20 нм)/ комплекс 3 (20 нм)/ (TPVi, 50 нм)/LiF (1.5 нм)/Al. Устройство продемонстрировало максимальную яркость 5230 кд/м² (11,5 В), максимальную эффективность по току - 29,2 кд/А, и максимальную квантовую эффективность - 11,2%. Полученные значения яркости и эффективности сопоставимы характеристике для комплексов иридия, что позволяет рекомендовать данное соединение для практического использования при производстве OLED.

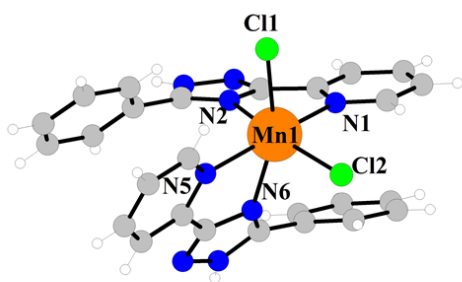


Рис.1 Структура комплекса 3

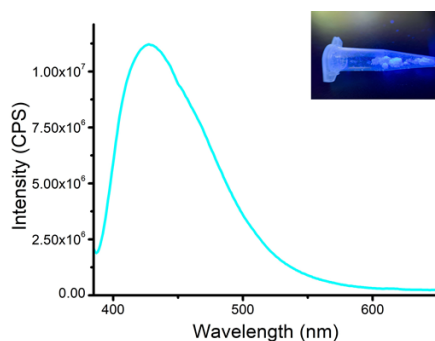


Рис.2 Спектр люминесценции комплекса 3

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект 22-73-00043).

ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Gd_{0.94-x}Eu_{0.06}Tb_xNb_yTa_{1-y}O_4$

Г.А. Гусев¹, С.М. Маслобоева², Т.Б. Попова¹, М.А. Яговкина¹, М.В. Заморянская¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

² ИХТРЭМС КНЦ РАН

e-mail: ggusev@mail.ioffe.ru

Разработка новых сцинтилляторов и люминофоров, а также методов их синтеза остается важной прикладной задачей. Такие материалы широко используются в промышленности (дозиметрия), науке, медицине и геологии [1].

Среди перспективных материалов особое внимание заслуживают ниобаты и танталаты редкоземельных элементов ($LnNbO_4$ и $LnTaO_4$), а также их твердые растворы. Активация подобных оксидов парой $Eu^{3+}+Tb^{3+}$ широко используется для реализации схемы передачи энергии от одного РЗИ к другому [2]. Обычно, в этой паре ионы тербия выступают сенсibilизатором ионов Eu^{3+} . Есть ограниченное количество исследований взаимодействия этих РЗИ в ниобатах и танталатах гадолиния [3]. Однако, твердые растворы тантало-ниобатов гадолиния, активированные $Eu^{3+}+Tb^{3+}$, ранее не синтезировались. Цель настоящей работы – исследовать передачу энергии возбуждения к активаторам и взаимодействие активаторов между собой в $Gd_{0.94-x}Eu_{0.06}Tb_xNb_yTa_{1-y}O_4$.

Порошки $(Gd_{0.94-x}Eu_{0.06}Tb_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$ ($x = 0.06, 0.15, 0.3; y = 0, 0.3, 1$) были получены методом соосаждения с последующей прокалкой при 1200 °С [4]. Керамические образцы были получены из размолотых порошков.

Показано, что измеренный средний элементный состав керамики близок к составу шихты практически для всех исследованных образцов. По результатам рентгендифракционного фазового анализа все полученные керамические образцы представляли собой структуру моноклинной сингонии с пространственной группой $I2/a$ (М политип). Фазовых примесей - не более 5 отн.%. Были подробно исследованы спектры фото- и катодолюминесценции (КЛ) в диапазоне 350-750 нм. На спектрах наблюдались полосы, связанные с переходами с уровня 5D_0 Eu^{3+} на уровни 7F_j ($j = 1-4$) и с уровня 5D_4 на уровни 7F_j ($j = 4-6$) Tb^{3+} . Были получены концентрационные зависимости интенсивности КЛ, времен затухания КЛ полос $^5D_0-^7F_2$ Eu^{3+} и $^5D_4-^7F_5$ Tb^{3+} . Для этих же полос были получены спектры возбуждения люминесценции. Возбуждение уровня 5D_0 Eu^{3+} помимо прямого захвата происходило с уровней $^5D_1, ^5D_2, ^5L_6$ и 5L_8 Eu^{3+} ; $^5D_3, ^5D_4$ Tb^{3+} и уровней Gd^{3+} . На спектрах возбуждения уровня 5D_4 Tb^{3+} наблюдались не только полосы, связанные с Tb^{3+} , но также полосы уровней 5D_2 и 5L_6 Eu^{3+} . На основании всех полученных экспериментальных данных показано, что в тантало-ниобатах гадолиния, активированных Eu^{3+} и Tb^{3+} , независимо от соотношения Nb/Ta, наблюдается как передача энергии от ионов Tb^{3+} к ионам Eu^{3+} , так и обратный процесс – передача энергии от ионов Eu^{3+} к ионам Tb^{3+} .

[1] Tavernier S. et al. (ed.), *Springer Science & Business Media* (2006)

[2] Som S., Sharma S. K., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** (2012) 415102

[3] Zhang L. et al., *Mod. Phys. Lett. B.* **31** (2017) 1750051.

[4] Gusev G.A. et al., *Inorg. Mater.* **57** (2021) 383.

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ ПРОСЛОИ В РАЗНОВОЗРАСТНЫХ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ТОЛЩАХ

Е.С. Деева

АО «ТомскНИПИнефть»

Deevaes@tomsknipi.ru

При исследовании нефтематеринских черносланцевых горизонтов верхнеюрского времени (~145 млн. лет) в юго-восточной и центральной частях Западно-Сибирского осадочного бассейна (баженовская свита) и позднедевонских (~360 млн. лет) доманиковых отложениях Волго-Уральского бассейна в ультрафиолетовом освещении (УФ) выявлены прослои с яркой люминесценцией мощностью от 0,2 до 5 см [1,2,3]. Подобные горизонты также отмечены в высокоуглеродистых поздне меловых сланцах (~65 млн. лет) провинции Eagle Ford (США). Минералого-геохимические особенности состава изучаемых прослоев позволяют определить природу их формирования как первично вулканогенную (пепловую).

Вопрос люминесценции оказался спорным и неоднозначным. Обобщая исследования разных специалистов предполагается, что люминесценция исследуемых прослоев связана с органическим веществом (его компонентами) или металлорганическими комплексами(?), подвергшимся преобразованию под влиянием вулканогенного материала [1,2]. Компоненты осадка (минеральная часть и органическое вещество) подверглись влиянию пеплового материала, что привело к их перераспределению и обусловило люминесценции.

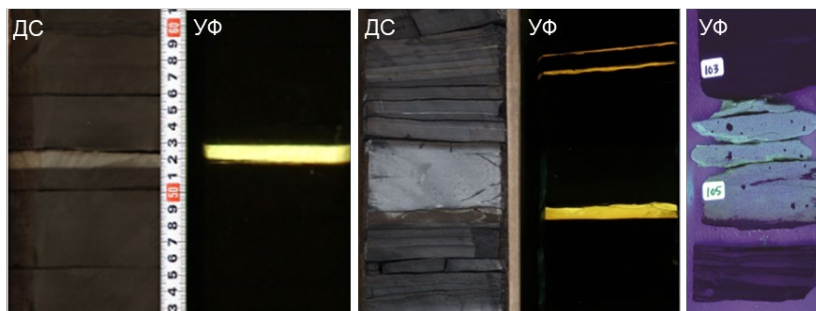


Рис.1 Люминесцирующие горизонты. Фото керна. ДС-дневной, УФ-ультрафиолетовый свет

[1] Булатов Т. Д., Козлова Е. и др. Кероген I типа в породах баженовской свиты Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна // *Вестник Московского университета*. — 2021. — Т. 6. — С. 110—119.

[2] Кондрашова Е. С. Вулканогенные прослои в баженовской свите Западно-Сибирского осадочного бассейна // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. — 2021. — Т. 332, № 3. — С. 62—73.

[3] Шакиров В.А., Вилесов и др. Породы-вулканиды в конденсированных доманиковых фациях Муханово-Ерховской внутришельфовой впадины // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. — 2022. — 2(362). — с. 14—26.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3-EU_2O_3$ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ Zr/Hf ДЛЯ СОЗДАНИЯ РАДИАЦИОННО-СТОЙКОГО ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ДОЗИМЕТРА

*Е.В. Дементьева*¹, *А.А. Шакирова*¹, *Т.Б. Попова*¹, *М.А. Яговкина*¹,
*А.И. Лихачев*¹, *И.Д. Веневцев*², *Ю.А. Кузнецова*³, *А.Ф. Зацепин*³, *Д.С. Кошелев*⁴, *В.В. Уточникова*⁴

¹ ФТИ им. А. Ф. Иоффе

² СПбГПУ

³ УрФУ

⁴ МГУ

e-mail: dementeva@email.ioffe.ru

Разработка радиационно-стойких термолюминесцентных дозиметров, позволяющих измерять высокие дозы ионизирующего излучения, является важной задачей. Одним из возможных материалов для создания радиационно- и химически стойких дозиметров является диоксид циркония, активированный редкоземельными ионами. Однако, диоксид циркония прозрачен для нейтронов, что может привести к значительной потере энергии при детектировании высокоэнергетического излучения. Добавление химического аналога циркония – гафния – позволит получить материал, способный поглощать нейтроны и обладающий высокой радиационной стойкостью.

Основной задачей работы являлось исследование влияния содержания гафния на структуру, оптические и люминесцентные свойства керамики $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3-EU_2O_3$. В ходе работы была исследована концентрационная серия образцов керамики на основе кубического диоксида циркония с различным содержанием гафния (отношение атомных концентраций $Hf/(Zr+Hf)$ $x=0, 0,21, 0,5, 0,77$ и 1).

В ходе работы было определено, что керамика стабилизируется в кубической фазе со средним размером зерен 2-6 мкм. Показано, что постоянная решетки изменяется линейно с изменением содержания гафния, что говорит о формировании твердого раствора.

Продемонстрировано влияние состава на оптическую ширину запрещенной зоны. Показано, что переход зона-зона – не прямой и оптическая ширина запрещенной зоны зависит от соотношения $x=(Hf/(Zr+Hf))$ следующим образом: $E_g=4.9+0.12x+0.25x^2$. Полученные спектры КЛ показали, что увеличение содержания гафния не влияет на положение и количество наблюдаемых полос в спектре люминесценции, а также на особенности их возбуждения. В проведенной работе было показано, что среди синтезированных образцов образцы с содержанием гафния $x=0,5$ и $0,77$ обладают термолюминесцентными свойствами, подходящими для термодозиметрии. Термолюминесцентные кривые данных образцов при температуре выше 300 К имеют один пик и характерное время высвечивания ловушек составляет 180 часов. Наибольшим квантовым выходом при возбуждении высоких переходов обладают образцы $x=0,21$ и $x=0,77$.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-23-00465).

СТРУКТУРНО ЗАВИСИМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В СУЛЬФАТАХ ЕВРОПИЯ

Ю. Денисенко

¹ГАОУ ТО «Физико-математическая школа»

²ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет»

e-mail: yu.g.denisenko@gmail.com

В рамках настоящей работы проведено детальное, систематическое исследование люминесценции сульфатов европия и соотнесение ее основных параметров с особенностями кристаллической структуры и локального окружения ионов европия. Все сульфаты европия кристаллизуются в низкосимметричных сингониях. Ионы европия в структуре стремятся к проявлению высоких значений координационных чисел (8, 9) вне зависимости от валентного состояния, что определяется хелатирующим эффектом сульфат-иона.

При прямом возбуждении на длине волны 393 нм $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ демонстрирует типичную $f-f$ -люминесценцию иона Eu^{3+} . Излучение состоит из переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$), наиболее интенсивным из которых является ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Время жизни люминесценции существенно ниже, чем для чистых неорганических соединений европия, за счет безызлучательной релаксации, хотя и немного возрастает при охлаждении.

В спектрах люминесценции, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ проявляет типичное для Eu^{3+} излучение, состоящее из $f-f$ -переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$), причем в спектрах преобладает сверхчувствительный переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Наличие перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, и расщепление других переходов указывает на низкую локальную симметрию окружения иона Eu^{3+} , что подтверждается структурной моделью. Так как процессы термической релаксации становятся затрудненными, время жизни люминесценции для безводного сульфата европия существенно выше, чем для октагидрата и составляют 1.714(7) и 1.832(2) мс при комнатной температуре и 77 К соответственно.

Спектр возбуждения $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре состоит из $f-f$ -переходов иона Eu^{3+} с энергетических уровней ${}^7\text{F}_0$ и ${}^7\text{F}_1$ и широкой полосы на длинах волн ниже 330 нм. Образование данной полосы можно приписать переносу заряда от аниона кислорода к трехвалентному катиону европия. Эта полоса имеет более высокую интенсивность, чем наиболее интенсивный переход прямого возбуждения $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$. Охлаждение до 77 К приводит к смещению полосы в сторону более высоких энергий и прямого возбуждения с основного уровня ${}^7\text{F}_1$ больше не видно, поскольку он больше не является термически заселенным. В спектрах излучения при обеих температурах наблюдаются все стандартные $f-f$ -переходы $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$), лучше разрешенные при 77К. Довольно высокая интенсивность перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ и расщепление переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, подтверждает низкую симметрию локального окружения иона Eu^{3+} в структуре. Следует отметить, что излучение с энергетического уровня ${}^5\text{D}_1$ вообще не наблюдается при комнатной температуре. Это излучение слабо наблюдается и при 77 К, его амплитуда в 750 раз меньше, чем у перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

В.П. Дресвянский, Е.Ф. Мартынович

Иркутский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института лазерной физики Сибирского отделения РАН
e-mail: nadvp@list.ru

Наиболее широкозонные кристаллы, такие как фторид лития и фторид магния имеют ширину запрещенной зоны порядка 14 эВ, а энергию создания низкоэнергетических анионных экситонов около 13 эВ. Излучение, генерируемое стандартными фемтосекундными лазерами в видимом и ближнем инфракрасном спектральном диапазоне, при взаимодействии с данными кристаллами в линейном режиме возбуждения не поглощается. В условиях, когда ширина запрещенной зоны диэлектрика многократно превышает энергию квантов оптического излучения, ионизация вещества идет только в полях высокой интенсивности, когда взаимодействие света и вещества носит нелинейный характер [1].

Для изучения нелинейных фотофизических процессов в диэлектрических кристаллах нами предложен и многократно апробирован оригинальный высокочувствительный люминесцентный метод визуализации продольного и поперечного пространственных распределений концентраций центров окраски, индуцируемых лазерным излучением [2]. Метод позволяет исследовать эти распределения как в период действия лазерного излучения, когда кристаллы ещё только окрашиваются и центры лишь появляются, так и после окончания его действия, когда возникшие в кристаллах центры окраски сохраняются, а пространственное распределение их концентраций должно отображать пространственное распределение интенсивности поля при самофокусировке и филаментации. В настоящее время данная методика нашла широкое применение и используется, в частности, для исследования механизмов формирования световых пульс [3]. В докладе будут представлены результаты исследований анизотропии лазерно-индуцированного дефектообразования в широкозонных кристаллах в условиях высокой нелинейности процессов взаимодействия интенсивного оптического излучения с веществом.

Работа выполнена в рамках Плана фундаментальных исследований РАН на период до 2025 г. (проект № 0243-2021-0004).

1. Мартынович Е.Ф. и др. *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 105. С. 380.
2. Martynovich E.F. et. al. *Laser Physics*. 2014. V. 24. P. 074001.
3. Чекалин С.В. и др. *УФН*. 2019. Т. 189. С. 299.

MULTISCALE QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF BLUE Cz-TRZ BASED TADF LUMINOPHORES.

N.O.Dubinets^{1,2,3}, *A. Yu. Sosorev*¹

¹ Institute of Synthetic Polymer Materials RAS

² NRC "Kurchatov Institute"

³ National Research Nuclear University MEPhI

e-mail: nikita.dubinets@gmail.com

Donor-acceptor molecules exhibiting TADF are in the heart of third-generation OLEDs. Synthetic flexibility of these compounds enables fine tuning of their properties. Meanwhile, enormous number of variants highlights the importance of properties prediction using computer modeling. In this study, we apply multiscale approach combining molecular dynamics, (TD)DFT and QM/MM or QM/EFP methods to address computationally the influence of substituents on the properties of Cz-TRZ based TADF luminophores. Importantly, it was found that all hybrid and doubly hybrid functionals used in the work reproduce the experimentally observed trend in S1→S0 transition energy for single molecules of CzTrz series, corroborating reliability of such calculations for prediction of emission wavelength. Considering molecular environment of chromophores within QM/MM and QM/EFP methods allowed us to model inhomogeneous broadening of the emission spectra; the different effect observed for range-separated and non-range-separated DFT functionals is discussed. It was also found that difference between the fluorescence spectra for the Cz-TRZ dopant in the film, host or solution is insignificant, which enables easier calculations of dopant films instead of dopant-in-matrix calculations. The results obtained provide useful tips for using multiscale calculations for studying the structure-property relationships for TADF fluorophores and semiquantitative prediction of their properties.

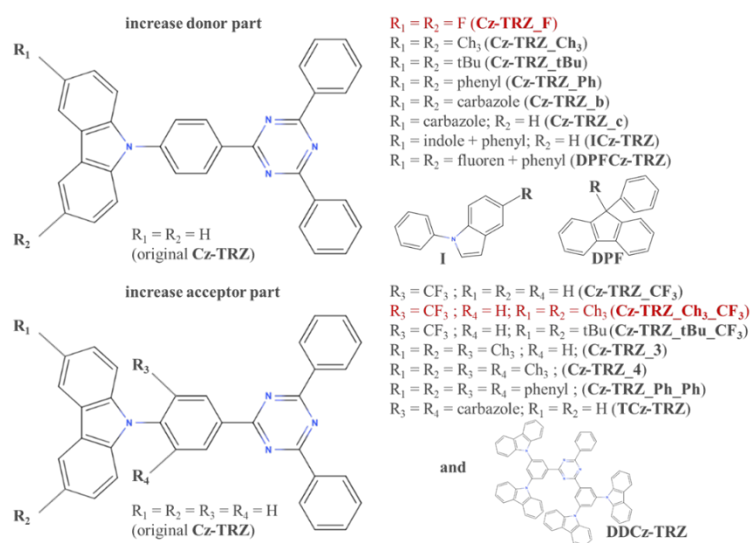


Fig. 1. Structures of studied Cz-TRZ derivatives

This work was supported by RSF (project № 23-23-00429).

ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С ФОТОКОНТРОЛИРУЕМОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ФОСФОНАТОВ

А. Егорова^{1,2}, *Г. Бикбаева*^{1,3}, *А. Лобова*⁴, *А. Пилип*², *И. Колесников*³, *Д. Панкин*³,
*К. Лаптинский*⁵, *А. Вервальд*⁵, *Т. Доленко*⁵, *А. Маньшина*¹

¹ Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

² Санкт-Петербургский федеральный исследовательский центр (ФИЦ РАН)

³ РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества»

Санкт-Петербургского государственного университета

⁴ Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт

⁵ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: diekerze54@gmail.com

Фотофармакология — бурно развивающаяся область исследований, требующая нового поколения агентов, обладающих одновременными функциями фотопереключения и фармакофора. Важно, что любое практическое внедрение фотофармакологии в идеале требует пространственного контроля зоны медикаментозного воздействия. Таким образом, успехи в изучении веществ, отвечающих всем перечисленным требованиям, приведут к прорывным исследованиям в ближайшие годы.

В данном исследовании представлен синтез наногибридов на основе биосовместимых люминесцентных углеродных квантовых точек и фотоактивных фосфонатов, обладающих ингибирующим действием на фермент бутирилхолинэстеразу (БХЭ). Комбинация этих компонентов в новых гибридах не только ведет к сохранению фотопереключаемых свойств, но и обеспечивает усиление ингибирования БХЭ.

Так, после лазерного облучения с длиной волны 266 нм наногибриды демонстрируют резкое увеличение ингибирования бутирилхолинэстеразы с 38% до почти 100%. Все перечисленные гибридные свойства продемонстрированы не только в экспериментах *in vitro*, но и на сложных биологических образцах, например, куриной грудке.

Таким образом, в данной работе впервые удалось синтезировать уникальные наногибридные материалы, сочетающие в себе важные для фотофармакологии свойства: наличие биологической активности и ее сильного изменения в результате лазерного облучения, люминесценция как индикатор состояния биоактивности и возможность пространственной локализации на поверхности образца.

Авторы благодарны ресурсному центру «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного парка СПбГУ за проведение экспериментов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00082.

СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА И ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ:
ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

*Е.Ф. Жилина*¹, *М.З. Еддин*^{1,2,3}, *Р.Д. Чувашов*², *А.И. Дубовик*², *А.В. Мехаев*¹,
*К.А. Чистяков*¹, *М.Г. Первова*¹, *М.И. Кодесс*¹, *М.А. Ежикова*¹, *А.А. Баранова*², *К.О. Хохлов*²,
Г.Л. Русинов^{1,2}, *Е.В. Вербицкий*^{1,2}, *В.Н. Чарушин*^{1,2}

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

²Уральский федеральный университет им. первого

Президента России Б.Н. Ельцина

³Университет Алеппо

e-mail: efzhilina@ios.uran.ru

В работе исследованы оптические свойства сополимеров стирола и 4-арил/4-ариламиностирола (рис. 1) в растворах дихлорметана и твердом виде методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопиями. Проведена оценка их сенсорных свойств на нитроароматические соединения.

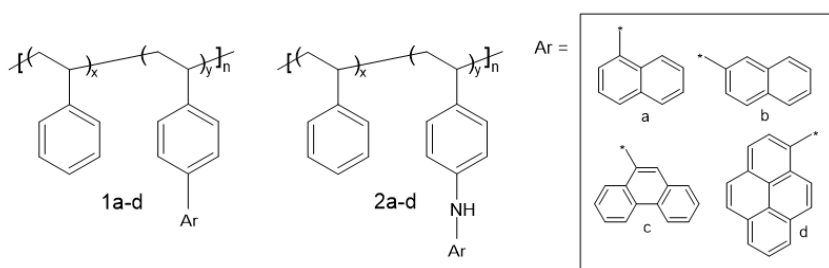


Рис. 1. Исследованные сополимеры стирола и 4-арил/4-ариламиностирола.

Все сополимеры **1a-d** проявляют эмиссию в диапазоне 340-400 нм как в растворе дихлорметана, так и в твердом виде с квантовыми выходами до 0.28 и 0.48, соответственно. Спектр эмиссии **1d** в растворе дихлорметана в дополнении к мномерным полосам излучения (III, V) содержит длинноволновую широкую полосу излучения (478 нм), которая может быть отнесена к эмиссии эксимеров молекул пирена. Спектр эмиссии твердого образца этого соединения содержит только одну полосу излучения при 457 нм, квантовый выход составляет 0.93.

Спектры эмиссии сополимеров **2a-d** содержат широкие полосы излучения в диапазоне 400-480 нм, что можно отнести к испусканию эксимеров соответствующих арильных фрагментов. Квантовый выход значительно снижается для твердых образцов (до 0.05) по сравнению с растворами (до 0.40).

Флуоресцентные исследования сенсорных свойств сополимеров **1a-d** и **2a-d** на нитроароматические соединения (нитробензол, 2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол и пикриновую кислоту) показали, что в растворе дихлорметана пределы обнаружения для указанных нитросоединений находятся в диапазоне 10^{-6} - 10^{-7} моль/л. Значительно более высокие значения констант Штерна-Фольмера для серии **1a-d** в сравнении с **2a-d** может быть связано с различной природой эмиссии этих серий сополимеров. В обеих сериях наблюдается статический механизм тушения флуоресценции.

Работа выполнена в рамках научной темы Министерства науки и высшего образования РФ "Разработка методов "зеленой" химии для конструирования органических соединений как платформы для практически полезных веществ."

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

*М. Заморянская, Е. Дементьева, К. Орехова, Г. Гусев,
В. Кравец, А. Трофимов, А. Шакирова*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе
e-mail: zam@mail.ioffe.ru

Возбуждение люминесценции потоком электронов называется катодолюминесценцией. При торможении электронов средних энергий в твердом теле часть электронов в результате упругого взаимодействия отражается от атомов мишени и покидает образец. Неупругое взаимодействие может приводить к генерации вторичных электронов и объемных плазмонов с энергиями от единиц до десятков электронвольт. Именно вторичные электроны и плазмоны приводят к образованию электронно-дырочных пар и оптическому излучению - катодолюминесценции. Чаще всего этот метод исследования реализуется на электронных микроскопах, на которых используются электронные пучки с энергиями 1-50 кэВ. По сравнению с фотолюминесцентными методами исследования катодолюминесценция обладает рядом особенностей:

- в связи с тем, что энергия электронов во много раз превышает ширину запрещенной зоны любых материалов, в спектрах катодолюминесценции наблюдаются оптические переходы, которые возбуждаются в области фундаментального оптического поглощения даже для материалов (в том числе оксидов и фторидов) с шириной зоны более 6 эВ. Как правило спектры катодолюминесценции более богаты в синей и УФ областях по сравнению со спектрами фотолюминесценции.

- область генерации катодолюминесценции в первую очередь зависит от энергии электронного пучка и может составлять от единиц нанометров до нескольких микрон. Это позволяет исследовать люминесцентные свойства с различной глубины образца.

- стандартные электронно-зондовые приборы позволяют менять ток электронного пучка на 5-6 порядков, что приводит к изменению мощности накачки возбуждения. Это позволяет исследовать нелинейные оптические эффекты, например насыщение интенсивности излучения от плотности мощности накачки.

На основании этих особенностей нами были разработаны оригинальные методики исследования люминесцентных свойств широкозонных материалов.

- методика определения эффективности захвата возбуждения центром люминесценции. Методика основана на измерении зависимости скорости разгорания катодолюминесценции от плотности тока электронного пучка. Определение скорости захвата возбуждения излучательными уровнями совместно с исследованиями спектров поглощения и возбуждения люминесценции позволяет описать процесс релаксации возбуждения из зоны проводимости в основное состояние.

- методика определения содержания точечных дефектов – центров люминесценции на основании зависимости интенсивности катодолюминесценции от плотности тока электронного пучка.

- методика исследования ловушечных уровней в широкозонных материалах, позволяющая определять тип ловушки, энергию активации и их количество.

Методики были использованы для исследования люминесценции редкоземельных ионов (Eu^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+}) в различных оксидных материалах – иттрий-алюминиевых гранатах, боросиликатных стеклах, тантало-ниобатах редких земель, кубическом диоксиде циркония.

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ С ВЫСОКИМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ И СПЕКТРАЛЬНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Д.А. Замятин, С.Л. Вотяков, Ю.В. Щапова, Д.А. Мандрыгина

Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого
e-mail: zamyatin@igg.uran.ru

Катодолюминесцентная спектроскопия (КЛ) в реализации на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) – микроаналитический (microbeam) метод исследования с пространственным разрешением до 1 мкм, широко применяемый в исследовании микро неоднородных синтетических материалов и минералов в связи с существенной зависимостью их люминесценции от условий роста. Цель работы – отработка методических приемов исследования КЛ синтетических материалов и минералов с высоким пространственным и спектральным разрешением на СЭМ Jeol JSM6390LV со спектрометром Horiba H-CLUE iHR500. Рассмотрены вопросы калибровки спектрометра; воспроизводимости положения линий свечения; выполнена оценка спектральной чувствительности и разрешения приемного тракта приставки; рассмотрены вопросы аппаратного искажения формы и ширины линий; изучено влияние параметров электронного пучка. Апробация методики выполнена на образцах минералов циркона (рис. 1), апатита, алмаза и др. Методика открывает новые возможности в анализе локальных особенностей структуры и состава минералов-геохронометров и геотермобарометров, концентраторов лантаноидов и актиноидов, в изучении их радиационной деструкции, механизмов вторичных преобразований, нарушения изотопных систем и др.

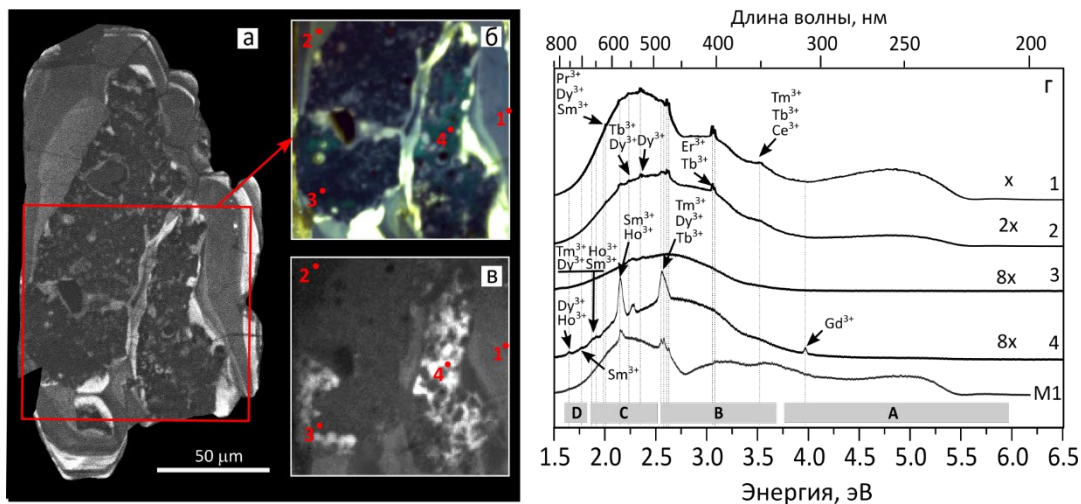


Рис. 1. КЛ-изображения и спектры полигенного зерна минерала циркона $ZrSiO_4$:
а, б – панхроматическое и цветное RGB изображения зерна и его фрагмента;
в – карта интенсивности линии 480 нм иона Dy^{3+} ; г – спектры в различных участках (точки 1-4) зерна и в образце сравнения М1.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН.

ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЙ ГИДРОКСИАПАТИТ ДЛЯ КОСТНОЙ ХИРУРГИИ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕРАПИИ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

Ю.О. Зобкова¹, Н.В. Петракова¹, В.С. Комлев¹, А.С. Лысенков¹, С.А. Козюхин²,
А.В. Рогачев³, И.К. Свиридова⁴, Н.С. Сергеева⁴

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

³ Научно-исследовательский центр «Курчатовский Институт», Москва

⁴ Национальный медицинский исследовательский центр радиологии
Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва

e-mail: nyo.94@yandex.ru

Целью работы являлось получение биосовместимых люминесцентных материалов на основе гидроксиапатита (ГА), легированного ионами церия (3+), и изучение взаимосвязи между составом, структурой и фотолюминесцентными свойствами полученных материалов. Биоматериалы на основе ГА предназначены для использования при замещении дефектов костной ткани, целевых функциональных агентов в тераностике или биовизуализации, благодаря сродству к твердым тканям, биосовместимости и биологической активности. Церий, помимо люминесценции в видимом диапазоне, проявляет комплекс важных для медицинского применения свойств (антибактериальная активность, редокс-потенциал) за счет особенности изменять степень окисления (3+/4+), что влияет на свойства его соединений, в том числе химические, оптические, биологические. Термически и химически стабильный ГА, допированный ионами церия, обладающий значительной интенсивностью свечения, является многообещающим биосовместимым контрастным материалом и заменителем костной ткани со способностью к биовизуализации и локального терапевтического лечения.

В работе методом осаждения синтезированы порошки церийсодержащего гидроксиапатита (Ce-ГА), проведено их исследование после синтеза, а также после термообработки в окислительной и восстановительной атмосфере в температурном интервале до 1300 °С для прослеживания изменений фазового состава, степени окисления допанта Ce(3+/4+) и люминесцентных свойств. Получена керамика из порошков Ce-ГА, изучена ее растворимость путем выдержки в жидкости, моделирующей среду организма (SBF, simulated body fluid), на сроках до 56 сут. Проведены биологические испытания *in vitro* по оценке цитосовместимости и цитотоксичности материалов. Исследована антибактериальная активность против ряда грамотрицательных (*E. coli* и *P. aeruginosa*) и грамположительных бактерий (*S. aureuse* и *M. Luteus*).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-63-10056, <https://rscf.ru/project/23-63-10056/>.

ДВА МЕХАНИЗМА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ LiMgPO₄, MgB₄O₇ И Li₉Mg₃[PO₄]₄F₃, ДОПИРОВАННЫХ РЗЭ

*М.О. Калинин¹, Д.Г. Келлерман¹, Д.А. Акулов¹, В.Г. Зубков¹, Р.М. Абашев^{1,2},
Н.И. Медведева¹, А.И. Сюрдо^{1,2}*

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН

² Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН

e-mail: kalinkin@ihim.uran.ru

В настоящее время источники ионизирующих излучений широко применяются во многих областях человеческой деятельности, в связи с этим оценка дозы ионизирующего излучения является актуальной задачей. Известно, что фосфаты, фториды и бораты, допированные редкоземельными элементами (РЗЭ), являются перспективными материалами детекторов для люминесцентной дозиметрии. В настоящей работе рассмотрены оптические матрицы состава LiMgPO₄, MgB₄O₇ и Li₉Mg₃[PO₄]₄F₃. Установлено, что данные фазы являются широкозонными полупроводниками с величинами щели 6,9, 9 и 5,8 эВ соответственно. Первопринципные расчеты позволили определить положение уровней нейтральных и заряженных дефектов в запрещенной зоне и предположить какие из дефектов являются ловушками электронов и дырок, образовавшихся под действием ионизирующего излучения, а какие – центрами люминесценции. В работе проведено детальное изучение спектров рентгенолюминесценции (РЛ), фотолюминесценции (ФЛ) и термолюминесценции (ТСЛ) LiMgPO₄, MgB₄O₇ и Li₉Mg₃[PO₄]₄F₃, допированных рядом РЗЭ.

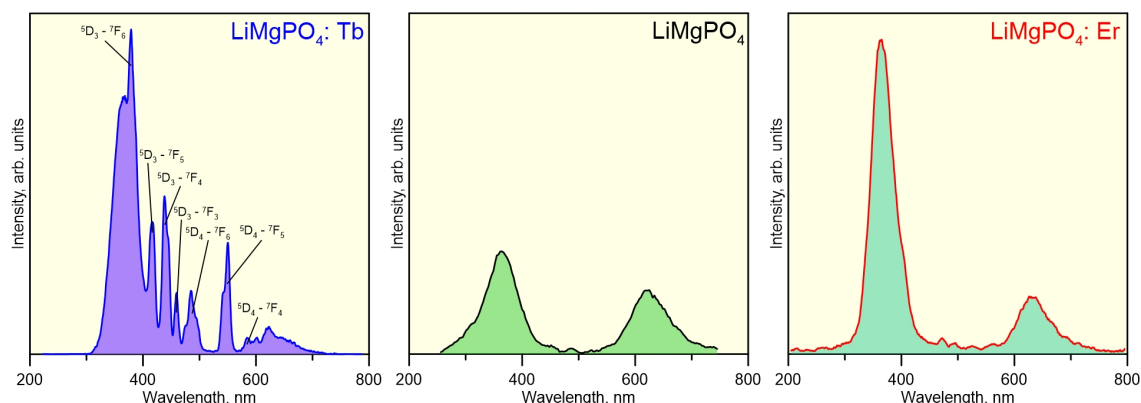


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции LiMgPO₄, LiMgPO₄: Er, LiMgPO₄: Tb

Впервые обнаружено, что люминесценция в рассмотренных матрицах может осуществляться по двум сценариям: для одной группы РЗЭ спектры РЛ, ФЛ и ТСЛ содержат набор линий, отражающих 4f–4f переходы соответствующего РЗЭ, а для другой группы этих линий нет, и наблюдается многократно усиленный спектр, характерный для чистой матрицы (рис. 1). Высказано предположение о том, что в последнем случае происходит передача энергии от РЗЭ молекулярным комплексам, включающим в себя дефекты. Предложена схема, объясняющая наличие двух механизмов высвечивания при РЛ, ФЛ и ТСЛ.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 20-13-00121-П).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ СОСТАВА (Gd,Y)₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce,Tb ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КТ- СКАНЕРАХ

*П.В. Карпюк¹, В.Г. Смылова¹, Д.Е. Лелекова¹, М.В. Коржик^{1,2},
В.А. Мечинский^{1,2}, А.Г. Бондарев²*

¹НИЦ «Курчатовский институт»

²НИУ НИИ ядерных проблем Белгосуниверситета

e-mail: kpetr-ldm@mail.ru

Функциональные материалы на основе соединений со структурой граната, активированных редкоземельными элементами, имеют различные области применения. В частности, соединения сложного состава (Gd,Y)₃(Al,Ga)₅O₁₂ представляют определённый интерес при использовании в системах медицинской визуализации [1,2]. Варьирование и содопирование редкоземельными катионами Ce³⁺ и Tb³⁺ может иметь заметное влияние на функциональные характеристики такого материала [3].

В данной работе рассматриваются основные люминесцентные характеристики керамического материала на основе соединений общего состава (Gd,Y)₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce,Tb. Исследованные керамические образцы обладали плотностью >99% от теоретической и полным оптическим пропусканием в области видимого света до 80%. Были исследованы спектральные свойства образцов и кинетика затухания фотолюминесценции, по результатам исследований установлен факт обменного взаимодействия между катионами-активаторами. Произведена оценка световых сцинтилляций образцов в различных режимах измерений. Совокупность свойств полученного материала в перспективе позволяет рассматривать его как детекторный материал для КТ-сканеров.

Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт»;

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-1353 от 12.10.2021).

- [1] Korzhik M. et al. Engineering of a new single-crystal multi-ionic fast and high-light-yield scintillation material (Gd_{0.5}-Y_{0.5})₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce,Mg //CrystEngComm. – 2020. – Т. 22. – №. 14. – С. 2502-2506
- [2] Luo Z. et al. A new promising new choice for modern medical CT scanners: Cerium-doped gadolinium yttrium gallium aluminum garnet ceramic scintillator //Applied Materials Today. – 2023. – Т. 35. – С. 101986.
- [3] Korzhik M. et al. Cross-sensitization of Ce³⁺ and Tb³⁺ luminescence in (Gd,Y)₃Al₂Ga₃O₁₂ scintillation ceramics //Journal of Luminescence. – 2024. – Т. 265. – С. 120226.

ПОДХОД К ПРИДАНИЮ ВОДОРАСТВОРИМОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТКАМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

К. Кисель, Н. Жарская

Санкт-Петербургский государственный университет
e-mail: k.kisel@spbu.ru

Последние десятилетия в связи с потребностью в эффективных красителях для визуализации биологических объектов актуальной задачей является разработка новых биосовместимых металлоорганических люминофоров, в число которых входят комплексы рения(I), доказавшие свою перспективность в качестве меток.

Данное исследование посвящено разработке люминесцентных рениевых(I) систем, функционализированных олигоэтиленгликолиевыми (ОЭГ) группами для придания водорастворимости и биосовместимости конечным комплексам, а также изучению влияния числа ОЭГ-групп на водорастворимость и интернализацию конечных соединений в клеточные культуры. В рамках исследования была получена серия комплексов, представленная на Схеме 1. Голубой цвет фигуры под схематическим изображением комплекса свидетельствует о водорастворимости соединения, круг обозначает успешную интернализацию комплекса в клетки CHO-K1, квадрат – отсутствие интернализации.

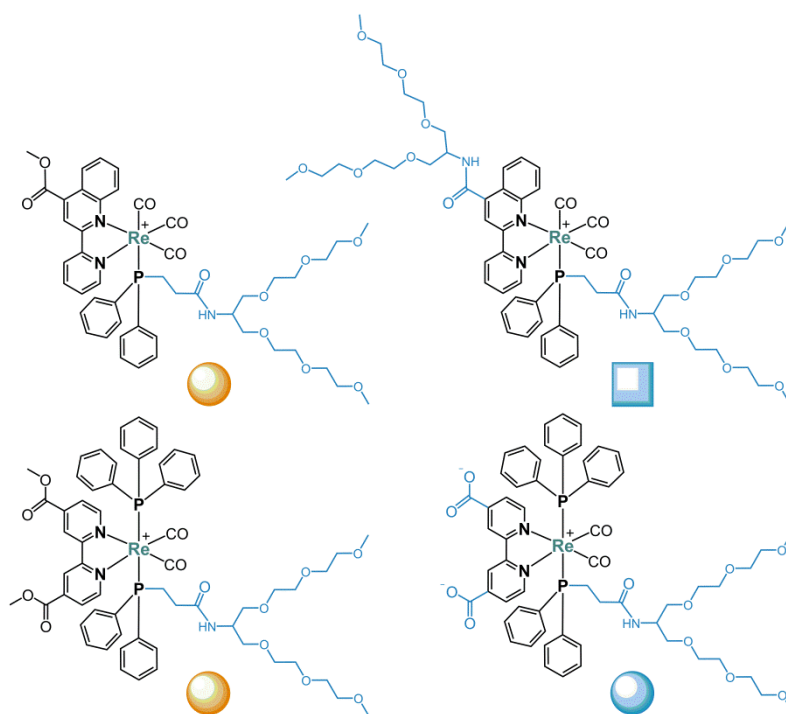


Схема 1. Схема полученных комплексов рения(I).

Было обнаружено, что одного NH-ОЭГ заместителя недостаточно для придания водорастворимости целевым соединениям, однако наличие двух NH-ОЭГ заместителей приводит к отсутствию интернализации комплекса внутрь клеток.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации, № СП-2466.2022.4..

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПАССИВИРОВАННЫХ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ К ПРОДУЦИРОВАНИЮ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Т.С. Кондратенко, С.В. Асланов, О.В. Овчинников, М. С. Смирнов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

e-mail: optichka@yandex.ru

В последние годы возрастает внимание к проблеме механизмов фотокаталитической активности полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) как новых, «зеленых» и эффективных фотокатализаторов. Фотофизические процессы с участием интерфейсных состояний КТ играют в фотокатализе существенную роль. В частности, актуальным является вопрос о влиянии типа и структуры используемого пассивирующего лиганда [1]. В рамках данной работы исследованы эффекты влияния пассивирующего лиганда на собственную фотокаталитическую активность КТ некоторых халькогенидов металлов (Ag_2S , PbS), покрытых молекулами карбоновых кислот (2-меркаптопропионовая (2-МПА), 3-меркаптопропионовая (3-МПА), тиогликолевая (ТГА)).

Показано, что исследуемые КТ обладают собственной фотокаталитической активностью, обеспечивающей продуцирование перекиси водорода (H_2O_2) при воздействии излучением из области их экситонного поглощения.

Обнаружено увеличение эффективности продуцирования H_2O_2 в 1,5 раза при замене пассиватора КТ Ag_2S с ТГА на 2МПА, и ее уменьшение в 4 раза при замене на 3МПА. А в случае КТ PbS , наблюдается наиболее эффективное продуцирование H_2O_2 в условиях пассивации молекулами ТГА. Изменение эффективности фотосенсибилизации перекиси водорода при замене пассиватора связано с влиянием лиганда на энергетическую структуру КТ и эффективность фотопереноса носителей заряда в область образования H_2O_2 .

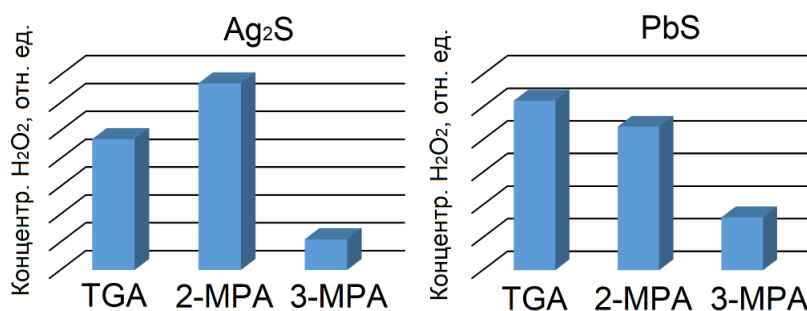


Рис. 1. Гистограммы относительных концентраций перекиси водорода, продуцируемой КТ при возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 520$ нм

Таким образом, замена пассивирующего лиганда дает возможность управления фотокаталитической активностью КТ халькогенидов металлов.

[1] D.F. Garcia-Gutierrez, L.P. Hernandez-Casillas / *ACS Omega*. – 2018. – V. 3 (393).

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ МОНОЛИТНЫЕ 3D НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ □ ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕД

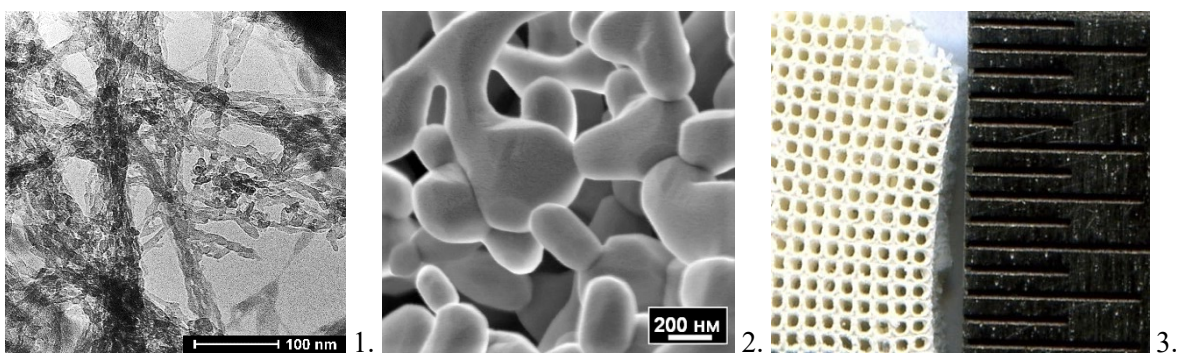
*А. Коновко*², *А. Ходан*¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российская академия наук

² МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет

e-mail: anatole.khodan@gmail.com

Формирование и 1D рост наночастиц оксигидроксидов алюминия при окислении парами воды жидко-металлических сплавов, содержащих алюминий, остаётся нерешённой фундаментальной физико-химической проблемой. Тем не менее, этот феномен успешно используется для синтеза высокопористых монокристаллических наноматериалов на основе аморфных 1D наночастиц оксигидроксида алюминия (диаметр $\sim 5 \div 10$ нм, средняя длина $\sim 100 \div 300$ нм), образующих пространственную 3D сетку (ПМОА), Рис. 1. Синтезированы высокопористые монокристаллические образцы объёмом до 1 л, с химическим составом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n \approx 3,6 - 4,2$, обладающие объёмной плотностью $0,02 \div 0,04$ г/см³, удельной поверхностью ≈ 300 м²/г, и до 700 м²/г после лиофилизации [1,2].



Эволюция 3D структуры и морфологии наночастиц: 1. - исходный материал ПМОА (25 °С); 2. - после отжига 4 ч при 1200 °С; 3. – ПМОА с периодической структурой каналов/фотонный кристалл. Температура отжига 1400 °С.

В температурном диапазоне 25 – 1700 °С изучена морфология наночастиц, основного структурного элемента, химический и структурно-фазовый состав ПМОА. В процессе отжига сохраняется монокристаллическая 3D наноструктура, но размеры образцов изотропно уменьшаются. Диапазон изменений: объёмная плотность: $\sim 0,02 \div 3$ г/см³, пористость: 99% \div 25%, удельная поверхность снижается более, чем в 100 раз. Предложена физическая модель, количественно описывающую эволюцию 3D наноструктуры при отжиге до 1700 °С [1,2].

Наноконструкции на основе ПМОА являются универсальной основой для создания функциональных наноматериалов с широким спектром применения: нелинейные оптические среды, фотонные кристаллы, элементы оптики ИК, ТГц и ПГц, сенсорные устройства. Наноконструкции на основе ПМОА были успешно применены в гетерогенном синтезе металлоорганики, для фотодеструкции микроорганизмов и органических загрязнителей.

1. Khodan A., Nguyen T. H. N., Esaulkov M., et al. *J Nanopart Res* 20 2018, 194-201.

2. Khodan A., Kanaev A., Esaulkov M., et al. *Nanomaterials* 12 2022, 3591-3613.

ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛУОРОФОРОВ

В.А. Коршун¹, М.С. Красильников^{1,2}, В.С. Денисов^{1,2}, И.Э. Михновец¹, С.П. Чумаков¹,
Д.А. Гвоздев³, И.С. Панина¹, М.Ю. Житлов^{1,2}, Р.В. Мазур^{1,2}, Т.Д. Никитин¹, А.А. Синичич^{1,2},
А.А. Чистов¹, А.П. Тюрин¹, В.А. Алфёрова¹, А.В. Устинов¹,

¹ Институт биоорганической химии им М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова, Москва, 117997

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991

³ Биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119234

e-mail: v-korshun@yandex.ru

Органические флуорофоры представляют собой сопряжённые (гетеро)ароматические молекулы, поглощающие и излучающие свет в УФ-, видимом и ИК-диапазонах. Их функционализированные производные находят широчайшее применение в качестве флуоресцентных меток в анализе взаимодействия биомолекул. Некоторые флуоресцентные молекулы проявляют высокую активность в отношении оболочечных (т.е. содержащих внешнюю липидную мембрану) вирусов [1,2]. Даже непродолжительное экспонирование на свету обработанных красителем вирионов приводит к их инактивации (утрате способности к заражению клеток). Мы исследовали антивирусное действие красителей на примере флуоресцентных производных полиароматического углеводорода перилена. Оказалось, что для проявления противовирусной активности критически важными факторами являются: 1) способность красителя к фотогенерации синглетного кислорода; 2) амфифильность молекулы и баланс гидрофильности/гидрофобности, обеспечивающие её мембранную локализацию [3–5]. Синглетный кислород повреждает липидную мембрану вирионов (системы репарации в вирионах отсутствуют), что приводит к изменению её реологии и нарушению способности к слиянию с клеточной мембраной. Противовирусная активность в серии соединений, имеющих одинаковый хромофор, может изменяться в широких пределах, в зависимости от положения и ориентации молекулы в липидном бислое [6]. Принципы создания противовирусных сенсibilizаторов, изученные на примере производных перилена, могут быть применены к другим фотоактивным молекулам.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-15-00158).

1. Mariewskaya K.A. et al. *Molecules* 2021 **26** 3971 [10.3390/molecules26133971]
2. Alferova V.A. et al. *Annu Rep Med Chem* 2022 **58** 93–156 [10.1016/bs.armc.2022.08.001]
3. Chistov A.A. et al. *Antivir Res* 2023 **209** 105508 [10.1016/j.antiviral.2022.105508]
4. Strakova P. et al. *Virus Res* 2023 **334** 199158 [10.1016/j.virusres.2023.199158]
5. Mariewskaya K.A. et al. *Molecules* 2023 **28** 6278 [10.3390/molecules28176278]
6. Mikhnovets I.E. et al. *Int J Mol Sci* 2023 **24** 16483 [10.3390/ijms242216483]

**AB-INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ Eu^{3+} МЕТОДОМ CASSCF**

В.М. Коршунов¹, А.Я. Фрейдзон², И.В. Тайдаков¹

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
e-mail: korshunovvm@lebedev.ru

Эффективность люминесценции координационных соединений трехвалентных ионов лантаноидов с органическими лигандами определяется совокупностью процессов переноса энергии электронного возбуждения, излучательных и безызлучательных процессов релаксации [1]. В таких веществах органические лиганды поглощают энергию падающего излучения и передают на ион лантаноида через первое возбужденное триплетное состояние лигандов. Для эффективного необходимо обеспечить достаточную заселенность триплетного состояния, что достигается увеличением скорости интеркомбинационной конверсии (ISC) из синглетного состояния в триплетное ($S_1 \rightarrow T_1$). Вероятность такого процесса описывается формулой Маркуса и поэтому зависит от квадрата матричного элемента данного перехода $S_1 \rightarrow T_1$. Известно, что введение в молекулу тяжелого атома позволяет увеличить вероятность конверсии за счет усиления спин-орбитального взаимодействия (закон Z^4). Однако в настоящее время не было исследовано влияние тяжелого атома на фотофизические свойства координационных соединений ионов лантаноидов и отдельно чистых лигандов.

В настоящей работе была поставлена цель изучить влияние типа тяжелого атома (N, O, S, Se, Te) в органических лигандах из класса 1,3-дикетонов на энергии возбужденных состояний лигандов, спин-орбитальное взаимодействие, скорость процесса ISC и как, следовательно, квантовый выход люминесценции комплексов. Для этого были проведены измерения энергий и квантовых выходов методами люминесцентной спектроскопии и теоретические расчеты энергетической структуры лигандов в составе комплексов. Расчеты проводились с помощью метода самосогласованного поля полного активного пространства (CASSCF) для модельных соединений. Для расчета энергий состояния использовалась поправка во втором порядке теории возмущений Меллера-Плессета (XMCQDPT2). Полученные значения энергий сверялись с экспериментальным

Установлены ранее не известные закономерности «структура-свойство» в соединениях из данного класса. В частности выявлена зависимость типов возбужденных состояний от типа гетероатома.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект No 23-23-00429).

[1] Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V. Basics of Lanthanide Photophysics // Lanthanide Luminescence / ed. Hänninen P., Härmä H. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. Vol. 7. P. 1–45.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И L-ФЕНИЛАЛАНИНА

С.В. Костромин, А.М. Бородина, С.В. Бронников

Институт высокомолекулярных соединений РАН

e-mail: k-serg-v@mail.ru.ru

Углеродные квантовые точки (УКТ) являются хронологически последними представителями наноразмерных частиц углерода. УКТ производятся из природного сырья, нетоксичны, биосовместимы и обладают интенсивной настраиваемой фотолюминесценцией (ФЛ). Характеристики ФЛ в значительной степени определяются внутренней структурой УКТ, наличием дефектов поверхности и типом атомов или групп атомов, находящихся на поверхности УКТ.

В настоящей работе гидрофобные азотсодержащие УКТ были получены с использованием лимонной кислоты и L-фенилаланина путем гидротермального синтеза при оптимальных условиях (температура $T = 200$ °С и время $t = 9$ ч) и исследованы с помощью различных методов. Схема получения УКТ представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема синтеза углеродных квантовых точек из лимонной кислоты и фенилаланина

УКТ хорошо растворимы в органических растворителях (этанол, хлороформ, диметилформамид и ксилол). При длине волны возбуждения 350 нм УКТ, растворенные в этаноле, демонстрируют интенсивную ФЛ ($\lambda_{em} = 470$ нм) с квантовым выходом 36,5%.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, наночастицы УКТ имеют форму, близкую к сферической со средним размером 2,4 нм. ИК-спектр УКТ подтвердил наличие кислород- и азотсодержащих групп на поверхности УКТ. Химический состав поверхности УКТ, определенный с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, обнаружил высокое содержание углерода (85,5%). С использованием Раман-спектроскопии установлено преобладание упорядоченных углеродных структур в УКТ.

При введении в полимерные матрицы (полиметилметакрилат и эпоксидная смола), УКТ обнаруживают хорошую диспергируемость и сохраняют высокую ФЛ.

ВЛИЯНИЕ ОБОЛОЧКИ SiO₂ НА УСИЛЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ МОНОКЛИННОГО Y₂O₃:Eu³⁺

А. Костюков^{1,2}, А. Нашивочников^{1,2}, Е. Шуваракова¹, М. Рахманова³

¹ Институт катализа СО РАН

² Новосибирский государственный университет

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

e-mail: ant.kostyukov@mail.ru

Среди редкоземельных элементов значительный интерес представляет Eu³⁺ благодаря своей интенсивной узкополосной люминесценции в красной области спектра. Y₂O₃:Eu³⁺ на основе кубической структуры является хорошо известным неорганическим люминофором, который интенсивно исследуется. Альтернативой кубической структуре для допирования редкоземельными элементами является моноклинная фаза Y₂O₃. Как показано авторами, нанолюминофоры на ее основе обладают более перспективными характеристиками, прежде всего, с точки зрения цветовых координат и квантового выхода [1]. Хорошо известно, что наноразмерные люминофоры, допированные редкоземельными ионами, имеют значительно меньший квантовый выход по сравнению с крупнокристаллическими аналогами. Для решения этой проблемы в работе была применена стратегия покрытия поверхности нанолюминофоров на основе моноклинного Y₂O₃:Eu³⁺ оболочкой из SiO₂. Данный подход позволил добиться существенного улучшения фотолюминесцентных свойств.

В качестве ядра для получения структур «ядро-оболочка» были использованы сферические наночастицы *m*-Y₂O₃:Eu³⁺ с высокой кристаллическостью и диаметром 18 нм, синтезированные лазерным методом. По данным HRTEM и HAADF-STEM оболочка SiO₂ толщиной около 1,5 нм равномерно покрывала ядро [2]. Было показано, что оболочка SiO₂ и последующий отжиг образцов при температуре 1000 °С увеличивает абсолютный квантовый выход фотолюминесценции Eu³⁺ при λ_{возб.} = 395 нм с 18% до 91%. При этом сохраняется размер частиц *m*-Y₂O₃:Eu³⁺. Насколько нам известно, полученный квантовый выход превышает известные значения для оксидных нанолюминофоров, допированных Eu³⁺, и сопоставим с коммерчески доступными красными микронными люминофорами.

Полученные результаты показывают, что наночастицы *m*-Y₂O₃:Eu³⁺@SiO₂ с интенсивной красной люминесценцией имеют значительный потенциал для использования в светодиодах, дисплеях высокого разрешения, технологиях биовизуализации, защитных чернилах и во многих других приложениях.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-00106).

1. Kostyukov A.I., Panchenko V.N., Nashivochnikov A.A., et.al. *Ceramics International*. 2023. V.49. N24, Part 15. P.41158-41166.
2. Kostyukov A.I., Shuvarakova E.I., Nashivochnikov A.A., et.al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. V.966. 171566:1-6.

ЛЮМИНОФОРЫ И СЦИНТИЛЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ ОКСИДНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ, АКТИВИРОВАННЫЕ Eu

*В.А. Кравец, Е.В. Дементьева, Т.Б. Попова, Б.Е. Бураков, М.А. Яговкина,
А.В. Нацекин, М.В. Заморянская*

ФТИ им. А. Ф. Иоффе Российской Академии Наук, г. Санкт-Петербург
e-mail: vladislav2033@yandex.ru

Стекла, активированные редкоземельными ионами, являются перспективными материалами для создания сцинтилляторов или люминесцентных экранов. Основным преимуществом стекол перед объемными кристаллами является то, что стекла легче синтезировать и придавать им нужную форму.

В данной работе методом варки шихты в тиглях были синтезированы висмут-боросиликатные стекла ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-SrO-ZnO}$) и боросиликатные стекла ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaO-CaO}$) с различной концентрацией активатора.

В качестве редкоземельного активатора в стекле был выбран Eu^{3+} , обладающий интенсивной люминесценцией в красном оптическом диапазоне. Также Eu^{3+} можно использовать в качестве люминесцентного зонда, спектр которого крайне чувствителен к структурным изменениям легированного материала.

Синтезированные образцы были исследованы следующими методами: локальная катодолуминесценция, фотолюминесценция, рентгенодифракционный фазовый анализ, рентгеноспектральный микроанализ, ртвовая электронная микроскопия.

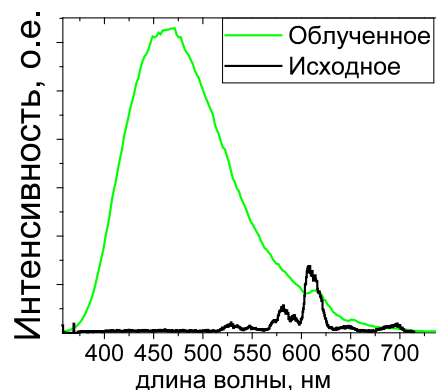
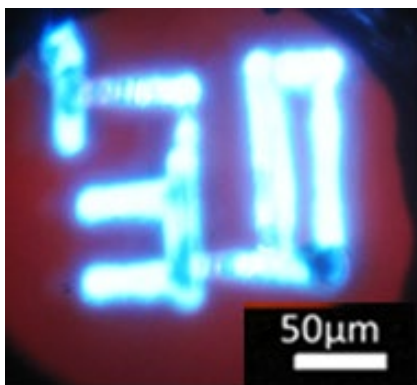


Рис. КЛ-микроскопия модифицированных электронным пучком областей и КЛ спектры боросиликатного стекла.

Были исследованы концентрационные зависимости интенсивности катодолуминесценции и фотолюминесценции от содержания активатора в стеклах. Были исследованы результаты воздействия электронного пучка с разными плотностями мощности на стекла. Было показано, что в области облучения наблюдались изменения рельефа. Оценена температура нагрева образцов при различной плотности облучения электронным пучком. Показано, что в облученных областях изменяется состав. Показано, что, при разных плотностях облучения значительно изменяются люминесцентные свойства стекол. Установлено, что в боросиликатном стекле при облучении электронами ионы Eu^{3+} частично переходят в Eu^{2+} . Висмутовые стекла показали большую устойчивость состава и катодолуминесцентных свойств при облучении электронным пучком средних энергий.

ФОТОАКТИВИРУЕМЫЕ ПРОЛЕКАРСТВА Pt(IV) ДЛЯ ТЕРАПИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ

О.О. Красновская^{1,2}, *Д.В. Спектор*^{1,2}, *А.А. Бублей*¹, *А.О. Жарова*¹, *Р.А. Акасов*³,
*Е.В. Хайдюков*³, *В.С. Покровский*⁴, *Бабаева Г.*⁴, *А.Н. Ванеев*^{1,2}, *А.С. Ерофеев*^{1,2}, *П.В. Горелкин*^{1,2},
*Д.А. Скворцов*¹, *Д.А. Ипатов*¹, *Д.М. Мазур*¹, *А.А. Костюков*⁵, *В.А. Кузьмин*⁵, *Е.К. Белоглазкина*¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия

³ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Москва, Россия

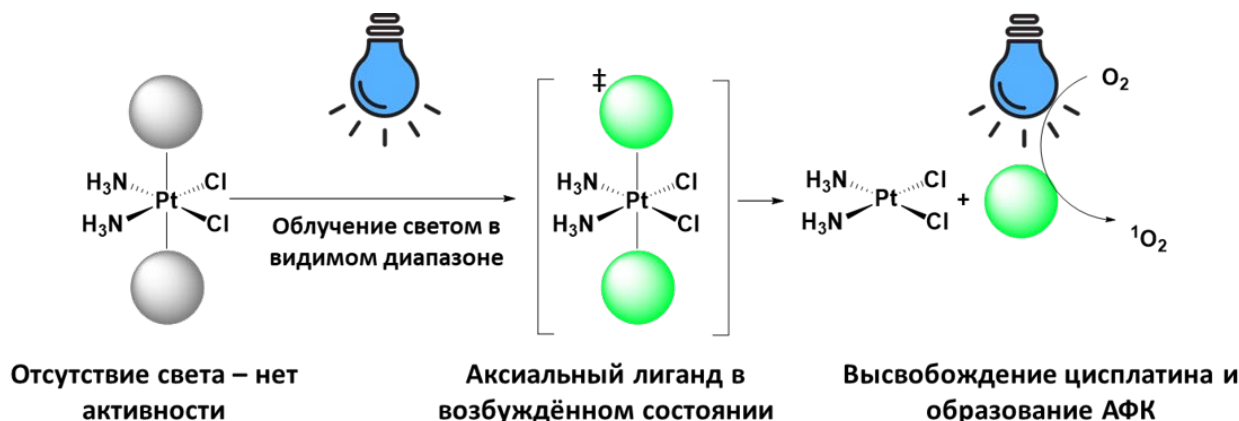
⁴НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина

⁵Институт биохимической физики им. Эммануэля РАН, Москва, Россия

e-mail: krasnovskaya@gmail.com

Одним из подходов к преодолению проблемы низкой селективности координационных соединений Pt(IV) является создание пролекарств Pt(IV), которые способны высвобождать комплекс Pt(II) при облучении светом. В рамках данного подхода в аксиальное положение пролекарства Pt(IV) вводится молекула-фотопоглотитель, которая под действием света переходит в возбуждённое состояние, в котором способна переносить электрон из внешней среды или из собственной структуры на центр Pt(IV), в результате чего высвобождаются аксиальные лиганды и исходный комплекс Pt(II). Преимуществом данных комплексов является контролировать высвобождение цитотоксичных соединений в заданной области, минимализируя воздействие на здоровые ткани. При этом, аксиальный лиганд может выступать не только как фотокатализатор восстановления Pt(IV) до Pt(II), но и как самостоятельный агент фотодинамической терапии.

Нами разработаны фотоактивируемые пролекарства Pt(IV), с лигандами на основе рибофлавина, борди-пиррометенов представляющие собой агенты фотоактивируемой химиотерапии и фотодинамической терапии. Показано, что разработанные координационные соединения способны к контролируемому фотовысвобождению цисплатина и генерации АФК; предложен механизм фотоиндуцированного высвобождения. Для конъюгата-лидера исследовано накопление в опухолевых тканях, а также терапевтическая эффективность *in vitro* и *in vivo*.



Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-15-00182

КОМПЛЕКСЫ Ir(III) – ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ГИПОКСИИ

*И.С. Критченков¹, М. Самандарсангари¹, Н.А. Жарская¹,
С.А. Силонов^{1,2}, Е.Е. Галенко¹, Д.О. Карпицкая¹, С.П. Туник¹*

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

²Институт цитологии РАН, г. Санкт-Петербург

e-mail: ilya.kritchenkov@gmail.com

В результате проведенной работы нами синтезированы, охарактеризованы и изучены два новых фосфоресцентных бисциклометаллированных комплекса Ir(III) с дииминовыми лигандами. Комплексы обладают хорошим сенсорным откликом на изменение концентрации кислорода, что приводит к увеличению квантовых выходов и времен жизни в 2,8–5,5 раза при удалении кислорода из аэрированных водных растворов. Биологические испытания на клеточной линии CHO-K1 показали, что эти соединения обладают низкой токсичностью, быстрой интернализацией в клетки и локализацией преимущественно в лизосомах. Для наиболее перспективного комплекса **Ir1** были проведены эксперименты по визуализации времени жизни фосфоресценции, показавшие, что данный сенсор заметно изменяет значения времени жизни фосфоресценции в клетках от 1,8 до 4,1 мкс при переходе от нормоксии к моделируемой частичной гипоксии.

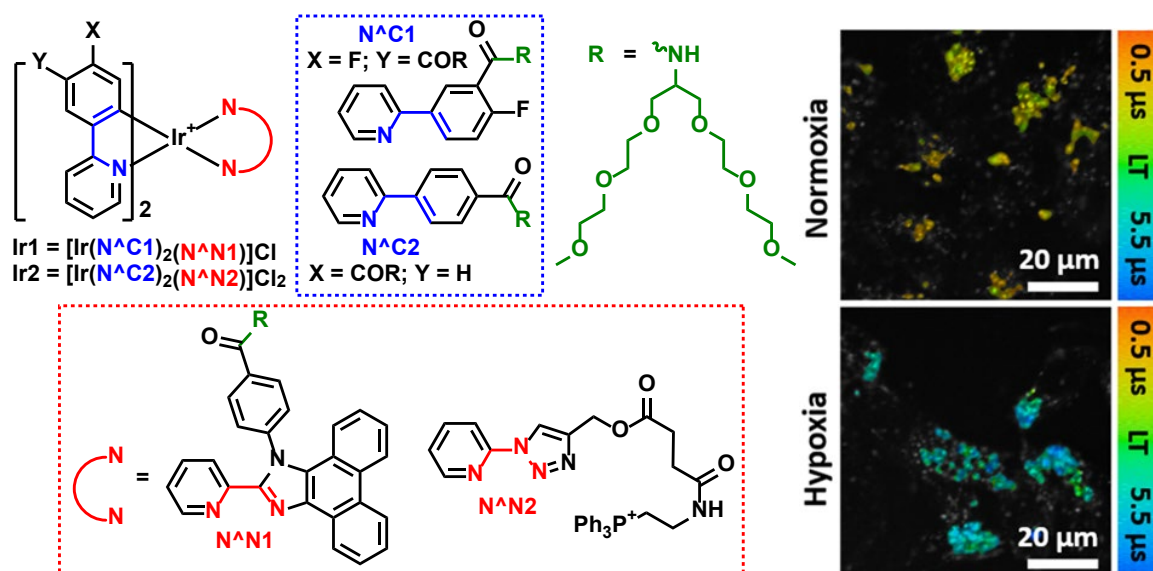


Рис. 1. Структуры полученных комплексов Ir(III) (слева).

Распределение времени жизни фосфоресценции в клетках CHO, инкубированных с комплексом **Ir1** в условиях нормоксии и частичной гипоксии (справа).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что комплекс **Ir1**, как и ранее описанные нами его аналоги с эмиссией в красном и БИК диапазоне, могут быть успешно применены для оценки кислородного статуса биообъектов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 21-53-12028).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСА ВОДИРУ С ЦИСПЛАТИНОМ

К. Ксенофонтова, А. Кернер, А. Крестова, Е. Борисовская, Е. Молчанов

Ивановский государственный химико-технологический университет

e-mail: arenrek@gmail.com, kvk@isuct.ru

Разработка систем отслеживания противоопухолевых препаратов платины посредством их флуоресцентной маркировки производными борфторидных комплексов дипиррометена (BODIPY) – это новая, динамично развивающаяся область современной химической науки.

Вначале был проведен синтез и идентификация методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии комплекса 1,3,5,7-тетраметил-8-(4-пиридинил)-4,4-дифтор-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацена с цисплатином (cis-Pt-4P-BDP) (рис. 1).

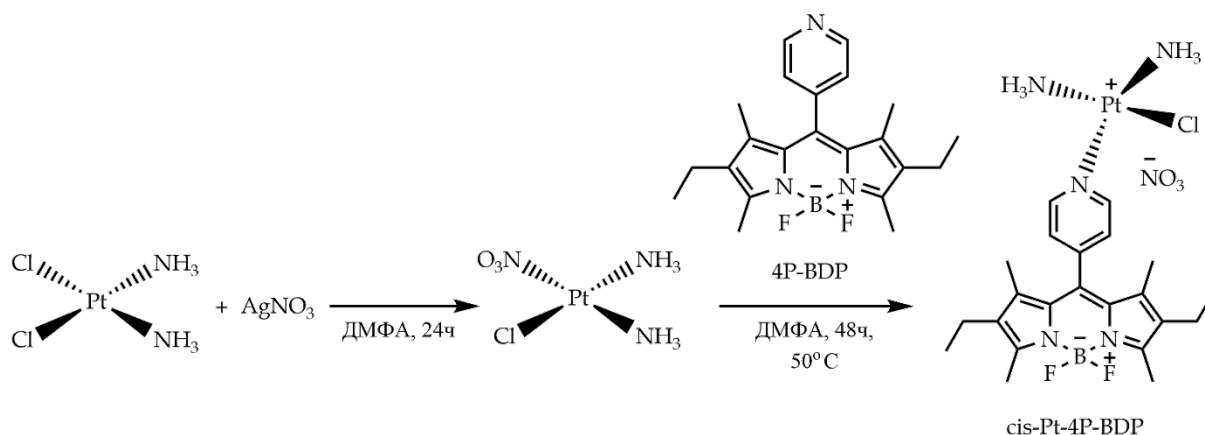


Рис. 1. Схема синтеза cis-Pt-4P-BDP

Далее были получены спектры поглощения, спектры флуоресценции и спектры люминесценции синглетного кислорода, а также определены молярные коэффициенты поглощения, квантовые выходы флуоресценции, времена жизни возбужденного состояния и квантовые выходы генерации синглетного кислорода cis-Pt-4P-BDP в свободном виде и в присутствии модельного транспортного белка плазмы крови бычьего сывороточного альбумина в различных органических растворителях и растворах, моделирующих внеклеточные жидкости организма.

В заключение была определена концентрация полумаксимального ингибирования cis-Pt-4P-BDP по отношению к резистентным и нерезистентным к химиотерапии культурам раковых клеток.

Таким образом, cis-Pt-4P-BDP является перспективным тераностическим агентом за счет уникальности его фотофизических свойств, цитотоксичности и водорастворимости.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-00337) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ ТИПА АЛМАЗ-НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ФОТОНИКИ

*С.В. Кузнецов¹, В.С. Седов¹, А.К. Мартыанов¹, Ю.А. Ермакова¹, В.Ю. Пройдакова¹,
А.А. Александров¹, И.А. Тяжелов¹, К.Н. Болдырев², В.В. Воронов¹, Л.В. Тарала³,
Н.Ю. Табачкова^{1,4}, В.М. Кориунов⁵, И.В. Тайдаков⁵*

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук

²Институт спектроскопии Российской академии наук

³Северо-Кавказский федеральный университет

⁴НИТУ МИСИС

⁵Физический институт им.П.Н. Лебедева Российской академии наук

e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Развитие исследований биомолекул и кристаллической структуры веществ требует использования мощных источников рентгеновского излучения. Для их эффективной работы необходимы детекторы и визуализаторы с высокой теплопроводностью, твердостью и стабильными характеристиками при интенсивном и длительном воздействии ионизирующего излучения. Одним из наиболее надежных материалов для этих целей является алмаз. Монокристаллические алмазы с центрами окраски азот-вакансия (NV), выращиваемыми методами высокого давления – высокая температура (HPHT) или химическим осаждением из паровой фазы (CVD), ограничены по размеру несколькими миллиметрами в толщину и десятками дюйма по апертуре. Альтернативой являются пленки поликристаллического алмаза (PCD), диаметр которых может достигать 7 дюймов, а толщина — несколько миллиметров. Дальнейшее развитие подхода к получению новых сцинтилляционных материалов на основе алмаза лежит в синтезе композитных пленок, состоящих из прозрачной PCD-матрицы, выращенной методом CVD, и внедренных люминесцентных наночастиц [1].

В работе представлены результаты по синтезу композитных пленок алмаза с порошками $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, EuF_3 , $SrF_2:Eu$, $SrF_2:Eu:Ba$, $SrF_2:Pr$, $\beta-NaGdF_4:Eu$, $\beta-NaGdF_4:Eu@NaYF_4$ и $\beta-NaGdF_4:Eu@NaYF_4@NaYF_4$. Зарегистрированы спектры фото- и рентгенолюминесценции, а также спектры возбуждения и кинетики люминесценции. Определено влияние условий роста алмаза (вакуум, температура 800-900 °С, водород-метановая плазма) на внедряемые частицы и их люминесцентные характеристики. Определены составы, демонстрирующие наибольшие величины фото- и рентгенолюминесценции, а также условия их эффективного вращения в алмаз.

Проведена первичная апробация композитных пленок в качестве визуализатора синхротронного излучения.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-13-00401).

[1] V. Sedov, S. Kuznetsov, A. Martyanov, V. Ralchenko. *Functional Diamond* (2022) **2:1** (2022) 53.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ В МАТРИЦЕ ФТОРФОСФАТНОГО СТЕКЛА

*Е.В. Кулебякина¹ М.Л. Скориков¹, Е.В. Колобкова^{2,3}, М.С. Кузнецова⁴, М.Н. Батаев⁴,
В.В. Белых⁵, Д.Р. Яковлев^{1,5}*

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

²Университет ИТМО

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт

⁴Санкт-петербургский государственный университет

⁵Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund

e-mail: kulebyakinaev@lebedev.ru

Свинцово-галлоидные перовскитные полупроводники известны уже более ста лет. Однако, лишь недавно они стали многообещающей платформой для применения в фотовольтаике, что стимулировало исследования в различных направлениях, раскрывающих многие преимущества перовскитов. Среди них устойчивость к дефектам, высокий квантовый выход, высокая эффективность ориентации спина светом, простота синтеза и возможность формирования нанокристаллов (НК). В частности, перовскитные НК могут быть очень перспективными для светоизлучающих устройств, поскольку имеют относительно узкий спектр излучения с центральной длиной волны, контролируемой составом аниона и размером НК. Однако коллоидные свинцово-галлоидные НК перовскитов обладают довольно низкой стабильностью при воздействии воздуха, влажности, повышенной температуры или интенсивного света. Проблема стабильности была решена путем синтеза неорганических свинцово-галлоидных НК в стеклянной матрице. В настоящей работе методом спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) экспериментально исследована низкотемпературная экситонная динамика в НК перовскитов двух составов: CsPb(Cl,Br)₃ и CsPbBr₃, заключенных в матрицу фторфосфатного стекла. В результате исследования их оптических свойств в зависимости от температуры, состава и размера нанокристаллов было установлено, что увеличение размера НК CsPbBr₃ и CsPb(Cl,Br)₃ в матрице из фторфосфатного стекла приводит к увеличению их спектральной однородности. Температурное тушение ФЛ НК перовскитов в стекле не сопровождается увеличением скорости затухания ФЛ и связано с активацией носителей в поверхностные ловушки. Увеличение температуры приводит к активационному увеличению ширины линии ФЛ НК CsPbBr₃ в стекле, причем энергия активации близка к энергетическому расстоянию между двумя нижележащими уровнями размерного квантования. Экситонная динамика ФЛ НК перовскитов в стекле при низких температурах характеризуется тремя компонентами затухания со временем жизни от субнаносекунд до десятков микросекунд. Трехкомпонентная динамика объясняется релаксацией носителей в неглубокие ловушки. При температурах, превышающих 100 К, наблюдается рост времени затухания ФЛ с температурой в НК перовскитов в стекле, что объясняется активацией носителей заряда в возбужденные состояния. Temperature-dependent photoluminescence dynamics..., направлена в Physical Review B, <http://arxiv.org/abs/2312.16685>

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ КОМПЛЕКСЕ ТЬ(III) С ТЕТРА-1,3-ДИКЕТОН КАЛИКС[4]АРЕНОМ

Д. Лапаев¹, В. Никифоров¹, С. Судакова², С. Подъячев², А. Мустафина²

¹КФТИ – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН

²ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение

ФИЦ КазНЦ РАН

e-mail: d_lapaev@email.ru

Каликс[4]арен является термодинамически стабильной и хорошо себя зарекомендовавшей базовой платформой для конструирования различных люминесцентных систем благодаря трехмерной структуре, способной гибко перестраиваться. Это достигается за счет изменения типа метиленовых мостиков (соединяющих между собой фенольные звенья), а также путем встраивания по верхнему и нижнему ободам различных функциональных хромофорных и хелатирующих групп, способных образовывать комплексы с трехвалентными ионами лантаноидов и выступать в качестве дополнительных сенсibilизаторов лантанидной люминесценции. Особый интерес для изучения представляют каликсареновые комплексы лантаноидов(III) с β -дикетонатными лигандами. Фотофизическая особенность таких систем в том, что в них световая энергия поглощается как самим каликс[4]ареном, так и хромофорными группами β -дикетонатных лигандов. Затем энергия возбуждения внутримолекулярно передается иону металла, который излучает ее в виде узкополосной люминесценции. Также возможна миграция энергии между различными функциональными группами. Для целенаправленного молекулярного дизайна подобных соединений с эффективной лантанидной люминесценцией важно понимать роль каликс[4]ареновой платформы в процессах поглощения и передачи энергии от лигандов к иону металла. В докладе сообщается о результатах исследования методами люминесцентной спектроскопии лазерно-индуцированных фотофизических процессов в растворе комплекса Ть(III) с тетра-1,3-дикетон каликс[4]ареном. Анализ моделирования кинетики люминесценции ионов Ть³⁺ в данном образце, а также во вспомогательных образцах при различных температурах позволил предположить модель доминирующих каналов переноса энергии и соответствующие механизмы безызлучательной релаксации. Полученные результаты представляют большой фундаментальный и прикладной интерес, поскольку могут быть использованы для создания новых комплексов лантаноидов(III) с эффективной люминесценцией на основе β -дикетонатных лигандов и каликс[4]ареной платформы.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012>).

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ СКАНДИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ YSAG:Cr

В.А. Лапин, Ф.Ф. Малявин, О.М. Чапура, Е.А. Бражко

Северо-Кавказский федеральный университет
e-mail: fedormalyavin@mail.ru

Катионы трехвалентного хрома (Cr^{3+}) в матрице иттрий алюминиевого граната могут выступать в качестве сенсibilizаторов ионов Nd^{3+} , что важно для создания энергоэффективных твердотельных лазеров с солнечной накачкой. Свойства катионов хрома во многом зависят от матрицы материала. Цель проведенных исследований – изучение влияния катионов скандия в матрице иттрий скандий алюминиевого граната (YSAG) на люминесцентные свойства катионов Cr^{3+} . В данной работе впервые были синтезированы и исследованы образцы оптически прозрачной керамики на основе YSAG:Cr : A50 – $\{\text{Y}_{2.80}\text{Sc}_{0.20}\}[\text{Cr}_{0.005}\text{Sc}_{1.00}\text{Al}_{0.995}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$; CA4 – $\{\text{Y}_{2.88}\text{Sc}_{0.12}\}[\text{Cr}_{0.005}\text{Sc}_{0.08}\text{Al}_{1.915}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$; CA0 – $\{\text{Y}_3\}[\text{Cr}_{0.005}\text{Al}_{1.995}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$; C27 – $\{\text{Y}_{2.20}\text{Sc}_{0.80}\}[\text{Cr}_{0.005}\text{Sc}_{0.20}\text{Al}_{1.795}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$; C50 – $\{\text{Y}_{1.50}\text{Sc}_{1.50}\}[\text{Cr}_{0.005}\text{Sc}_{0.20}\text{Al}_{1.795}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$.

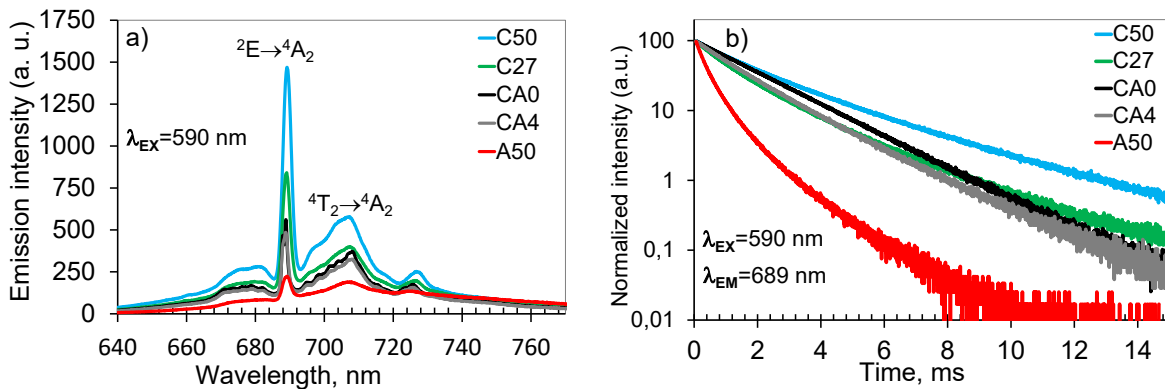


Рис. 1. Спектры люминесценции образцов керамики (а) и кинетика затухания люминесценции (б)

Обнаружено, что в YSAG:Cr увеличение содержания скандия в додекаэдрической позиции от 4 ат.% (CA4) до 50 ат.% (C50) приводит к уменьшению параметра кристаллической решётки твердого раствора от 12,0122 до 11,8829 Å, к повышению интенсивности люминесценции связанной с переходами ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ и ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ и эффективного времени жизни возбужденного состояния от 1,71 до 2,72 мс. В тоже время возрастание концентрации скандия в октаэдрической позиции от 4 ат.% (CA4) до 50 ат.% (A50) приводит к увеличению параметра кристаллической решётки YSAG:Cr от 12,0122 до 12,1512 Å; к снижению интенсивности люминесценции и эффективного времени жизни возбужденного состояния от 1,71 до 0,71 мс. Сделано предположение о возможности целенаправленного изменения эффективности процессов фосфоресценции и флюоресценции катионов Cr^{3+} в YSAG:Cr, посредством изменения концентрации скандия в додекаэдрической и октаэдрической позиции кристаллической решетки граната.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (FSRN-2022-0015) с использованием научного оборудования центра коллективного пользования СКФУ.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ ТРИАЗОЛА И ПИРИДИНА: СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ

Е. Лидер¹, Е. Санженикова¹, К. Смирнова¹, И. Поздняков², А. Потапов¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН

e-mail: lisalider@gmail.com

Исследование комплексов лантанидов(III) с различными классами органических лигандов является актуальным направлением современной химии, поскольку данные соединения интересны благодаря их фотолюминесцентным свойствам и возможности использования для создания OLED-материалов и маркеров для биовизуализации.

Данная работа посвящена координационным соединениям ряда редкоземельных металлов с производными триазола – 1-(1H-бензимидазол-1-ил-метил)-1H-бензотриазолом (L^1), бис(1,2,4-триазол-1-ил)метаном (L^2), – и пиридина – 4-пиридинкарбоновой (HL^3) и 3-пиридинкарбоновой (HL^4) кислотами. Все комплексы охарактеризованы стандартным набором физико-химических методов анализа. Показано, что соединения на основе производных триазола являются полимерами с общими формулами $[Ln(L^1)_2(H_2O)(NO_3)_3]_n$ [1] и $[Ln(L^2)_2(NO_3)_3]_n$ [2], где ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}$ и Gd^{3+}). С производными пиридина получены разнолигандные комплексы с 1,10-фенантролином (phen) в качестве второго лиганда состава $[Ln_2L_2(phen)_2(OAc)_4]$, где $L = L^3, L^4$; $Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$ (рис. 1).

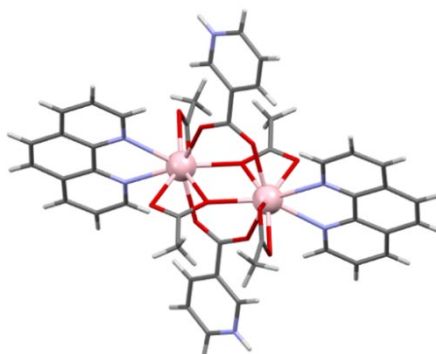


Рис. 1. Строение разнолигандного комплекса $[Eu_2(L^4)_2(phen)_2(OAc)_4]$.

Исследованы фотолюминесцентные свойства исходных лигандов и всех комплексов лантанидов(III) – получены данные о квантовых выходах люминесценции и временах жизни возбужденных состояний. Для комплексов европия(III) и тербия(III) наблюдается интенсивное свечение характерных для этих металлов цветов. В спектрах возбуждения люминесценции и эмиссии комплексов присутствуют узкие полосы характерные для ионов лантанидов(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-73-10207.

[1] Ivanova, E.A., et.al. *Inorganica Chimica Acta*, 2023, **557**, 121697

[2] Ivanova, E.A., et.al. *Inorganics*, 2023, **11(8)**, 317

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРМАНАТОВ $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ЛИБО $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

*О.А. Липина, А.В. Чванова, Л.Л. Сурат, Я.В. Бакланова,
А.Ю. Чуфаров, А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков*

Институт химии твердого тела, УрО РАН
e-mail: LipinaOlgaA@yandex.ru

В данной работе впервые синтезированы и изучены тетрагерманаты $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.99-x}\text{Bi}_{0.01}\text{Sm}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($x = 0.05-0.5$, $\Delta x = 0.05$) и $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.99-x}\text{Bi}_{0.01}\text{Eu}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($x = 0.1-0.8$, $\Delta x = 0.1$). По результатам рентгенографических исследований установлено, что все соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр.гр. $C2/c$, $Z = 4$. Кристаллическая решетка германатов состоит из димеров M_2O_7 ($\text{M} = \text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} или Sm^{3+}), цепочек $[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]$ и атомов Ва, координированных десятью атомами кислорода. При возбуждении УФ излучением порошки люминесцируют в области 310–550 нм ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ переход в Bi^{3+}), а также в области 550–730 нм ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ переходы в Sm^{3+} или $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ в Eu^{3+}). Нагрев люминофоров $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.94}\text{Bi}_{0.01}\text{Sm}_{0.05}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.89}\text{Bi}_{0.01}\text{Eu}_{0.1}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ приводит к неравномерному уменьшению интенсивности люминесцентных пиков. Было обнаружено, что отношение интенсивностей флуоресценции (FIR) между широкой полосой при 310–550 нм и пиками в длинноволновой области может быть успешно использовано в качестве температурнозависимой характеристики. Абсолютные/относительные значения чувствительности для германатов $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ и $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ достигают $0.19\% \times \text{K}^{-1}/0.80\% \times \text{K}^{-1}$ и $1.63\% \times \text{K}^{-1}/0.48\% \times \text{K}^{-1}$ соответственно. Приведенные характеристики свидетельствуют о том, что образцы $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ или $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ могут быть использованы в качестве люминесцентных материалов для бесконтактного измерения температуры.

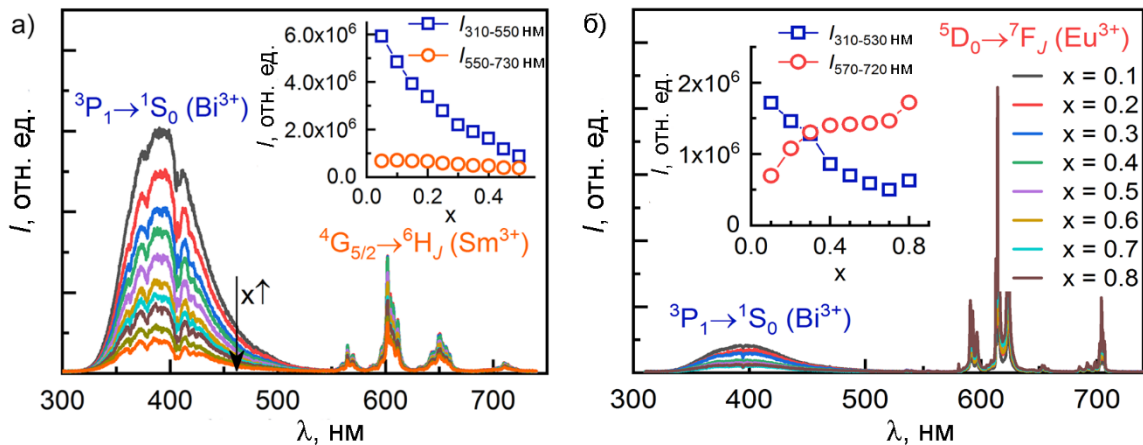


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.99-x}\text{Bi}_{0.01}\text{Sm}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$, $\lambda_{\text{ex}} = 291$ нм (а) и $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.99-x}\text{Bi}_{0.01}\text{Eu}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$, $\lambda_{\text{ex}} = 305$ нм (б)

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-73-10090).

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИСТОЧНИКИ СВЕТА НА ОСНОВЕ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

*Д.А. Лыпенко¹, А.В. Дмитриев¹, Т.Г. Чулкова², А.В. Якиманский², А.С. Бурлов³,
П.С. Самохвалов⁴, П.С. Грибанов⁵, С.Н. Осипов⁵, Е.И. Мальцев¹*

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

² Институт высокомолекулярных соединений РАН

³ НИИ Физической и органической химии ЮФУ

⁴ Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”

⁵ Институт элементоорганических соединений РАН им. А. Н. Несмеянова

e-mail: dalypenko@gmail.com

Основным преимуществом органических светодиодных устройств (OLED) по сравнению с неорганическими (LED) является возможность изготовления источников света большой площади, в том числе на гибкой основе. Молекулярный дизайн люминофоров и подбор соотношения компонентов в светоизлучающих слоях OLED-устройств позволяет широко варьировать спектральный диапазон излучения, что открывает возможность их практического использования для освещения, дизайна интерьеров, в автомобильной промышленности, агрофотонике. Важным условием для их внедрения по-прежнему остается снижение себестоимости, повышение энергоэффективности и увеличение срока службы.

Для получения источников света с белым цветом излучения нами была проведена оптимизация многослойных OLED-устройств на основе низкомолекулярных органических соединений с несколькими монохромными светоизлучающими слоями. Варьировалась как толщина рабочих слоев, так и последовательность их расположения. В результате были получены светодиодные устройства, излучающие белый свет различных оттенков.

Формирование многослойных OLED-структур методом полива из растворов существенно снижает себестоимость конечных изделий. В ходе нашей работы были изготовлены пятислойные полимерные устройства на основе полизамещенных полифлуоренов. Изученные светодиоды излучали белый свет различных оттенков в зависимости от химического строения светоизлучающего полимера. Максимальная яркость устройств достигала 9300 кд/м². Тем же методом был получен ряд образцов с белым спектром излучения на основе композитов полифлуорен/квантовые точки (КТ). OLED на основе этих композитов демонстрируют более высокие ЭЛ характеристики при использовании КТ с полимер-адаптивными лигандами.

В настоящее время нами активно ведутся исследования OLED-устройств на основе соединений донорно-акцепторного типа, включающих бензтиадиазольные производные. Максимальная эффективность таких устройств достигала 4 кд/А.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН (№122011300052-1) и при поддержке РНФ (проект № 23-43-00060) (исследование ЭЛ свойств производных полифлуорена).

СВОЙСТВА ЕДИНИЧНЫХ ЦЕНТРОВ В ШИРОКОЗОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Е.Ф. Мартынович^{1,2}, В.П. Дресвянский^{1,2}

¹Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН,

²Иркутский государственный университет,

e-mail: femto@bk.ru

Анализируются возможности применения одиночных квантовых систем различной природы в широкозонных диэлектрических кристаллах в качестве рабочих центров в современных квантовых технологиях. Продемонстрированы уникальные результаты спектроскопического различения отдельных типов люминесцирующих дефектов, создаваемых интенсивным лазерным излучением или жёсткой радиацией в широкозонных диэлектрических средах, за счет применения дополнительных спектроскопических признаков – характеристик траекторий интенсивности люминесценции единичных дефектов (рис. 1). На примере кристалла фторида лития, облученного минимальной дозой слабого рентгеновского излучения в течение лишь 2 секунд, было выделено и зарегистрировано 11 типов различных радиационных дефектов в условиях, когда люминесценция возбуждалась лишь на одной длине волны 532 нм, а регистрация производилась лишь в красной области спектра. Всего в этой серии экспериментов было исследовано 144 центра. Из них по результатам измерений были выделены две большие группы, очевидно, собственных дефектов с почти одинаковыми величинами времени затухания люминесценции в обеих группах: 78 центров - $(17,49 \pm 0,072)$ нс и 46 центров - $(16,47 \pm 0,040)$ нс, но с существенно различающимися траекторными характеристиками, благодаря чему они и были дифференцированы. Остальные центры по комбинациям величин времени затухания и траекторных характеристик разделились на малые группы, включающие 3 или 2 центра или даже 1 центр. Таким образом, создан новый эффективный метод люминесцентной спектроскопии квантовых систем, отличающийся использованием характеристик траекторий интенсивности их люминесценции.

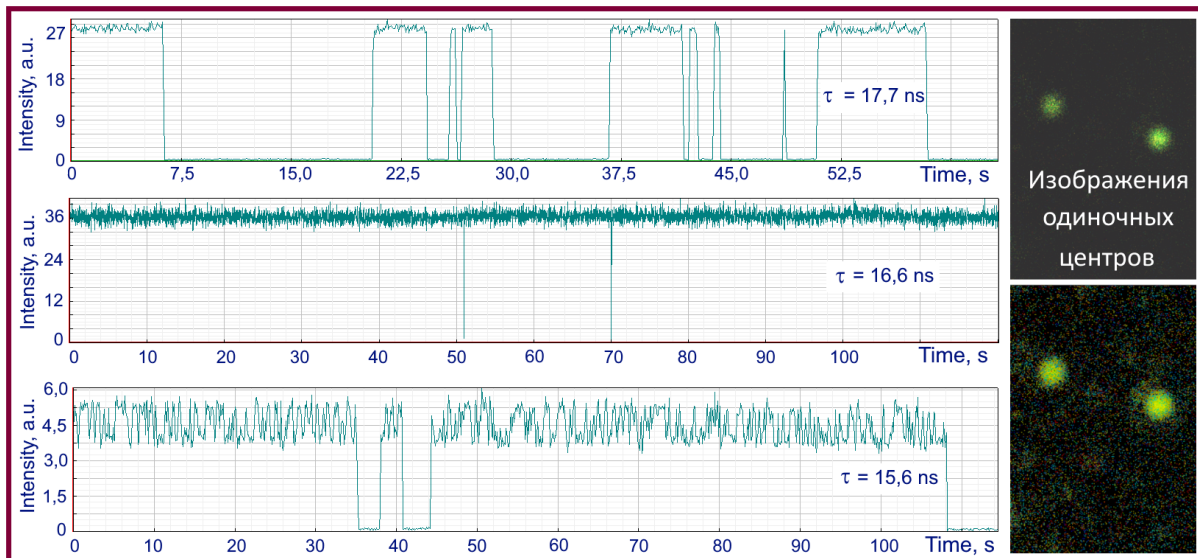


Рис. 1. Траектории трёх разных квантовых систем с близкими значениями t .

ВНУТРИСУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕАКЦИЯ [2 + 2]-КРОСС-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИАРИЛЭТИЛЕНОВ

Т.П. Мартьянов^{1,2}, *Е.Н. Ушаков*^{1,2}, *С.П. Громов*^{2,3}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

²Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН

³Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: martyanov.t@gmail.com

Реакция [2 + 2]-кросс-фотоциклоприсоединения (*кросс-ФЦП*), протекающая между двумя разными непредельными соединениями, обладает большим синтетическим потенциалом. Межмолекулярная реакция *кросс-ФЦП* диарилэтиленов в растворе характеризуется низким квантовым выходом из-за конкурирующих процессов *E-Z*-фотоизомеризации и коротких времен жизни электронно-возбужденных состояний. При этом для несимметричных дизамещенных этиленов в реакциях *кросс-ФЦП* возможно образование 36 различных изомеров циклобутана. Приведенные проблемы могут быть решены благодаря использованию супрамолекулярной самосборки с участием водородных связей молекул краунсодержащих диарилэтиленов и аммиоалкильных производных в псевдодимерные комплексы, олефиновые связи в которых предорганизованы для *кросс-ФЦП* (рис. 1).

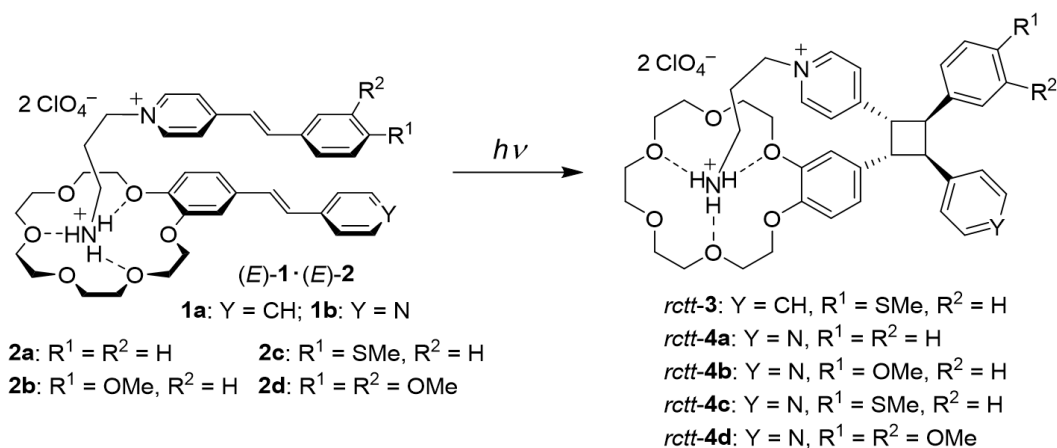


Рис. 1. Реакция *кросс-ФЦП*, протекающая в псевдодимерных комплексах

В случае, когда один олефин является электроноакцептором, а другой электронодонором, квантовый выход *кросс-ФЦП* может быть значительно снижен из-за конкурирующего процесса – фотоиндуцированного переноса электрона (ПЕТ). В настоящей работе исследовано влияние структуры электроноакцепторного компонента **2** и электронодонорного **1** на эффективность протекания реакции *кросс-ФЦП* в псевдодимерных комплексах (E)-**1** · (E)-**2**. Использована как стационарная (спектрофотометрия и спектрофлуориметрия), так и время-разрешенная спектроскопия.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00064).

ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, ВЛИЯНИЕ ПЛАВНЕЙ BaF_2 И H_3BO_3 НА ИХ СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

У. Марьина^{1,2}, Б. Синельников^{1,2}, Г. Меграбян^{1,2}, В. Дубровский^{1,2}, Н. Гусев^{1,2}

¹ООО НПФ «ЛЮМ»

² ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

*e-mail: ulyana.lum@mail.ru

Люминесцентные материалы на основе иттрий-алюминиевого граната, легированные редкоземельными ионами Ce^{3+} , известны давно и нашли применение в производстве фотокамер, электронно-лучевых трубок, дозиметров, люминесцентных ламп, сцинтилляторов для медицины. В настоящее время они пользуются большим спросом при производстве белых светодиодов, которые получают благодаря сочетанию излучения синего полупроводникового кристалла InGaN с желтым люминофором $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$. Одним из способов улучшения светотехнических характеристик светодиода является повышение интенсивности излучения люминофора путем добавления в него плавней, например, бария фтористого BaF_2 [1] или борная кислота H_3BO_3 .

Работа посвящена исследованию влияния плавней BaF_2 и H_3BO_3 на структурные и люминесцентные свойства люминофора на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия. Основная цель исследования – повышение интенсивности люминесценции и снижение среднего размера частиц синтезируемых образцов люминофоров. Для этого синтезированы твердофазным методом образцы люминофоров с содержанием плавней BaF_2 и H_3BO_3 от 0 до 8 % от массы шихты. Проведен их рентгенофазовый и гранулометрический анализ, исследована поверхностная структура кристаллитов, изучены морфологические характеристики и фотолюминесцентные свойства порошков. Установлено, что применение BaF_2 в качестве плавня повышает интенсивность люминесценции, снижает количество частиц мелкой и крупной фракции, повышает его монодисперсность. Максимальная интенсивность люминесценции зарегистрирована при концентрации BaF_2 равной 6 % от массы шихты. Использование в качестве плавня H_3BO_3 в тех же процентных соотношениях так же увеличивает интенсивность, но при этом увеличивает и размер частиц, что является нежелательным эффектом. Исследованы серии экспериментальных образцов с комбинацией двух плавней, при этом BaF_2 вводился в количестве 6 % от массы, что является наилучшим показателем по интенсивности, концентрация H_3BO_3 изменялась от 0 до 5 %. Установлено, что максимальная интенсивность наблюдается при концентрации H_3BO_3 3 % от массы шихты. Использование плавней BaF_2 и H_3BO_3 при синтезе люминофоров $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, положительно влияет на их люминесцентные свойства и гранулометрический состав.

Работа выполнена при поддержке ООО НПФ «ЛЮМ».

1. Xu S., Sun L., Zhang Y., JU H., Zhao S., Deng D., Wang H., Wang B. Effect of fluxes on structure and luminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ phosphors // *Journal of Rare Earths*. 2009. Vol. 27. № 2. P. 327-329.

ИНФРАКРАСНЫЙ ЛЮМИНОФОР НА ОСНОВЕ ГАЛЛАТА КАЛЬЦИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ Yb^{3+} , Er^{3+}

У. Марьина^{1,2}, Б. Синельников^{1,2}, А. Марьин¹, Г. Меграбян^{1,2}, Б. Машевец^{1,2}

¹ООО НПФ «ЛЮМ»

² ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

*e-mail: ulyana.lum@mail.ru

Изготовление современных высокопроизводительных устройств, работающих в инфракрасном (ИК) диапазоне, требует получения люминофоров, излучающих в ИК-области спектра. Эта необходимость способствует разработке и исследованию новых материалов, а также усовершенствованию уже существующих люминофоров. Перспективными для изготовления новых люминесцентных материалов являются галлаты щелочно-земельных металлов, активированные редкоземельными металлами, они имеют большие значения ширины запрещенной зоны и малую энергию фононов. Видимая люминесценция таких кристаллофосфоров исследуется давно и хорошо описана в литературных источниках. Однако ИК-люминесценция этих соединений изучена плохо и работ, посвященных исследованиям в этой области крайне мало. ИК-люминофоры в наши дни находят применение в фото-преобразующих устройствах, приборах ночного видения, в качестве защитных меток и маркеров для идентификации ценных документов и предметов искусств и т.д. Поэтому синтез и исследование новых ИК-люминофоров является актуальной темой, как в научном, так и в прикладном плане. Основной целью нашей работы было получение люминесцентных материалов на основе CaGa_2O_4 , активированных ионами Yb^{3+} , Er^{3+} и излучающих в ближней и средней инфракрасной области при возбуждении источником излучения с длиной волны 790-980 нм.

В результате получены люминофоры с общей формулой $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ga}_2\text{O}_4$, которые при возбуждении излучением с длиной волны 940 нм обладают стоксовой люминесценцией в ИК-области и слабой антистоксовой люминесценцией в видимой области. Исследованы дифрактограммы образцов, проведен гранулометрический и спектральный анализ люминесцентных порошков. Установлены оптимальные концентрации редкоземельных металлов, обеспечивающие максимальный выход люминесценции в ИК-диапазоне.

Полученные люминофоры излучают в областях 980-1100 нм и 1450-1670 нм, при возбуждении источником излучением с длиной волны 790-980 нм. Предложены схемы энергетических переходов в редкоземельных ионах люминесцентных систем на основе галлата кальция с одним и двумя активаторами при возбуждении лазерами с длиной волны 790 и 940 нм.

Люминофоры такого типа могут найти применение в качестве ИК-преобразователей, специальных покрытий для светодиодов, активных сред для лазеров, генерирующих в ИК-диапазоне. Излучения с длиной волны около 1500 нм безопасно для глаз, поэтому широко используется в офтальмологии, локации, обработке материалов.

Работа выполнена при поддержке ООО НПФ «ЛЮМ».

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА

Е.Е. Молчанов¹, Ю.С. Марфин²

¹ ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

² ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет»

evgenmolch@mail.ru

Дипиррометенаты бора (BODIPY) привлекают все большее и большее внимание исследователей, и число публикаций по данной тематике за последние 30 лет растет в геометрической прогрессии. Это связано как с выраженными хромофорными и флуоресцентными характеристиками данных соединений в растворах и их высокой фотоустойчивостью, так и возможностью плавного изменения этих характеристик путем структурной функционализации для решения конкретных практических задач. Среди потенциальных областей применения BODIPY следует отметить возможность их использования в качестве красителей в лазерной технике и фотоэлектрических преобразователях, а также флуоресцентных маркеров и фотодинамических агентов при проведении диагностики и терапии онкологических заболеваний.

Одним из вариантов химической модификации является сочетание нескольких дипирриновых доменов в одной молекуле. Разнообразие вариантов объединения доменов рождает широкие возможности для синтеза соединений с необходимыми спектральными характеристиками для конкретных практических применений. Кроме того, полидоменные структуры представляют интерес вследствие проявления синергического эффекта, обусловленного взаимодействием отдельных элементов структуры. Инструментом управления спектральными характеристиками является также увеличение протяженности хромофорной системы дипирринового ядра. Такая модификация позволяет сместить спектральные полосы BODIPY в более длинноволновую область. Функционализация бордипирринового ядра ароматическими заместителями также приводит к батохромному смещению спектральных полос и повышает сродство люминофоров к биологическим средам, а также интенсивность сенсорного отклика на состав локального молекулярного окружения.

Синтезировано, выделено, очищено и идентифицировано 11 новых комплексов BODIPY и их аналогов.

Предложены новые более эффективные методики получения исследуемых соединений, отличающиеся меньшим временем синтеза и большими величинами выхода целевых продуктов.

Предложен ряд методик получения новых комплексов BODIPY за счет модификации дипирриновых лигандов в полученных ранее комплексах.

Для полученных соединений с использованием экспериментальных и теоретических методов получены численные значения интенсивности проявления сольватохромных эффектов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 22-73-10167).

КРИСТАЛЛЫ $YAl_3(VO_3)_4:Cr$ ДЛЯ КРИОГЕННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

А.Д. Молчанова¹, М.О. Диаб^{1,2}, К.Н. Болдырев¹, М.Н. Попова¹

¹Институт спектроскопии РАН, г. Москва, г. Троицк

²Московский физико-технический институт «МФТИ»

e-mail: nastyamolchanova@list.ru

Разнообразные кристаллы $YAl_3(VO_3)_4$ (YAB), легированные ионами редкоземельных и переходных металлов, привлекают внимание как перспективные люминофоры для дисплеев, лазеров, сцинтилляторов, светодиодов и средств медицинской визуализации. Кристаллы YAB:Cr³⁺ обладают превосходной термической стабильностью и высоким квантовым выходом и также исследуются в качестве материалов для светодиодов [1], в частности, для выращивания растений [2]. Кроме того, разнообразные хром-содержащие материалы широко изучаются для создания на их основе люминесцентных термометров [3-5]. Недавно сообщалось, что для YAB:Cr³⁺ реализовано сочетание оптического нагрева и люминесцентной термометрии [6]. Здесь, как и в большинстве работ по исследованию люминесцентной термометрии соединений с ионами Cr³⁺, для измерения температуры использовалось отношение интенсивностей люминесценции линий, относящихся к переходам ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A^2$ и ${}^2E \rightarrow {}^4A^2$. При этом основное внимание уделялось биологическому диапазону температур (> 300 K). Лишь в ряде работ для определения температуры предлагалось использовать отношение интенсивности люминесценции линий переходов из расщеплённого орбитального дублета 2E в основное состояние ${}^4A^2$ (линии R_1 и R_2). В частности, такое исследование было проведено для ряда иттрий-алюминиевых оксидов, легированных хромом [7]. Однако подобные работы, посвящённые YAB:Cr, в литературе отсутствуют.

В настоящей работе обсуждается возможность люминесцентной термометрии на основе отношения интенсивностей линий R_1 и R_2 в YAB:Cr. Благодаря невысокому значению величины энергетической щели между компонентами дублета 2E ($\Delta E = 56 \text{ см}^{-1}$), измерение температуры может осуществляться при криогенных температурах (< 40 K). Также обсуждается возможность измерения температуры по температурным зависимостям ширины и сдвига R -линий.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №19-72-10132П).

1. Malysa, B.; Meijerink, A.; Jüstel, T. *J. Lumin.* **171**, 246 (2016).
2. Shi, M.; Yao, L.; Xu, J.; Liang, C. et.al. *J. Am. Ceram. Soc.* **104**, 3279 (2021).
3. Back, M.; Ueda, J.; Brik, M.G. et.al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 38325 (2020).
4. Mondal, A.; Manam, J. *Ceram. Int.* **46**, 23972 (2020).
5. Zhang, X.; Chen, X.; Zhou, C. *Ceram. Int.* **48**, 19484 (2022).
6. Elzbienciak-Piecka, K.; Marciniak, L. *Sci. Rep.*, **12**, 16364 (2022).
7. Mykhaulyk, V.; Kraus, H.; Zhydashchevsky, Y. et.al. *Sensors* **20**, 5259 (2020).

НУКЛЕОФИЛЬНАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ В СИНТЕЗЕ ФОТОАКТИВНЫХ ПЕНТАФТОРФЕНИЛИРОВАННЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Т.Д. Мосеев,¹ М. В. Вараксин,^{1,2} В.Н. Чарушин,^{1,2} О.Н. Чупахин^{1,2}

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН

e-mail: timofey.moseev@urfu.ru

Полифторсодержащие арены, обладая особой структурной организацией и уникальными физико-химическими свойствами, являются одними из наиболее распространенных фрагментов в составе различных полимеров, наноматериалах, люминесцентных систем и оптических хемосенсоров. Известно, что фторорганические функциональные блоки вследствие высокой электроотрицательности используются для стабилизации энергий ВЗМО/НВМО, в качестве электроноакцепторных групп в «push-pull» люминофорах, а также могут предотвращать нежелательные деградиационные превращения материалов. В настоящей работе комбинация методологии нуклеофильного замещения водорода (S_N^H), которая была использована для введения пентафторфенильного остатка, и других высокоэффективных синтетических приемов позволила получить фторариллированные металлокомплексы, флуорофоры различной природы и хемосенсоры.

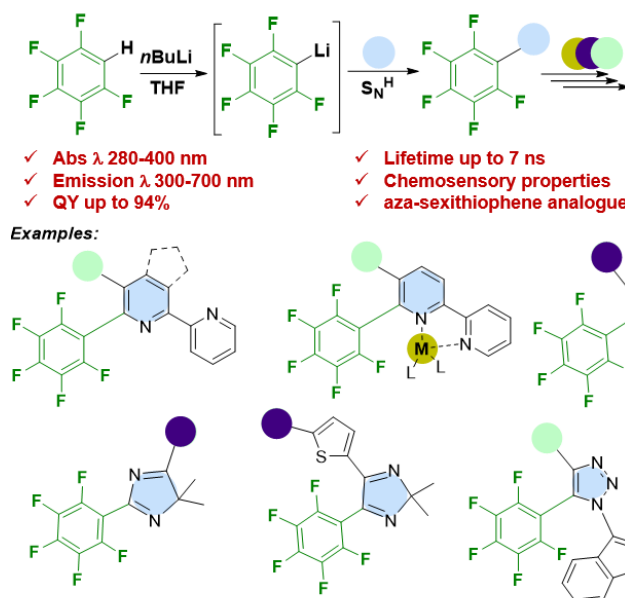


Рис. 1. Нуклеофильная С-Н функционализация в синтезе пентафторфенилированных люминесцентных систем

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-73-10077, <https://rscf.ru/project/20-73-10077/>).

[1] *Dyes Pigm.* 2022, **202**, 110251.

[2] *J. Fluor. Chem.*, 2019, **224**, 89-99

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОЛИДНЫХ АНТИБИОТИКОВ

Л.И. Мухаметова

Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова
e-mail: liliya106@mail.ru

Поляризация флуоресценции (ПФ) — это физическое явление, заключающееся в различной интенсивности света, испускаемого флуорофором, вдоль различных осей поляризации. ПФ находит широкое применение для решения фундаментальных и прикладных задач по изучению биовзаимодействий. Величина сигнала ПФ зависит от размеров флуоресцентно меченной молекулы, вязкости и температуры. Поляризационный флуоресцентный иммуноанализ (ПФИА) является надежным количественным методом определения низкомолекулярных аналитов в различных матрицах. Использование антибиотиков в сельском хозяйстве приводит к тому, что они попадают в продукты питания и окружающую среду. Проблема загрязнения вод привлекает большое внимание, поскольку антибиотики полностью не удаляются из сточных вод на очистных сооружениях и попадают в питьевую воду. В ветеринарии часто используются антибиотики макролидного ряда – тилозин и эритромицин. Поэтому актуальной проблемой становится определение данных антибиотиков в водной среде.

Иммунные методы анализа широко используются в работе лабораторий в различных областях медицины - иммуноферментный анализ, ПФИА и иммунохроматографический анализ. Метод ПФИА позволяет с высокой специфичностью и чувствительностью определять низкомолекулярные аналиты в гомогенной среде без разделения, имеет возможность автоматизации системы анализа, большую точность, стабильность метки, а также быстроту и простоту проведения анализа.

В настоящей работе были получены флуоресцентно меченные трейсеры для определения тилозина и эритромицина с классической меткой флуоресцеин и с новой меткой BODIPY. Подобраны и охарактеризованы пары иммунореагентов (трейсеры и антитела) для определения данных антибиотиков. Оптимизированы условия проведения ПФИА, получены калибровочные кривые и определены аналитические характеристики метода: предел обнаружения, диапазон определяемых концентраций, чувствительность и кроссреактивность. С помощью разработанных методов ПФИА определения антибиотиков наиболее часто используемых в ветеринарии были проверены образцы воды, отобранные в водоемах Москвы и Подмосковья.

Таким образом в данной работе разработаны методы определения тилозина и эритромицина методом ПФИА с пределом обнаружения 5 нг/мл, показано преимущества использования новой флуоресцентной метки BODIPY, точность метода проверена тестом введено-найдено и протестированы реальные образцы воды.

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова 123032300028-0.

ОДИНОЧНЫЕ АПКОНВЕРСИОННЫЕ ЧАСТИЦЫ В РОЛИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ

*В. Никифоров, Д.К. Жарков, А.В. Леонтьев, А.Г. Шмелев,
Л.А. Нуртдинова, Е.О. Митюшкин*

КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
e-mail: vgnik@email.ru

Апконверсионные фторидные нано(микро) кристаллиты, допированные редкоземельными ионами, являются перспективными в широком спектре исследовательских и прикладных задач, таких как визуализация биологических объектов, биосенсорика, терапия и диагностика раковых заболеваний, транспорт лекарств, преобразование солнечной энергии, защита от подделок и т.д. Как правило, в данных приложениях предполагается использовать большой ансамбль люминофоров. При этом важно отметить, что современные методы конфокальной микроскопии осуществляют уверенную регистрацию люминесцентного отклика от одиночных нано(микро)люминофоров, что открывает многообещающие перспективы для развития техники одиночных зондов. В этом случае особую роль играют параметры индивидуального люминесцентного отклика частицы, которые, как правило кардинально отличаются от параметров большого ансамбля люминофоров. В докладе представлены результаты исследований одиночных микрочастиц $\text{NaYbF}_4:\text{Yb,Er}$, обсуждаются особенности формирования эмиссии ионов Er, анализируются двух- и трех-фотонные каналы активации апконверсионной люминесценции, обсуждаются механизмы анизотропии люминесцентного отклика. Демонстрируются методы использования одиночных люминофоров в качестве ориентационных сенсоров.

Fluoride nano(micro) crystallites doped with rare earth ions, exhibit bright upconversion luminescence that is promising in a wide range of research and applied tasks, such as visualization of biological objects, biosensing, therapy and diagnosis of cancer, drug transport, solar energy conversion, protection against counterfeiting etc. Typically, these applications based on a large ensemble of phosphors. It is important to note that modern methods of confocal microscopy confidently measure the luminescent response from single nano(micro) phosphors, which opens up promising prospects for the development of single probe technology. In this case, the parameters of a single luminescent response are of special importance, which, as a rule, differs radically from the parameters of a phosphors large ensemble. The report presents studies of single $\text{NaYbF}_4:\text{Yb,Er}$ microparticles, discusses Er ion emission spectrum, analyzes two- and three-photon activation channels of upconversion luminescence, and consider the mechanisms of anisotropy of the luminescent response. Also we demonstrate using single phosphors as orientation sensors.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>).

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ОБЛАДАЮЩИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

*Т. Оболкина, М. Гольдберг, С. Смирнов, Ю. Зобкова, О. Антонова,
С. Баринов, В. Комлев*

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
e-mail: obolkina11@gmail.com

Диоксид циркония (ZrO_2) является одним из перспективных материалов, широко используемых в керамической технологии и находит разнообразные применения в технологии топливных элементов [1], как катализатор или подложка для катализатора [2], в качестве термолюминесцентных УФ-дозиметров [3] и т.д. Легирование циркониевой керамики оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ) способствует существенному росту люминесцентных свойств материалов. Следовательно, ZrO_2 , легированный РЗЭ, является хорошим кандидатом в качестве материала для преобразования фотонов с повышением эффективности солнечных элементов. Поэтому актуальным направлением является развитие нанопорошковых и керамических материалов на основе ZrO_2 , характеризующихся люминесцентными свойствами. Цель настоящей работы – исследование поглощения и люминесценции нанопорошков $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$, содержащих добавки оксид марганца и оксид железа. Подробное описание получения порошков и их свойства представлены в работе [4]. Были исследованы нанопорошки $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ без добавок и с добавками оксида марганца и железа в количестве до 3 мол.%. Коэффициент диффузионного отражения и параметры цвета $L^*a^*b^*$ порошков регистрировались с помощью ультрафиолетового мини-спектрометра X-Rite Eye-OnePro 2. Для порошков без добавок пиков поглощения не наблюдается. Спектр материала, содержащего оксид марганца, имеет пики поглощения при 432 нм, 480 нм, 560 нм и 625 нм. Интенсивность поглощения возрастала по мере роста концентрации MnO в порошках. Спектры фотолюминесценции в диапазоне от 290 до 700 нм исследовали на спектрофлуориметре OmniFluo. Спектры люминесценции были получены при возбуждении источником света длиной волны 350, 405 и 750 нм. При возбуждении излучением 750 нм в спектрах люминесценции состава, содержащего оксид марганца, наблюдались полосы области 365-380 нм.

Работа выполнена в рамках государственного задания 075-00320-24-00.

1. Park S., Vohs J. M., Gorte R. J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell // *Nature*. – 2000. – Т. 404. – №. 6775. – С. 265-267.
2. Li Y. et al. Effect of calcium salts on isosynthesis over ZrO_2 catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – Т. 175. – №. 1-2. – С. 267-275.
3. Salas P. et al. Monoclinic ZrO_2 as a broad spectral response thermoluminescence UV dosimeter // *Radiation Measurements*. – 2003. – Т. 37. – №. 2. – С. 187-190.
4. Obolkina T. O. et al. Increasing the sintering rate and strength of $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramic materials by iron oxide additions // *Inorganic Materials*. – 2020. – Т. 56. – С. 182-189.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОРТОФОСФАТОВ ИТТРИЯ И ЛЮТЕЦИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ

К. Орехова, И. Коклюшкина, М. Яговкина, Т. Попова, Б. Бураков, М. Заморянская

ФТИ им. А. Ф. Иоффе
e-mail: orekhova.kseniia@gmail.com

В работе был проведен синтез ортофосфатов иттрия и лютеция со структурой ксенотима, легированных ионами трехвалентного эрбия, методом флюса. Методом рентгенофазового дифракционного анализа были определены структурные параметры синтезированных кристаллов, область когерентного рассеяния и средняя микродеформация в них.

Основным методом исследования люминесцентных особенностей кристаллов был метод локальной катодолюминесценции (КЛ). Были получены КЛ изображения синтезированных кристаллов (пример на Рис. 1). На них наблюдалось неоднородное распределение КЛ центров, в данном случае – собственных дефектов, поскольку исследование кристаллов методом рентгеноспектрального микроанализа позволило утверждать, что распределение ионов эрбия в кристаллах было однородным.

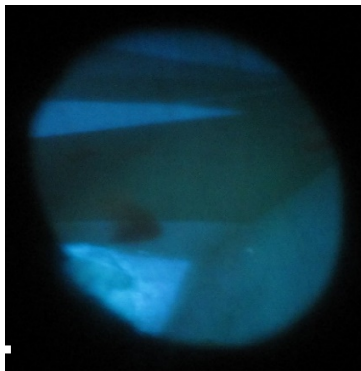


Рис. 1. КЛ изображение неоднородного участка синтезированных кристаллов ортофосфатов лютеция (метка масштаба – 50 μ m).

Были получены спектры КЛ синтезированных кристаллов. В спектрах наблюдались как полосы трехвалентного эрбия, так и полосы собственных дефектов. Полосы КЛ эрбия, в т.ч. высокоэнергетические, были интерпретированы.

Также была исследована концентрационная серия лютециевых ортофосфатов, активированных ионами эрбия в разных концентрациях. В кристаллах наблюдалась передача энергии от собственных дефектов к ионам эрбия, вследствие чего не удалось грамотно построить концентрационные кривые [1].

Были исследованы процессы локализации заряда на ловушки – дефекты в кристаллах. Показано, что заряд локализуется на ловушках двух типов, которым соответствуют разные дефекты. Исследование ловушек в подобных кристаллах может стать основой разработки новых дозиметров.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-23-00465).

[1] Orekhova K. et al. //Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Т. 968. – С. 171961.

КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ И ПОЛИФЛУОРЕНА КАК ОСНОВА ДЛЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ УСТРОЙСТВ

Л. Отпущенников¹, М. Санджиева¹, Л. Зеленков^{1,2}

¹Университет ИТМО

²Harbin Engineering University

e-mail: l.otpushchennikov@metalab.ifmo.ru,

maria.sandzhieva@metalab.ifmo.ru, lev.zelenkov@hrbeu.edu.cn

Наночастицы свинцово-галогенидных перовскитов являются перспективными материалами для оптоэлектронных устройств. Они имеют интенсивный контролируемый эмиссионный спектр, однако их применение ограничено нестабильностью в атмосферных условиях. Одним из эффективных путей повышения устойчивости перовскитной фазы является инкапсуляция нанокристаллов в полимерных матрицах.

В данной работе предлагается использовать для инкапсуляции полифлуорены, обладающие хорошими фотофизическими свойствами, благодаря чему применяются в органических светодиодах (OLED). Внедрение перовскитных нанокристаллов в матрицу полифлуорена не только предотвратит их деградацию, но и улучшит люминесцентные свойства. За счет полупроводниковой природы этих полимеров, такие матрицы позволят эффективнее инжектировать носители заряда с электродов. А благодаря Фёрстеровскому переносу энергии от полимерной матрицы к наночастицам реализуется усиление эмиссионных показателей перовскита.

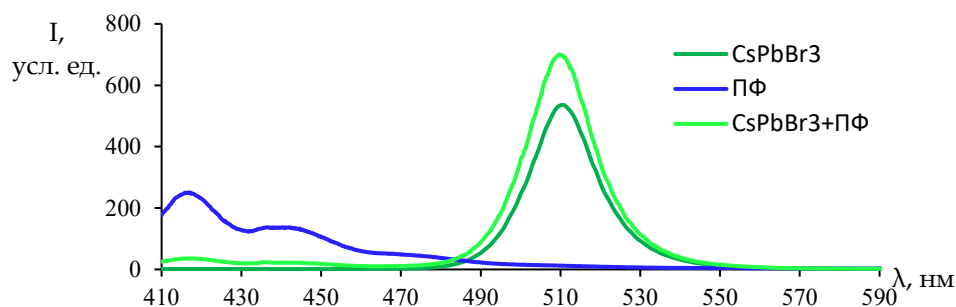


Рис. 1. Спектры люминесценции растворов нанокристаллов перовскита CsPbBr₃, полифлуорена (ПФ) и их смеси в толуоле, соответственно

На полученных спектрах можно видеть, что в смешанном растворе интенсивность люминесценции перовскита возросла, а люминесценция полифлуорена практически отсутствует, что подтверждает справедливость предположений об энергетических процессах в полученной смеси. Квантовый выход перовскита также увеличился с 65,5% до 68,5%.

Использование таких материалов в качестве эмиссионного слоя светоизлучающих устройств позволит улучшить их электролюминесцентные характеристики, а также даст возможность упростить архитектуру OLED до светоизлучающих ячеек (LEC) с сохранением возможности создания их на гибких подложках.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект №21-73-20189.

ПРОТОЧНЫЙ МИКРОФЛЮИДНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЛАНТАНОИДОВ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ КОНТРОЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В РЕЖИМЕ *in situ*

И.А. Панкин¹, В.А. Поляков¹, П.В. Медведев¹, З.М. Гаджимагомедова¹,
М.С. Пудовкин², А.С. Низамутдинов²

¹ Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов
Южный федеральный университет

² Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
e-mail: pankin@sfedu.ru

Ввиду высокой химической и термической стабильности, эффективному переносу энергии и возможности изменения спектральной плотности излучаемого сигнала НЧ фторидов тяжелых элементов, допированные редкоземельными металлами, рассматриваются в качестве перспективных флуоресцентных материалов для различных применений, включая биомедицину. Классические методы синтеза НЧ лантаноидов подразумевают термическую обработку при температурах более 100 °С в течение нескольких десятков минут или часов, что делает процесс поиска оптимальных условий реакций для получения НЧ с максимальным выходом флуоресценции, либо необходимым размером и морфологией частиц, ресурсо- и времени затратным. Проточный микрофлюидный синтез аналогичных систем позволяет существенно сократить время термической обработки реакционной смеси без существенной потери кристалличности синтезируемых образцов [1].

Известно, что на оптические свойства и конечную морфологию частиц фторидов лантана могут оказывать влияние такие факторы как варьирование типа прекурсора фтора [2], варьирование состава растворителя [3] и ко-допирование матрицы тяжелыми элементами, например, Ва [4]. В рамках настоящей работы с помощью проточного микрофлюидного синтеза был проведен скрининг параметров синтеза НЧ GdF₃:Tb при добавлении в малых количествах ионов Ва²⁺ и La³⁺ и мониторинге флуоресценции в режиме *in situ* при возбуждении результирующей реакционной смеси на длине волны поглощения ионов Gd³⁺ ($\lambda_{ex} = 274$ нм), и последующим *ex situ* анализом усредненного размера наночастиц с помощью методов ПЭМ, динамического рассеяния света и рентгеноструктурного анализа. Конечной целью настоящей работы является создание датасета, включающего параметры синтеза, структурные дескрипторы, описывающие размер и морфологию частиц, а также интенсивность флуоресценции, с целью обучения моделей МО и дальнейшей реализации оптимизации синтеза, направленной на увеличение выхода флуоресценции НЧ на основе GdF₃ и получения наночастиц с контролируемым размером и морфологией в системах проточного синтеза.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства ЮФУ ("Приоритет 2030")

[1] Z. Gadzimagomedova et al., *Int. J. Mol. Sci.* 2023, **24**(24)

[2] S. Sarkar et al., *CrystEngComm*, 2013, **15**, 5750-5755

[3] Y. Li et al., *CrystEngComm*, 2017, **19**, 1517-1527

[4] Q. Zhao et al., *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 6902-6908

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ВУФ-СПЕКТРОСКОПИЯ АКТУАЛЬНЫХ СЦИНТИЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ, ОБЛУЧЁННЫХ БЫСТРЫМИ ТЯЖЁЛЫМИ ИОНАМИ

В. Панкратов

Институт физики твёрдого тела, Латвийский университет
e-mail: vpank@latnet.lv

Сцинтилляция — это люминесценция, индуцированная ионизирующим излучением в диэлектрических средах. В настоящее время сцинтилляционные детекторы играют незаменимую роль в физике высоких энергий, спектрометрии γ -квантов низкой энергии, в медицинской визуализации, системах безопасности, космических приложениях, каротаже скважин и буровых растворов. Однако сцинтилляторы как детекторы ионизирующего излучения подвержены радиационному воздействию. Поэтому обязательным является предсказуемое их функционирование под ионизирующем излучением и в радиационной среде. зрения задача состоит в изучении механизмов ухудшения оптической прозрачности материалов и падение выхода люминесценции.

Радиационные дефекты в актуальных сцинтилляционных кристаллах $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce^{3+}$, $(Lu,Y)_2SiO_5:Ce^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}$, $PbWO_4$, PbF_2 созданы облучением ионами ксенона с энергией 156 МэВ в диапазоне флюенсов $6,6 \cdot 10^{10} - 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ на установке ИК-100 ЛЯР ОИЯИ (Дубна). Такое облучение способно создавать радиационные дефекты, аналогичные тем, которые генерируются нейтронами. Поэтому предполагается, что облучение быстрыми тяжелыми ионами приводит к образованию устойчивых радиационных дефектов в решетке сцинтилляционного кристалла. Облученные кристаллы исследовались методом оптической и люминесцентной спектроскопии, в том числе спектроскопии в диапазоне возбуждения вакуумного ультрафиолета (ВУФ) с использованием синхротронного излучения. Для этих целей активно используются две экспериментальные установки: первая - оконечная станция Finestlumi [1], установленная на линии FinEstBeAMS [2,3] на синхротроне MAX IV (Лунд, Швеция). Еще одна — новая станция Superlumi [4,5], которая недавно была установлена на накопителе PETRA III в DESY (Гамбург, Германия).

Выявлено, что наведенные радиационные дефекты ответственны за безызлучательные потери при термализации носителей заряда, что приводит к сильной деградации спектров возбуждения в ВУФ-диапазоне. В данной работе, на примере легированных материалов показано, что наведенные радиационные дефекты могут изменять зарядовое состояние примесей [6], что приводит к существенному изменению люминесцентных свойств легированных материалов и ухудшает их сцинтилляционные характеристики.

- [1] V. Pankratov, R. Pärna, M. Kirm et al., *Rad. Measur.* **121** (2019) 91
- [2] R. Pärna, R. Sankari, E. Kukk et al., *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A* **859** (2017) 83
- [3] K. Chernenko, A. Kivimäki, R. Pärna et al., *J. Synchrotron Rad.* **28** (2021) 1620
- [4] V. Pankratov and A. Kotlov, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* **474** (2020) 35
- [5] Y. Smortsova, O. Chukova, V. Pankratov, et al., *Materials Lett.* (2024) (in press)
- [6] V. Pankratova, V. Skuratov, O. Buzanov et al., *Optical Materials X* **16** (2022) 100217

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОТИАДИАЗОЛА С РАЗЛИЧНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

В.В. Попова, О.В. Борщев, Е.А. Свидченко, Н.М. Сурин, Л.Л. Левков, С.А. Пономаренко

Институт синтетических полимерных материалов РАН

e-mail: vv.popova@ispm.ru

Донорно-акцепторные системы высоко востребованы в разных областях органической электроники благодаря своим уникальным свойствам. Варьируя электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты таких структур, возможно тонко настраивать оптические свойства соединений. В данной работе в качестве акцепторного блока используется 2,1,3-бензотиадиазол. Его исключительные электронные свойства позволяют получать на его основе эффективные люминофоры с различными донорными блоками [1, 2].

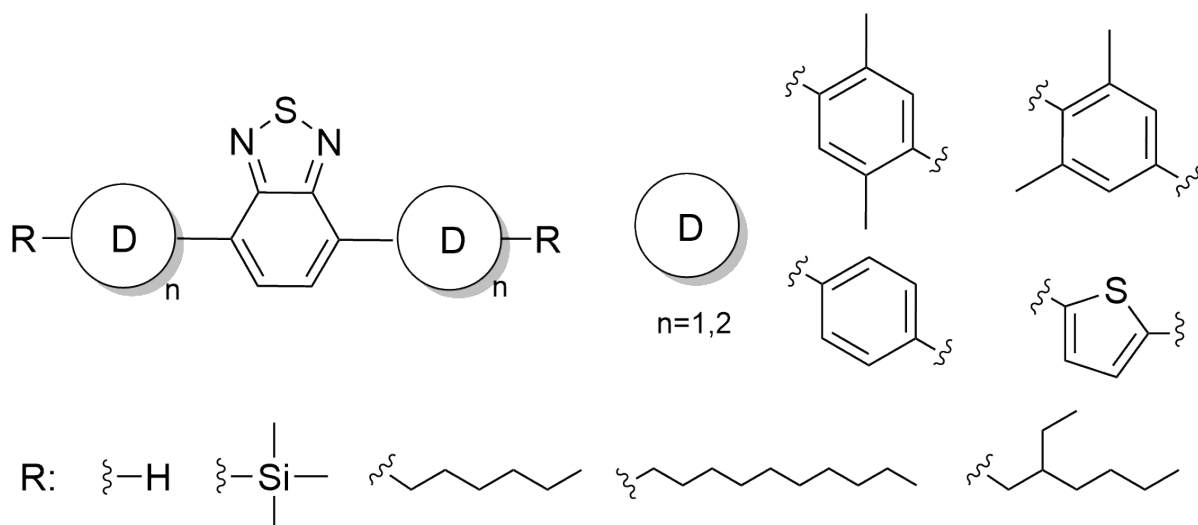


Рис. 1. Химическая структура полученных соединений

Основная цель работы – исследование взаимосвязи химической структуры и свойств систем типа донор-акцептор-донор. Для этого был синтезирован ряд люминесцентных соединений, состоящих из электроноакцепторного центра бензотиадиазола и 1,4-диметилбензола, 1,3-диметилбензола, бензольных и тиофеновых фрагментов, присоединенных по 4,7-положениям акцептора с помощью Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания Сузуки. Для изучения кристаллической упаковки также были синтезированы молекулы с различными терминальными заместителями, такими как триметилсилан, гексильными и децильными цепями.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-13-00255).

[1] Skorotetcky M.S., Krivtsova E.D., Borshchev O.V., Surin N.M., Svidchenko E.A., Fedorov Y.V., Pisarev S.A., Ponomarevko S.A. *Dyes and Pigments*. 2018, **155**, 284-291.

[2] Postnikov V.A., Lyasnikova M.S., Kulishov A.A., Sorokina N.I., Voloshin A.E., Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Ponomarevko S.A. *Physics of the solid state*. 2019, **61**(12), 2322-2355.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ $\text{CeF}_3\text{-YF}_3\text{-TbF}_3$ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ИОНОВ Ce^{3+} И Tb^{3+} ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ

М.С. Пудовкин, С.И. Калинин, А.С. Низамутдинов

Казанский федеральный университет, Институт физики

e-mail: jaz7778@list.ru

Наночастицы $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5-x}\text{Tb}_x\text{F}_3$ ($X = 0.001, 0.002, 0.005, 0.01$ и 0.05) гексагональной фазы и диаметром 15 ± 1 нм были синтезированы методом со-осаждения с последующей микроволновой обработкой. $\lambda_{\text{ex}} = 266$ нм (полоса поглощения Ce^{3+} ($4f - 5d$)). Все полосы люминесценции интерпретированы как излучательные переходы $5d - 4f$ (Ce^{3+}) и $^5D_4 - ^7F_J$ ($J=6, 5, 4$ и 3) (Tb^{3+}). Использовалось отношение интегральных интенсивностей люминесценции (LIR) полос Ce^{3+} и Tb^{3+} в качестве параметра, зависящего от температуры (рис. 1.), которое спадает с повышением температуры.

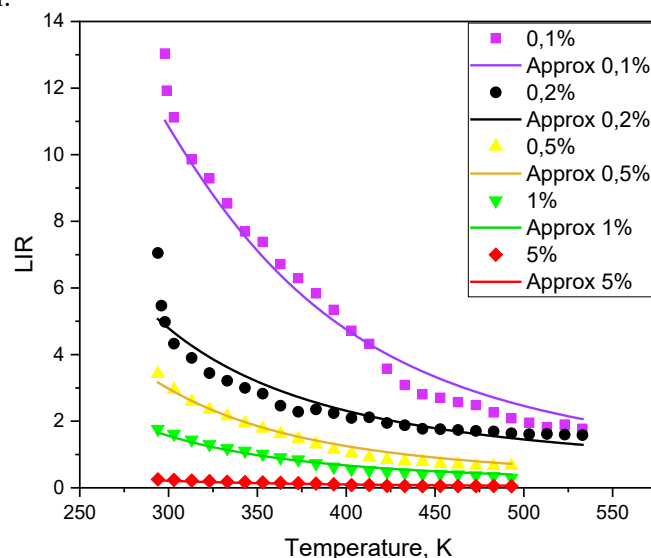


Рис.1. Аппроксимированные зависимости LIR ($I_{\text{Ce}}/I_{\text{Tb}}$) для наночастиц $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5-x}\text{Tb}_x\text{F}_3$ ($X = 0.001, 0.002, 0.005, 0.01$ и 0.05)

Действительно, с повышением температуры по мере повышается эффективности передачи энергии с Ce^{3+} на Tb^{3+} при участии фононов. Однако скорость спада функции LIR сильно зависит от концентрации Tb^{3+} . По-видимому, данное явление связано с наличием двух процессов, заполняющих состояние 5D_4 Tb^{3+} : 1) безызлучательный переход с 5D_3 на 5D_4 Tb^{3+} при помощи фононов (явно зависит от температуры), объясняющий температурную зависимость функции LIR. 2) - перекрестная релаксация (меньшая зависимость от температуры ($^5D_3 - ^5D_4 + ^7F_4 - ^7F_0$ и $^5D_3 - ^7F_0 + ^7F_4 - ^5D_4$)). Вклад менее зависящего от температуры процесса перекрестной релаксации в населенность уровня 5D_4 увеличивается с увеличением концентрации Tb^{3+} по сравнению с безызлучательным переходом $^5D_3 - ^5D_4$. Эта конкуренция приводит к снижению скорости затухания LIR. Максимальные значения S_a и S_r составили 0.19 K^{-1} и $1,74 \% \cdot \text{K}^{-1}$ при 303 К соответственно.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-72-00129).

ОСОБЕННОСТИ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В КОМПЛЕКСАХ С π -ЛИГАНДАМИ

Л.Н. Пунтус¹, Д.М. Ройтерштейн², К.А. Лысенко³

¹Институт Радиотехники и электроники РАН им. В.А. Котельникова

² А.В. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: lada_puntus@email.ru

Люминесценция комплексов редкоземельных элементов, характеризуемая узкими линиями и относительно высокими значениями квантовых выходов, часто обусловлена сенсбилизацией иона через полосы поглощения лиганда с последующей передачей возбуждения. Привлечение вместо классически используемых лигандов, связанных с редкоземельным ионом по средством π -связи, лигандов образующих π -связи с ионом, открыло новые возможности целенаправленного дизайна комплексов с заданными оптическими свойствами¹.

Квантовые выходы люминесценции димерных комплексов тербия, содержащих незамещенный и дифенил-замещенный циклопентадиенильные (Cp) лиганды различаются более чем в 7 раз (7 и 50%), тогда как времена жизни иона Tb³⁺ в этих комплексах демонстрируют обратную тенденцию (0.42 и 0.35 мс). Введение фенильных групп в Cp лиганд вызывает существенное понижение энергий синглетного и триплетного уровней, что облегчает синглет-триплетную интеркомбинационную конверсию, но в тоже время вызывает возникновение состояний переноса заряда также участвующих в процессах передачи. Эти состояния могут быть обусловлены как пространственной неэквивалентностью фенильных групп, так и супрамолекулярной организацией комплекса. Все изученные комплексы демонстрируют люминесценцию при комнатной температуре, в некоторых из них абсолютный квантовый выход люминесценции в случае иона тербия превосходит 50%. С другой стороны, достаточно сильное кристаллическое поле Cp лиганда является эффективным инструментом для понижения энергии межконфигурационных $f-d$ переходов, что было доказано на примере трис-комплексов Ce, демонстрирующих люминесценцию красного диапазона².

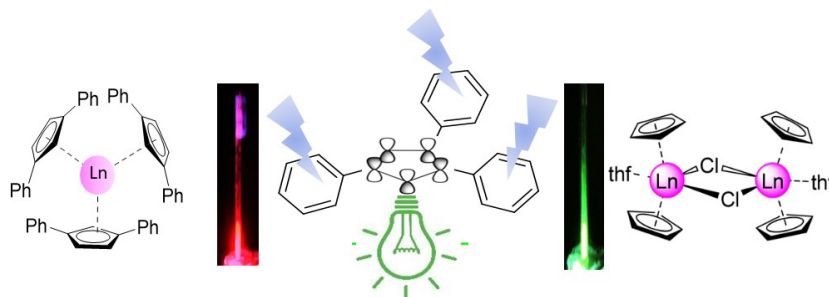


Рис. 1. Схематическое представление некоторых из изученных комплексов

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-13-00312).

[1] D. M. Roitershtein, L.N.Puntus, et. al, *Inorganic Chemistry* **57**, 16, 10119 (2018)

[2] Пунтус Л.Н. и др., *Оптика и спектроскопия*, 2023, том **131**, вып. 4, 529-533

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ТИОСИЛИКАТА CsLa_{1-x}Ce_xSiS₄: ОТ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ ДО Ce³⁺ ЭМИССИИ

*В.А. Пустоваров*¹, *Д.А. Таврунов*¹, *М.С. Тарасенко*², *Н.Г. Наумов*²

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: v.a.pustovarov@urfu.ru

Монокристаллы CsLa_{1-x}Ce_xSiS₄ ($x=0-1$) впервые были получены методом высокотемпературного флюсового синтеза. Рентгеноструктурный анализ показал, что они соответствуют кристаллической структуре CsLaSiS₄ в ромбической пространственной группе P_{nma} и представляют собой монофазный твердый раствор. Использовались методы абсорбционной и низкотемпературной (от 5 К) люминесцентной спектроскопии. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре при любом значении параметра x наблюдается одна неэлементарная полоса $d \rightarrow f$ излучения ионов Ce³⁺ в области 520 нм. Кинетика затухания люминесценции Ce³⁺ при возбуждении импульсным электронным пучком или рентгеновским синхротронным излучением характеризуется доминирующей ns -составляющей. С увеличением параметра x время затухания уменьшается от 132 нс ($x=0,005$) до 0,88 нс ($x = 1$). Концентрационное тушение ФЛ ионов Ce³⁺ не наблюдается вплоть до значения параметра $x = 0,12$ и проявляется при $x = 1$.

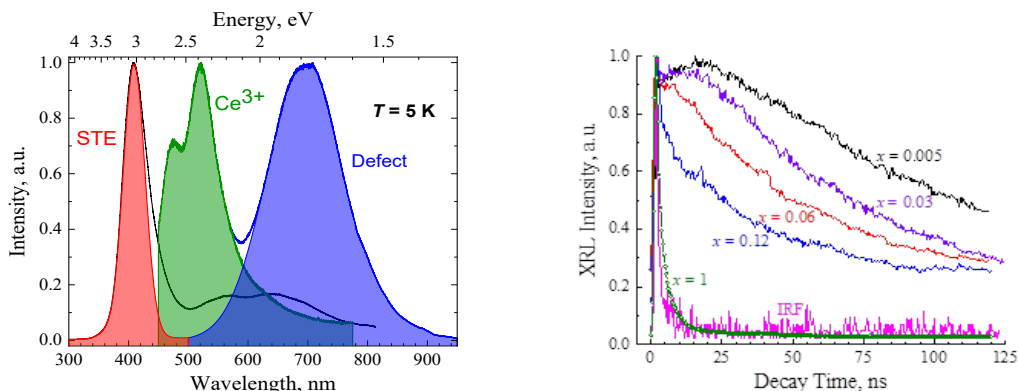


Рис. 1. Спектры ФЛ и кинетика затухания люминесценции CsLa_{1-x}Ce_xSiO₄

При $T = 5$ К в спектрах ФЛ CsLa_{1-x}Ce_xSiS₄ при значении параметра $x=0$ или 0,005 помимо полосы излучения Ce³⁺ появляются новые полосы при 408 и 688 нм. Они соответствуют ФЛ автолокализованных экситонов (STE) и дефектов. С увеличением параметра x полоса излучения STE реабсорбируется за счет поглощения ионами Ce³⁺ и тушится в результате переноса энергии STE→Ce³⁺. При низких температурах ФЛ Ce³⁺ ионов и дефектов эффективно возбуждаются как внутрицентровым или рекомбинационным путем, так и за счет создания экситонов, связанных на дефекте. При температуре выше 26 К ФЛ STE тушится по закону Мотта с энергией активации 20 мэВ за счет автоионизации экситонов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Проекты № FEUZ-2023-0013 и 121031700315-2).

АПКОНВЕРСИЯ В СМЕШАННЫХ ФТОРИДАХ

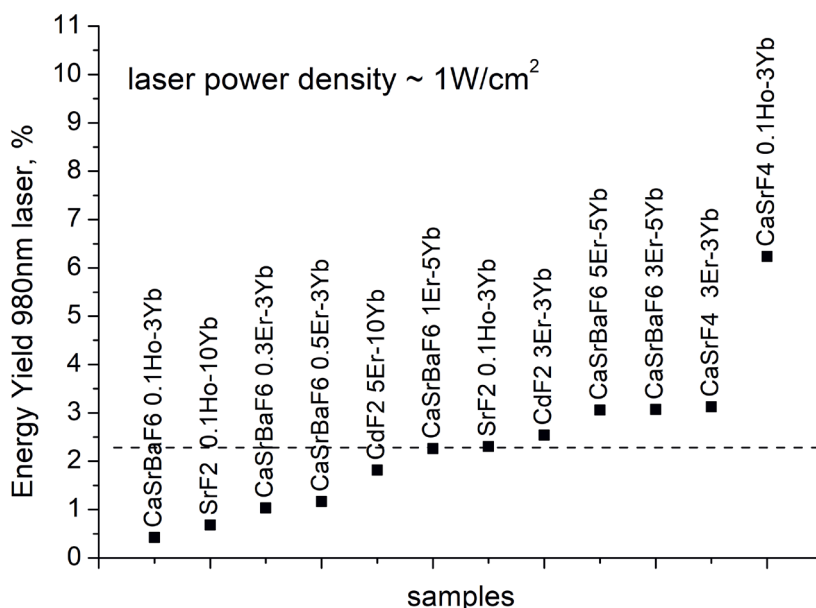
Е. Раджабов, В. Козловский, Р. Шендрик

Институт геохимии СО РАН, Иркутск
e-mail: eradzh@igc.irk.ru

Оптические и апконверсионные свойства смешанных твердых растворов щелочноземельных фторидов изучены в значительно меньшей степени, чем родственных материалов MeF_2 со структурой флюорита. Смешанные двух и трех компонентные составы щелочноземельных фторидов изучаются в последнее время как возможные лазерные материалы.

Одними из наиболее эффективных апконверсионных люминофоров является $\text{SrF}_2\text{-Yb-Ho}$.

Кристаллы твердых растворов выращивались методом Стокбаргера в шестиствольном графитовом тигле в вакууме. Несколько процентов CdF_2 добавлялось в сырье для очистки от примеси кислорода.



Энергетический выход апконверсионной люминесценции

Оптические спектры поглощения и свечения трехвалентных ионов Er, Ho, Yb в смешанных фторидах близки к их спектрам в одиночных фторидах. Ряд кристаллов смешанных фторидов показывают выход больше SrF_2 . Наибольшее почти трехкратное превышение выхода показали кристаллы $\text{CaSrF}_4\text{-Ho-Yb}$. Причины значительного увеличения выхода апконверсии в ряду изоструктурных $\text{CaF}_2\text{-CaSrF}_4\text{-SrF}_2$ исследуются.

Работа выполнена за счет средств государственного задания по проекту № 0284-2021-0004.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СЕНДВИЧ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ CORE/SHELL КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

М.С. Смирнов, К.С. Чирков, И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»
e-mail: Smirnov_M_S@mail.ru

Коллоидные квантовые точки (КТ) находят всё больше применений, благодаря лёгкости управления положением спектров поглощения, люминесценции, областью фотоэлектрической чувствительности, положением уровней энергии в различных гетероструктурах, за счёт вариации размерами. Агрегатное состояние в виде растворов позволяет различными методами создавать плёночные структуры и конденсаты, что необходимо для приложений фотоники, таких как устройства фотовольтаики, фотодетекторы, транзисторы, солнечные батареи.

Активно ведутся исследования параметров фотодетекторов на КТ и поиски новых материалов для них, способы улучшения их характеристик. Наиболее перспективным является направление, связанное с детектированием излучения в ближней ИК области (1-2 мкм). Ключевой проблемой успешного промышленного применения КТ в фотодетекторах – применение длинноцепочечных лигандов на стадии синтеза КТ, препятствующих эффективному переносу заряда.

В работе представлены результаты исследования фотоэлектрических свойств сэндвич структур на основе конденсатов коллоидных КТ Ag_2S , PbS , покрытых короткоцепочечными тиолсодержащими молекулами (тиогликолевой кислотой (TGA), 2-меркаптопропионовой кислотой (MPA) и L-цистеина (LCys)) на стадии синтеза, а также КТ ядро/оболочка $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}_2\text{S}$ (2MPA), PbS/PbSe (2MPA). В качестве образца сравнения использованы КТ PbS , покрытые молекулами олеиновой кислоты (OA), синтезированные в октадецене. Коллоидные растворы, очищенные от продуктов реакции и сконцентрированные до 20 мг/мл, наносили спин-коатингом в несколько слоёв на проводящую подложку из оксида индий-олова (ITO) до достижения необходимой для эффективного поглощения излучения толщины. Второй электрод выполнен из алюминия.

На основании исследований вольт-амперных характеристик (ВАХ) для сэндвич структур на основе КТ Ag_2S (TGA), Ag_2S (2MPA), PbS (TGA), PbS (2MPA), $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}_2\text{S}$ (2MPA), PbS/PbSe (2MPA) обнаружено формирование барьерных диодных структур. Установлено, что в барьерных структурах на основе конденсатов гидрофильных КТ ($\text{Ag}_2\text{Se}/2\text{MPA}$, PbS/TGA , $\text{PbS}/2\text{MPA}$, $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}_2\text{S}$ (2MPA), PbS/PbSe (2MPA)) фототок на 2-3 порядка выше, чем на основе гидрофобных КТ PbS/OA , что указывает на определяющую роль длинноцепочечных пасиваторов в низкой проводимости разработанных структур. Показано, что увеличение толщины плёнки гидрофильных КТ и КТ ядро/оболочка до 300 нм способствует длинноволновому сдвигу края фоточувствительности до 1100-1300 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-12-00232.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ(III) НА ОСНОВЕ ДИХЛОРИЗОТИАЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

К. Смирнова¹, Е. Санжсенакова¹, И. Поздняков², Е. Лидер¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

² Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН

e-mail: smirnova_ksenya96@mail.ru

Координационные соединения редкоземельных элементов привлекают внимание своими люминесцентными свойствами, которые проявляются в широком диапазоне электромагнитного излучения: от видимой до инфракрасной области. Популярность данного направления исследований подтверждается количеством публикаций, которые увеличиваются с каждым годом (рис. 1а).

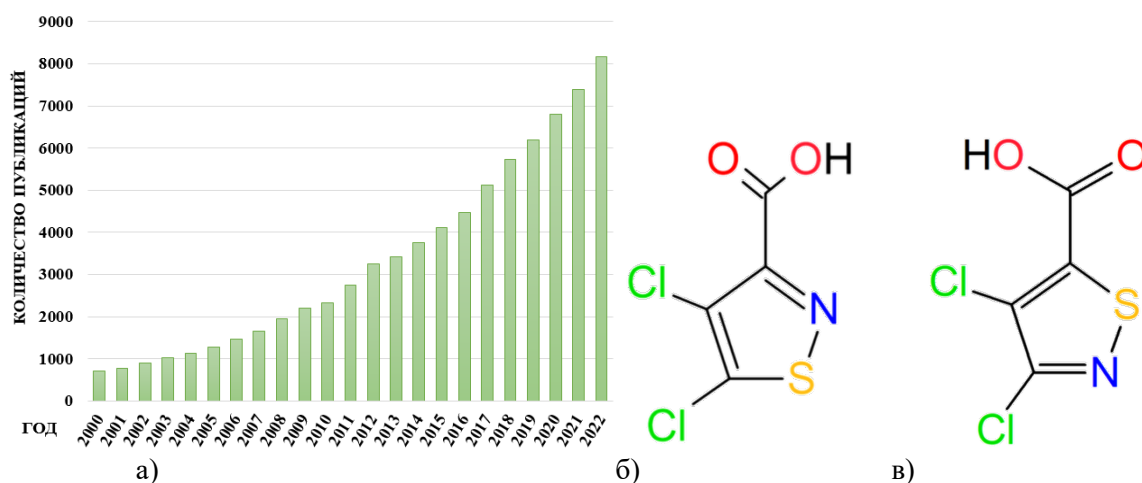


Рис. 1. Количество публикаций по поисковому запросу «lanthanide complexes luminescence» с 2000 по 2022 год согласно Google Scholar (а), структурные формулы 4,5-дихлороизотиазол-3-карбоновой (б) и 3,4-дихлороизотиазол-5-карбоновой (в) кислот.

Представленная работа посвящена изучению фотолюминесцентных свойств и структурных особенностей комплексных соединений лантанидов(III) – европия(III), тербия(III) и самария(III), – с производными изотиазола – 4,5-дихлороизотиазол-3-карбоновой (L^1) и 3,4-дихлороизотиазол-5-карбоновой (L^2) кислотами (рис. 1б,в). Поскольку данные лиганды содержат несколько донорных атомов, то при комплексообразовании наблюдаются различные способы координации, что приводит к формированию разнообразных структур: полимерных $[\text{Ln}(L^1)_2(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]_n$ и $[\text{Ln}(L^2)_2(\text{OAc})]_n$ или гексаядерных $[\text{Ln}_6(L^1)_{18}(\text{H}_2\text{O})_{10}]$. В случае комплексов тербия(III) значение квантового выхода люминесценции в 2,5 раза больше для полимерного соединения по сравнению с гексаядерным, при этом значительных изменений данного параметра для комплексов европия(III) не наблюдается. Значения времен жизни возбужденных состояний комплексов находятся в миллисекундном диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области РФ, проект № 23-23-10028.

ИНТЕНСИВНОСТЬ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АНСАМБЛЯ КОЛЛОИДНЫХ НАНОПЛАТЕЛЕТОВ CdSe/CdS

О.О. Смирнова¹, Н.В. Козырев¹, С.В. Некрасов¹, И.В. Калитухо^{1,2}, А.В. Родина¹

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе

²Technische Universität Dortmund

e-mail: smirnova.olga248@gmail.com

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы обладают высоким квантовым выходом, демонстрируя яркую фотолюминесценцию (ФЛ). Положение пиков в спектре ФЛ варьируется с изменением размеров нанокристаллов, их формы и состава. Благодаря этому они находят широкое применение в биологии, оптоэлектронике, фотовольтаике и спинтронике [1]. В ансамбле коллоидных наноплателетов (квазидвумерных нанопластинок) с оболочкой CdSe/CdS впервые для таких объектов наблюдались “эффекты памяти”: оптическое выстраивание и оптическая ориентация экситонов [2]. При низкой температуре ФЛ и ее характеристики во многом определяются нижними по энергии уровнями светлого и темного экситона с проекциями полного момента на ось квантования $\square 1$ и $\square 2$, соответственно.

В работе экспериментально и теоретически исследована интенсивность и поляризация ФЛ в режимах импульсного и постоянного возбуждения линейно и циркулярно поляризованным светом. Зависимости асимптотической скорости распада интенсивности ФЛ от температуры и магнитного поля в геометрии Фарадея позволяют определить расщепление между состояниями светлого и темного экситона E_{AF} , их характерные скорости рекомбинации \square_A, \square_F и скорость перехода из состояния светлого экситона в состояние темного экситона при нулевой температуре \square_0 . Внутренние анизотропные расщепления состояний светлого и темного экситона, характерные времена релаксации между состояниями и времена жизни спина можно оценить из зависимости эффектов оптического выстраивания и оптической ориентации от магнитного поля в геометрии Фарадея.

Рекомбинации светлого экситона соответствует короткое время распада интенсивности ФЛ при низкой температуре, спиновое состояние светлого экситона отвечает за широкий контур в зависимости эффекта оптического выстраивания и поворота плоскости линейной поляризации от магнитного поля в геометрии Фарадея. Заселение состояний темного экситона проявляется в наличии длинной компоненты распада интенсивности ФЛ и, как мы предполагаем, в узком контуре эффекта оптического выстраивания. В эффект оптической ориентации экситонов дают вклад обе пары состояний $\square 1$ и $\square 2$. Время жизни спина можно оценить в $T_A \square 0.2 - 0.8$ нс для светлого экситона и $T_F \square 230$ нс для темного. Кинетики исследуемых эффектов позволяют также выделить вклады от ФЛ светлого и темного экситона на характерных масштабах времен и доопределить экситонные параметры ансамбля наноплателетов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-12-00300.

[1] Efros, A.L., Brus *ACS Nano*, **15**, 4, 6192–6210, 2015.

[2] Smirnova, O.O. *et al. Nanomaterials*, **13**, 2402, 2023.

АНТРАЗОЛИНОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

*Р.Ю. Смыслов*¹, *И.А. Щугорева*², *И.А. Валиева*¹, *М.Я. Гойхман*¹, *Ф.Н. Томилин*³,
*П.А. Аврамов*⁴, *А.В. Якиманский*¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

² Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск

³ Институт физики им. Киренского, Красноярский научный центр, Российская академия наук,
Сибирское отделение, г. Красноярск

⁴ Department of Chemistry and Green-Nano Materials, Research Center,
Kyungpook National University, Daegu, Republic of Korea
e-mail: urs@macro.ru

Люминесцентными методами исследованы растворы и плёнки полиамидов, содержащих в макромолекулярном «хребте» 1,9-антразолин с фрагментами *para*- или *meta*-[(карбонил)амино]фенил-1-ена, как продолжение работ [1, 2]. В то же время для квантово-химических моделей антразолинсодержащих бифункциональных структурных единиц с помощью теории функционала плотности с временной зависимостью изучены оптические свойства. Проведено сравнение теоретических спектров поглощения и люминесценции десяти атомистических моделей с соответствующими экспериментальными данными и предсказаны оптические свойства двух новых люминесцирующих молекул с бром-ауксохромом. Анализ оптических свойств показал идентичное влияние типа и положения заместителя на спектры макромолекул, содержащих *para*- или *meta*-[(карбонил)амино]фенил-1-еновых 1,9-антразолинов. Установлено, что спектры поглощения и люминесценции теоретических моделей *para*-конфигурации сдвинуты в более длинноволновую область и имеют более высокие интенсивности, чем у соответствующих моделей *meta*-конфигурации. Аналогичное явление наблюдалось и в эксперименте с низкомолекулярными соединениями и соответствующими полимерами в растворах и в массе. Полученные результаты позволяют разработать теоретические подходы к конструированию макромолекул, содержащих в основной цепи многоядерные люминофорные группы с гетероатомами при наличии ряда заместителей, с целью оптимизации оптических и электронных характеристик.

Авторы благодарят Объединенный суперкомпьютерный центр Российской академии наук за предоставленное время для компьютерного моделирования.

[1] Goikhman, M.Y.; Valieva, I.A.; Podeshvo, I.V.; Gofman, I.V.; Smyslov, R.Y.; Litvinova, L.S.; Yakimansky, A.V. *Luminescence*. **33**, 559 (2018).

[2] Goikhman, M.Y., Valieva, I.A., Loretsyan, N.L., Podeshvo, I.V., Gofman, I.V., Smyslov, R.Y., Litvinova, L.S., Tsvigun, N.V., Yakimansky, A.V. *Luminescence*. **36**, 1961 (2021).

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КЕРАМИКИ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА МЕТОДОМ 3D ПЕЧАТИ

*П.С. Соколов¹, Л.В. Ермакова¹, П.В. Карпюк¹, В.Г. Смыслова¹,
В.В. Дубов¹, И.Ю. Комендо¹, Д.Е. Лелекова¹, М.В. Коржик^{1,2}*

¹ НИЦ «Курчатовский институт»

² Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета
e-mail: sokolov-petr@yandex.ru

Сцинтилляционные и люминесцентные керамические материалы находят широкое применение во многих областях, например в современном оборудовании для медицинской визуализации. Состав таких материалов можно варьировать в широких пределах, а также получать из них изделия сложной формы, что в перспективе может обеспечить им дополнительную функциональность, например, в качестве композиционных сцинтилляторов. Сложные оксиды со структурой граната, в частности легированный Ce $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, (GYAGG:Ce), демонстрируют выдающиеся свойства. GYAGG:Ce обладает комбинацией высокого светового выхода до 60 фот/кэВ и короткого эффективного времени затухания порядка 65 нс, а также хорошим согласованием спектра излучения с максимумом при ~ 515 нм со спектрами чувствительности кремниевых фотоумножителей.

В настоящей работе прозрачная керамика GYAGG:Ce (Рис. 1) была успешно получена с помощью стереолитографической 3D печати с последующим выжиганием органического связующего и высокотемпературным спеканием. Такого результата удалось добиться, используя порошки-прекурсоры, обладающие высокой спекающей способностью, с подбором рецептур фотоотверждаемых суспензий, не имеющих в своём составе фосфорсодержащих компонентов. Показано, что функциональные свойства керамики, полученной 3D печатью, сравнимы по величине со свойствами спечённых в тех же условиях образцов аналогичного состава, изготовленных традиционным методом формования (одноосным прессованием).

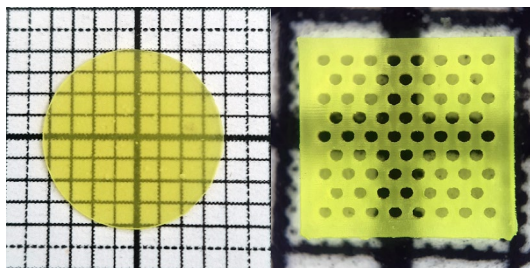


Рис. 1. Образцы керамики состава $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ изготовленные с помощью 3D печати

Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт».

Синтез и обработка порошков, а также изготовление керамики выполнено при поддержке РНФ (проект № 22-13-00172), <https://rscf.ru/project/21-73-10251/>

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И IN VIVO АПРОБАЦИИ ГИБРИДНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТОК НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ЦИАНИНОВ

Е. Соловьева¹, В. Свинко¹, А. Смирнов¹, А. Деменьшин¹, В. Шевчук¹, М. Истомина²

¹Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет

²ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» Минздрава России

e-mails: solovyeva.elena.v@gmail.com, e.solovieva@spbu.ru

Разработка новых инструментов биовизуализации клеток, тканей и органов важна для повышения качества и полноты медицинской диагностики и лечения. Потенциал золотых наночастиц как меток для биовизуализации и агентов для фототермии неоднократно демонстрировался во многих исследованиях. В настоящей работе представлены результаты апробации гибридных систем на основе анизотропных наночастиц золота и цианиновых флуорофоров в экспериментах по биовизуализации в режиме флуоресцентной микроскопии на клеточных линиях HeLa, PANC-1 и НЕК-293 и в режиме флуоресцентной томографии на лабораторных мышах линии ICR.

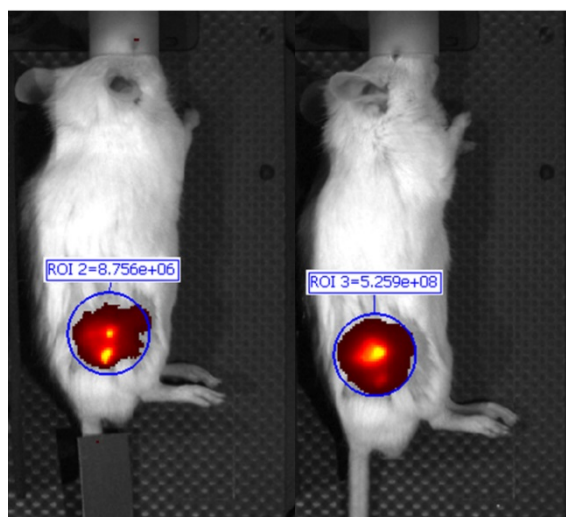


Рис. 1. Снимки, полученные на флуоресцентном томографе после 5 (слева) и 30 (справа) минут введения гибридных биометок

В результате *in vivo* испытаний сделан ряд интересных и важных наблюдений, которые требуют обсуждения и дальнейшего исследования. В частности, выявлен факт разгорания флуоресценции через полчаса после подкожного введения наночастиц золота, модифицированных цианином 5.5 (рис. 1), а также отмечено существенное тушение естественной флуоресценции биотканей в областях наибольшего скопления гибридных меток после их внутривенного введения.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-10052). Авторы благодарят Лабораторию плазмонно усиленной спектроскопии и биоимиджинга, а также Научный парк СПбГУ.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ НАНОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДНОЙ МАТРИЦЫ NaYF_4 , ЛЕГИРОВАННОЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

А. Солодов¹, А. Савенков², Р. Гатауллина¹, В. Никифоров¹, Д. Жарков¹, Р. Амиров²,

¹ Казанский научный центр Российской академии наук

² Казанский (Приволжский) федеральный университет

e-mail: sanya.solodiv@live.com

В эпоху нанотехнологий исследование и разработка наночастиц приобретает особую значимость из-за их уникальных свойств и широкого спектра применений. Наночастицы фторидов редкоземельных металлов (РЗМ), допированные ионами лантаноидов ($\text{NaReF}_4:\text{Ln}$), представляют собой один из передовых классов таких материалов. Они обладают особыми оптическими, электронными и магнитными свойствами, делающими их перспективными для использования в разнообразных областях - от медицины и биотехнологий до энергетики и информационных технологий. Во многом это связано с тем что $\text{NaReF}_4:\text{Ln}$ наночастицы зарекомендовали себя как надежные апконверсионные системы. Помимо этого, они обладают такими важными достоинствами, как низкая токсичность, высокая фотостабильность и минимальное фотообесцвечивание, и потому чрезвычайно перспективны для преобразования БИК-излучения в УФ- и видимый свет. $\text{NaReF}_4:\text{Ln}$ могут быть легко получены методами совместного осаждения и термического разложения. Последний метод является наиболее привлекательным, так как позволяет контролировать форму, состав, размер, дисперсность и кристалличность получаемых наночастиц. Однако этот метод достаточно сложен в реализации и состоит из множества стадий. Нами показано, что данный подход может быть упрощен путем применения нового типа прекурсоров: ацетилацетонатов Ln и фтороацетилацетоната иттрия. Данная работа направлена на апробацию нового метода получения $\text{NaReF}_4:\text{Ln}$, основанного на термическом разложении ацетилацетонатов Ln и фтороацетилацетоната иттрия. На основе разработанного подхода получены и охарактеризованы ап-конверсионные наночастицы разного состава: $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}$, определены их структурные и люминесцентные характеристики. Разработанный подход открывает новые возможности для модификации и улучшения свойств фторидов РЗМ, что может привести к созданию материалов с уникальными функциональными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке государственного задания для ФИЦ Казанский научный центр РАН.

ФТОРИРОВАННЫЕ ТИОФЕН-ФЕНИЛЕНОВЫЕ СО-ОЛИГОМЕРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ТРАНЗИСТОРОВ

А.Ю. Сосорев^{1,2}, *Д.И. Доминский*², *Н.М. Сурин*², *В.А. Труханов*¹, *М.С. Скоротецкий*¹,
*О.В. Борщев*¹, *С.А. Пономаренко*¹, *Д.Ю. Паращук*¹

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова

² ИСПМ РАН

e-mail: sosorev@physics.msu.ru

Органические светоизлучающие транзисторы являются новым типом оптоэлектронных устройств, совмещающих функционал органического светодиода и управляющего им транзистора [1]. Для рабочего слоя этих устройств нужны органические полупроводники, сочетающие амбиполярный транспорт, достаточно высокую подвижность зарядов и высокий квантовый выход люминесценции. Одним из перспективных классов таких материалов являются тиофен-фениленовые со-олигомеры, свойства которых можно изменять в широких пределах путём добавления различных заместителей [2].

В настоящей работе рассмотрено влияние частичного и полного замещения атомов водорода фенильных колец атомами фтора на свойства двух тиофен-фениленовых со-олигомеров – с аннелированным центральным фрагментом и без него (Рис. 1). Показано, что фторирование обеих молекул понижает уровни граничных орбиталей, изменяя тип транспорта в их кристаллах и плёнках. В результате, частично фторированные олигомеры показывают амбиполярный транспорт и электролюминесценцию. Кроме того, обнаружено, что фторирование приводит к небольшому сдвигу спектра люминесценции в синюю область и существенным образом изменяет кристаллическую структуру. Изменения свойств олигомеров объяснены с помощью квантово-химического моделирования. Ожидается, что выявленные связи между структурой и свойствами исследованных соединений будут способствовать направленному молекулярному дизайну органических полупроводников для эффективных светоизлучающих устройств.

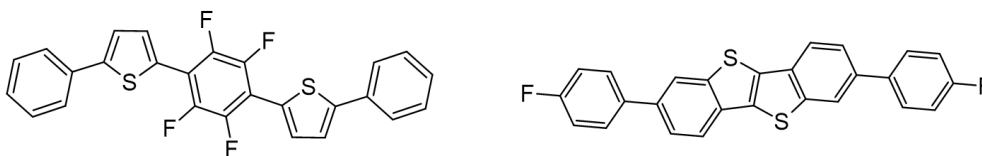


Рис. 1. Химические структуры некоторых из исследованных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-72-10056)

1. Capelli R., Toffanin S., Generali G., Usta H., Facchetti A., Muccini M. // *Nat. Mater.* 2010, **9**, 496.
2. Bisri S. Z., Takenobu T., Yomogida Y., et al. *Adv. Funct. Mater* 2009, **19**, 1728-1735.

ПОИСК ЭФФЕКТИВНЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ЙОДИДА ЦЕЗИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ДВУХВАЛЕНТНЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

Д.О. Софич, Р.Ю. Шендрик

Институт геохимии им. А.П. Виноградова

e-mail: sofich@igc.irk.ru

Существует множество направлений поиска новых неорганических сцинтилляторов. Среди них можно выделить несколько групп, наиболее часто упоминаемых в научных работах: сложные оксиды и галоиды, активированные двух- и трехвалентными редкоземельными ионами, перовскиты, наноструктурированные материалы [1, 2]. Исследуются как простые соединения, такие как $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, так и сложные, например: перовскиты и сложные оксидные системы. Свойства сцинтиллятора, также, сильно зависят от активатора, часто применяются редкоземельные ионы Ce^{3+} , Pr^{3+} и Eu^{2+} , у которых возможны квантовомеханически разрешенные переходы 5d-4f. В последнее время внимание ученых привлекли другие редкоземельные ионы: Sm^{2+} и Yb^{2+} [3], свечение которых лежит в видимой области спектра.

В данной работе мы рассматриваем йодид цезия как потенциально перспективную матрицу для двухвалентных редкоземельных ионов, где будут наблюдаться излучательные 5d-4f переходы в видимой области спектра. В Институт геохимии им. А.П. Виноградова методом Чохральского были выращены и исследованы монокристаллы $\text{CsI}:\text{Sm}^{2+}$ и $\text{CsI}:\text{Yb}^{2+}$. Установлено, что ионы самария и иттербия входят в кристалл в двухвалентном состоянии и имеют низкосимметричное поле лигандов из-за наличия компенсатора заряда. Полученные монокристаллы $\text{CsI}:\text{Sm}^{2+}$ при возбуждении лазером 405 нм продемонстрировали интенсивную 5d-4f люминесценцию в диапазоне 600-800 нм при комнатной температуре, и 4f-4f люминесценцию в диапазоне 670-740 нм при охлаждении до температуры жидкого азота.

Монокристаллы $\text{CsI}:\text{Yb}^{2+}$ при ультрафиолетовом возбуждении излучают в области спектра 400 – 600 нм, и имеют две широкие полосы свечения, относящихся к спин-разрешенным и спин-запрещенным переходам между 5d и 4f оболочками двухвалентного иттербия.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-72-01097).

- [1] Dorenbos P. The quest for high resolution γ -ray scintillators // *Optical Materials: X*. – 2019. – Т. 1. – С. 100021.
- [2] Maddalena F. et al. Inorganic, organic, and perovskite halides with nanotechnology for high-light yield X-and γ -ray scintillators // *Crystals*. – 2019. – Т. 9. – №. 2. – С. 88.
- [3] Mizoi K. et al. Development of Yb^{2+} -doped SrBrI and BaBrI crystalline scintillators // *Journal of Luminescence*. – 2021. – Т. 240. – С. 118399.
- [4] Софич Д. О., Шендрик Р. Ю. Спектроскопия двухвалентного самария в монокристаллах йодида цезия // *Оптика и спектроскопия*. – 2023. – Т. 131. – №. 5.

ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ 5-ГИДРОКСИ-1,2-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИН-1-ОНЫ: НОВЫЕ АНТИМИКРОБНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ

*А.П. Тюрин*¹, *Ф.С. Мисатюк*¹, *Баранова А.А.*¹, *М.Д. Хитров*², *С.М. Шакир-Алиева*¹,
*С.П. Чумаков*¹, *Д.А. Гвоздев*³, *В.А. Алферова*¹, *В.А. Коршун*¹, *А.Ю. Белый*²

¹ Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

³ Биологический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: anton2rin@gmail.com

В работе показано, что недавно описанные флуоресцентные красители на основе полизамещенных изохинолонов [1,2], несущие среднецепочечный жирный остаток, проявляют активность в отношении широкого круга грамположительных бактерий (*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*).

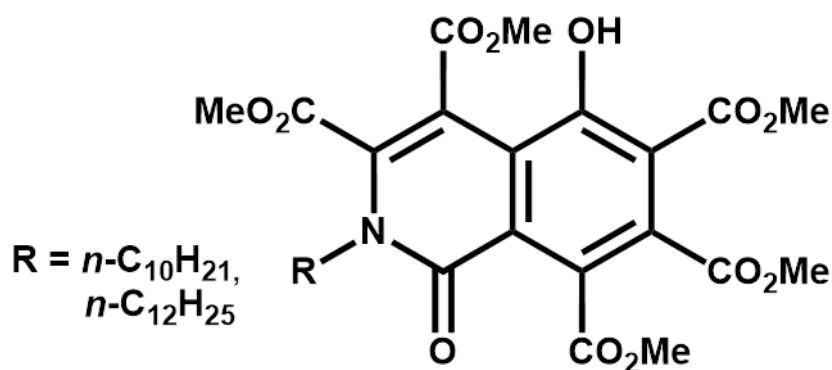


Рис. 1. Структуры изученных соединений

Влияние соединений на чувствительные культуры изучено с помощью флуоресцентной микроскопии высокого разрешения. Показано, что вещества преимущественно локализируются в бактериальной мембране, приводя к ее повреждению и потере функциональности. Также была обнаружена заметная противовирусная активность в отношении оболочечных вирусов (SARS-CoV-2, вирус везикулярного стоматита). По результатам проведенных фотохимических и микробиологических экспериментов можно заключить, что антимикробное действие соединений основано на фотоиндуцируемой генерации активных форм кислорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 22-74-00155, <https://rscf.ru/project/22-74-00155>).

[1] R.F. Salikov, A.Y. Belyu et al. *J. Photochem. Photobiol. A*. 2022, **427**, 113808.

[2] A.Y. Belyu, D.N. Platonov et al. *Dyes Pigm.* 2021, **187**, 109107.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАГНИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ВИТЛОКИТОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ, ДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ

*Д.Р. Хайрутдинова*¹, *П.А. Крохичева*¹, *А.М. Сенцова*¹, *М.А. Гольдберг*¹, *А.С. Фомин*¹,
*О.А. Антонова*¹, *Д.В. Дейнеко*², *В.С. Комлев*¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН)

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ)

e-mail: dvdr@list.ru

Наиболее известным материалом, предназначенным для восстановления поврежденной костной ткани, является β -трикальцийфосфат (ТКФ) [1]. Для улучшения физико-химических и биологических свойств его допируют различными биосовместимыми ионами [2]. Огромный интерес представляют магний-замещенные ТКФ материалы [3]. Ионы магния способствуют улучшению биоактивности, механической прочности и биосовместимости ТКФ [4]. В настоящее время возрос интерес к малоинвазивной медицине, а именно биовизуализации. Одним из подходов к получению таких материалов является придание им люминесцентных свойств. Достичь этого возможно допированием ТКФ ионами редкоземельных металлов [5].

В настоящей работе были получены магний-замещенные витлокитовые цементы, допированные ионами европия в количестве 0, 0.1, 0.5 и 1.0 ат.%. Фазовый состав характеризовался магний-замещенным витлокитом (ICDD PDF-2 No 70-2064), брушитом (ICDD PDF-2 No 72-1137) и ньюберитом (ICDD PDF-2 No 30-0780). При этом, наиболее высокие люминесцентные свойства проявляли цементы, содержащие 0.5 ат.% Eu^{3+} .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 23-63-10056).

- [1] Bohner, M., Santoni, B. L. G., Döbelin, N. (2020). β -tricalcium phosphate for bone substitution: Synthesis and properties. *Acta biomaterialia*, **113**, 23-41.
- [2] Fadeeva, I. V., Gafurov, M. R., Kiiieva, I. A., Orlinskii, S. B., Kuznetsova, L. M., Filippov, Y. Y., Barinov, S. M. (2017). Tricalcium phosphate ceramics doped with silver, copper, zinc, and iron (III) ions in concentrations of less than 0.5 wt.% for bone tissue regeneration. *BioNanoScience*, **7**, 434-438.
- [3] De Almeida, Y. B. A., de Moura Júnior, D., de Souza Farias, J. R., Sales, V. R. A., Costa, S. L. O., Carvalho, G. K. G., Braga, A. D. N. S. (2023). The effect of the incorporation of Mg in beta tricalcium phosphate: a brief review. *Seven Editora*.
- [4] Ballouze, R., Marahat, M. H., Mohamad, S., Saidin, N. A., Kasim, S. R. Ooi, J. P. (2021). Biocompatible magnesium-doped biphasic calcium phosphate for bone regeneration. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **109(10)**, 1426-1435.
- [5] Gao, J., Feng, L., Chen, B., Fu, B., Zhu, M. (2022). The role of rare earth elements in bone tissue engineering scaffolds-A review. *Composites Part B: Engineering*, **235**, 109758.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НИТРИЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА И СОПОЛИФЛУОРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИАНО-ГРУППЫ

*Т.Г. Чулкова¹, А.А. Якиманский¹, В.В. Воинова², Н.К. Неумолотов²,
А.П. Жданов², Д.А. Лыпенко³, А.В. Якиманский¹*

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

² Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, г. Москва

³ Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва
e-mail: t.chulkova@hq.macro.ru

Сополифлуорены находят широкое применение в качестве материалов для ОСИД, сенсорных устройств, в фотовольтаике и биомедицине из-за их люминесцентных свойств и подвижности заряда [1]. Тонкая настройка структуры полимера с донорно-акцепторной архитектурой важна для разработки высокоэффективных светоизлучающих материалов, так как влияет на цветность и интенсивность люминесценции. В частности, дикарбонитрильные производные стильбена и фенантрена проявляют интересные люминесцентные свойства в твердом состоянии [2]. Включение фрагментов, содержащих циано-группы, в полимерную цепь позволяет модифицировать ее кластерами бора.

Мы получили серию сополифлуоренов с фрагментами дицианостильбена и фенантрен-9,10-дикарбонитрила с помощью поликонденсации Сузуки и изучили взаимодействие сополимеров с клозо-декаборатным анионом (Рис. 1), а также исследовали влияние кластеров бора на люминесцентные свойства сополифлуоренов.

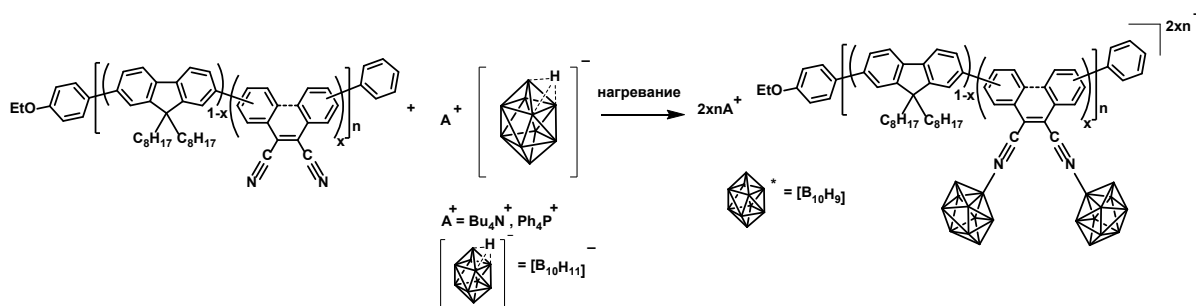


Рис. 1. Синтез нитрилевых производных сополифлуоренов с клозо-декаборатным анионом

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-43-00060).

[1] Grimsdale, A.C.; Chan, K.L.; Martin, R.E.; Jokisz, P.G.; Holmes, A.B. *Chem. Rev.* 2009, 109, 897–1091.

[2] Afanasenko, A.M.; Novikov, A.S.; Chulkova, T.G.; Grigoriev, Y.M.; Kolesnikov, I.E.; Selivanov, S.I.; Starova, G.L.; Zolotarev, A.A.; Vereshchagin, A.N.; Elinson, M.N. *J. Mol. Struct.* 2020, **1199**, 126789.

АГРЕГАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЭМИССИЯ В КОМПЛЕКСАХ Pt(II): ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ К НАНОАГРЕГАТАМ И МЕТАЛЛОПОЛИМЕРАМ

Ю. Шакирова, Р. Шилов, Е. Дурова, В. Байгильдин, С. Туник

Санкт-Петербургский Государственный Университет

e-mail: y.r.shakirova@spbu.ru

Плоскоквадратные комплексы платины(II) с π -сопряженными лигандами склонны к проявлению агрегативно-индуцированной эмиссии (AIE), обусловленной межмолекулярными Pt---Pt и/или π --- π взаимодействиями. Наш подход к генерации AIE основан на использовании комплексов платины(II), содержащих циклометаллирующие лиганды типа N^+N^+C в комбинации с дополнительными методами, способствующими сближению платиновых металлоцентров. Первый метод включает спонтанное образование наноагрегатов в водно-органических смесях и их стабилизацию в растворе с помощью мицелл блок-сополимеров. Второй – сополимеризацию моноядерных платиновых комплексов с терминальной двойной связью в фосфиновом лиганде с поливинилпирролидоном (pVP) для получения блок-сополимеров, содержащих в качестве одного из блоков полиядерный металлический фрагмент (Рис. 1).

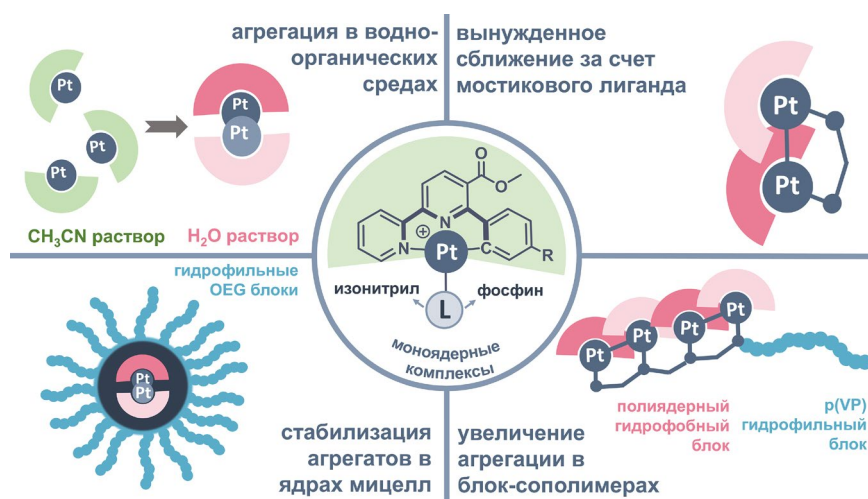


Рис. 1. Схематичное изображение объектов исследования.

Формирование Pt---Pt контактов кардинально меняет фотофизические характеристики получаемых систем по сравнению с исходными моноядерными комплексами: наблюдается характерный батохромный сдвиг поглощения и излучения вплоть до значений 600 нм и 850 нм, соответственно. Такого рода эмиттеры чрезвычайно перспективны с точки зрения прикладного биоимиджинга и экспериментальной медицины, поскольку их поглощение и эмиссия лежат в окне прозрачности биологических тканей. Для наиболее перспективных образцов были проведены предварительные биологические эксперименты *in vitro*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-20055-П).

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВОЗБУЖДЕНИЯ 4f-5d ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ

$\text{MeF}_2:\text{Ln}, \text{Yb}^{3+}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{Ln} = \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$)

*Р. Шендрик*¹, *Е. Раджабов*¹, *В. Панкратова*², *А. Козлова*³, *В. Козловский*¹, *В. Панкратов*²

¹Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия

²Институт физики твердых тел Латвийского Университета, Рига, Латвия

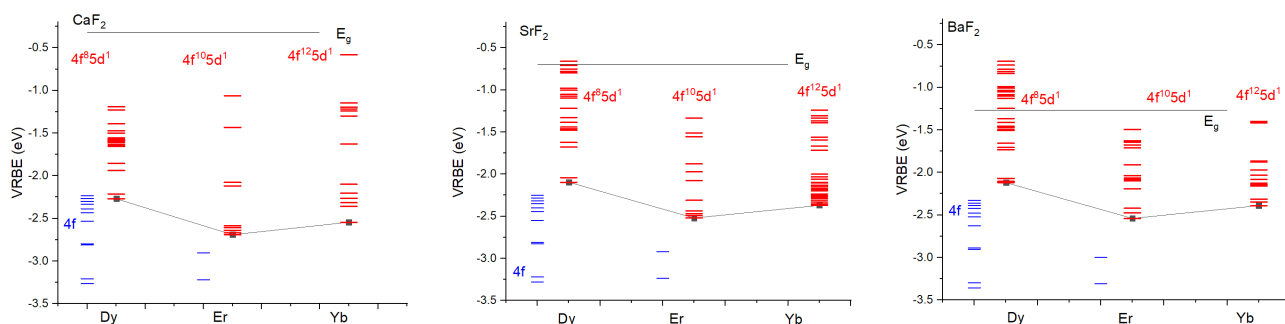
³МФТИ, Москва, Россия

e-mail: r.shendrik@gmail.com

Спектры поглощения (возбуждения) межконфигурационных переходов 4f-5d трехвалентных ионов лантаноидов при низких температурах имеют тонкую структуру, которая более выражена в низкоэнергетических полосах. В области вакуумного ультрафиолета тонкая структура практически не исследовалась во многом из-за отсутствия интенсивных каналов возбуждения с высоким разрешением. В настоящее время такая возможность появилась благодаря станции фотолюминесценции FINESTLUMI, FinEstBeAMS с ондулятором на накопителе 1,5 ГэВ синхротрона MAX IV (Лунд, Швеция).

В настоящей работе приводятся результаты измерения спектров поглощения и возбуждения 4f-5d переходов в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных Yb и Dy^{3+} или Er^{3+} . В спектрах поглощения и возбуждения обнаружена тонкая структура, которая соответствует 4f-5d переходам в ионах Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} лантаноидов. При этом в кристаллах, активированных Tm^{3+} или Ho^{3+} тонкой структуры не наблюдалось.

На основании экспериментальных данных показано положение расщепленных $4f^{n-1}5d^1$ состояний Dy^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 относительно вакуума.



Положение уровней $4f^{n-1}5d^1$ ($n=9, 11, 13$) уровней Dy^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2

Причина малой ширины линий в спектрах возбуждения и поглощения 4f-5d переходов остается до конца не ясной, но вероятно она связана с возможным сильным экранированием 5d-состояний Dy^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} более высокоэнергетическими заполненными 5p, 6s уровнями.

Авторы благодарят Кирилла Черненко за помощь в проведении экспериментов. Работа выполнена за счет средств государственного задания по проекту № 0284-2021-0004.

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОТРУБОК АНИОН-ДЕФЕКТНОГО HfO_2 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.О. Шилов¹, Т.Е. Медведев¹, И.Н. Ильяшенко¹, А.С. Вохминцев¹, И.А. Вайнштейн^{1,2}

¹ НОЦ НАНОТЕХ, Уральский федеральный университет

² Институт металлургии УрО РАН

e-mail: ao.shilov@urfu.ru

Нанотубулярный диоксид гафния является перспективным материалом для применений в наноэлектронике и солнечной энергетике, при создании устройств энергонезависимой памяти и в других высокотехнологических отраслях. Дефектные комплексы на основе кислородных вакансий в нестехиометрических структурах диоксида гафния являются одними из основных электронно-оптически центров захвата и рекомбинации носителей заряда. Для понимания механизмов перераспределения и транспорта возбуждений с участием анионных центров необходимо изучение процессов электрон-фононного взаимодействия в широком температурном диапазоне. В настоящей работе исследуется влияние температуры на характеристики собственной фотолюминесценции (ФЛ) в нанотрубках диоксида гафния с атомным дефицитом в кислородной подрешетке.

Нанотрубки HfO_2 были получены методом электрохимического анодирования гафниевой фольги в потенциостатическом режиме. В ходе синтеза образуются нанотрубки длиной 10 ± 3 мкм и диаметром 46 ± 7 нм. После проведенного высокотемпературного отжига в течение двух часов при 700°C образцы с аморфной структурой переходят в кристаллическую фазу с моноклинной симметрией. Аттестация образцов выполнялась методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Регистрация спектров ФЛ проводилась с использованием спектрометра Andor Shamrock SR-303i-B с ПЗС-матрицей NewtonEM DU970P-BV-602. В качестве источника фотовозбуждения использовался ультрафиолетовый лазер DTL-389QT с длиной волны 263 нм. Для исследования влияния температуры на спектральные параметры ФЛ в диапазоне 10–300 К образцы помещались в гелиевый криостат Janis CCS 100/204N, оснащённый температурным датчиком DT-670B-CU и контроллером Model 335.

Показано, что при комнатной температуре под воздействием УФ-возбуждения в исходных образцах проявляется свечение гауссовой формы с максимумом в 2.27 эВ, для нанотрубок HfO_2 , подвергнутых высокотемпературному отжигу, – 2.40 эВ. Установлено, что наблюдаемое свечение обусловлено оптически активными центрами F-типа в различных зарядовых состояниях. Охлаждение до 10 К практически не оказывает влияния на форму спектров ФЛ исследуемых образцов, однако, наблюдается длинноволновое смещение максимума полосы свечения. На основе полученных результатов проанализированы закономерности температурного тушения собственной ФЛ в рамках модели безизлучательной термоактивационной релаксации. С учетом литературных данных обсуждаются механизмы наблюдаемых люминесцентных процессов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00310, <https://rscf.ru/project/23-22-00310>.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ РЗЭ

*А.Д. Япрынцева*Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова
e-mail: yapryntsev@igic.ras.ru

Несмотря на то, что люминесценция катионов РЗЭ эффективно гасится тепловыми колебаниями гидроксильных групп, гидроксосоединения РЗЭ находят широкое применение в области создания новых люминесцентных материалов. Эффективность люминесценции гидроксосоединений РЗЭ повышают сенсбилизацией, а их низкая растворимость и токсичность делает их востребованными в биомедицинских приложениях. Гидроксосоединения РЗЭ способны к формированию разнообразных по топологии структур: от кластерной (0D) до слоистой (2D). Для гидроксосоединений РЗЭ характерен положительный заряд поверхности, что позволяет получать гибридные соединения с органическими анионными молекулами на их основе. Одним из перспективных направлений в создании люминесцентных материалов на основе гидроксосоединений РЗЭ является сенсорика, основанная на переключаемых люминесцентных свойствах. Целью работы стало разработка новых подходов к созданию люминесцентных материалов на основе гидроксосоединений РЗЭ для сенсорики.

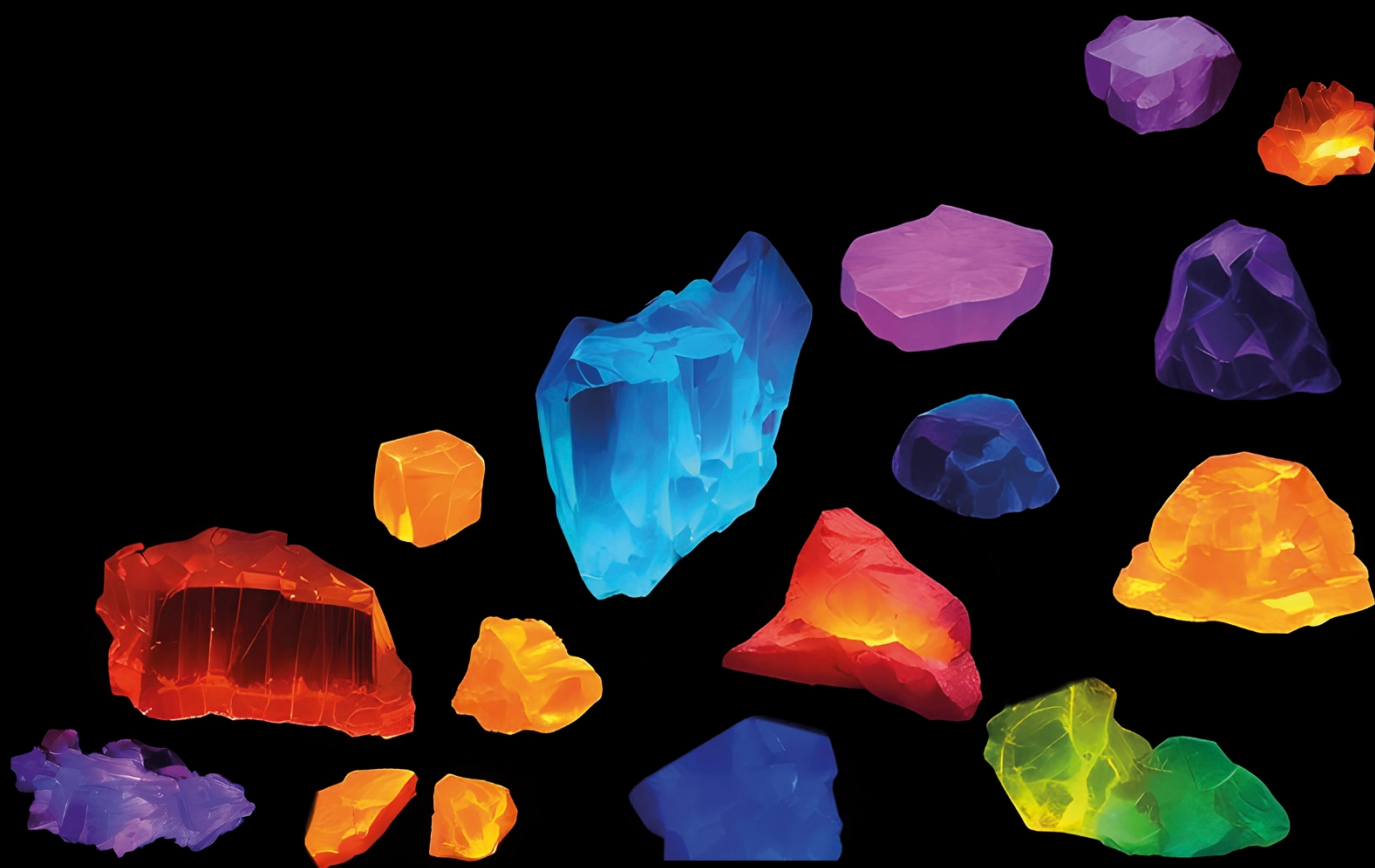
Предложены подходы к получению новых люминесцентных материалов на основе слоистых гидроксидов Eu-Gd-Tb, способных к бесконтактному измерению температуры. Показано, что интеркаляция 4-сульфо-бензоат-аниона в межслоевое пространство слоистых гидроксидов РЗЭ приводит к сенсбилизации люминесценции катионов Tb³⁺ и Eu³⁺. При этом, цветовые координаты люминесценции слоистых гидроксидов Eu-Gd-Tb зависят от содержания гадолиния и температуры: в спектрах испускания Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y(OH)₅Cl·nH₂O (x+y>1) преобладают полосы люминесценции европия, для Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y(OH)₅Cl·nH₂O (x+y<1) - полосы люминесценции тербия. Для состава Gd_{1.6}Eu_{0.3}Tb_{0.1}(OH)₅(C₇H₄O₅S)_{0.5}·nH₂O повышение температуры с 18 до 90 °С приводило к линейному увеличению отношения интенсивности полос Eu (⁵D₀ → ⁷F₂) к Tb (⁵D₄ → ⁷F₅) и изменению цветовых координат люминесценции.

Предложены подходы к получению новых люминесцентных материалов на основе легированного гидроксолактата иттрия, способных к детектированию органических кислот. Показано, что водные растворы солей карбоновых кислот (бензойной, фталевой, изофталевой и терефталевой) сенсбилизуют люминесценцию катионов Eu³⁺ и Tb³⁺ в составе ксерогелей гидроксолактатов Y-Eu и Y-Tb. Интенсивность люминесценции катионов Eu³⁺ и Tb³⁺ возрастает с концентрацией водного раствора определяемой соли, показывая максимальную чувствительность по отношению к изменению содержания терефталат-аниона в растворе. Для ксерогелей гидроксолактата иттрия, солегированного катионами Eu³⁺ и Tb³⁺, показано изменение цветовых координат люминесценции как функции катионного состава гидроксолактатов, а также концентрации и природы детектируемого бензолкарбоксилата.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 22-73-00041).



ФЛЕШ-ПРЕЗЕНТАЦИИ



ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ РЕКООРДИНАЦИЯ В КОМПЛЕКСАХ БИС-АЗА-18-КРАУН-6 СОДЕРЖАЩЕГО ПРОИЗВОДНОЕ ЦИКЛОПЕНТАНОНА С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.А. Алаторцев^{1,2}, *В.В. Волчков*³

¹ Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)
e-mail: alatorcevoleg3@gmail.com

² НИЦ «Курчатовский институт»

³ Московский государственный университет, Химический факультет

Различные донорно-акцепторные производные моно- и бис-краун-эфиров с гетероатомами рассматриваются в качестве прототипов фотопереключаемых молекулярных устройств, сенсоров для оптического и электрохимического определения катионов металлов [1].

В данной работе проводилось исследование специфики комплексообразования и фотоиндуцированной рекоординации в металлокомплексах нового дитопного бис-аза-18-краун-6-диенона с центральным циклопентановым фрагментом (1), представляющего собой флуороионофор DAD типа.

В результате работы подтверждено наличие первой стадии фоторекоординации в металлокомплексах с катионами бария, кальция, калия. Установлено, что процесс фоторекоординации протекает в диапазоне не более сотен фс, расчетные конформационные кривые, описывающие рекоординацию в основном и возбужденном состояниях свидетельствуют о барьерном характере процесса. Процесс фотоиндуцированной рекоординации может быть полностью блокирован в низкотемпературном стекле бутонитрила. Рассчитаны спектрально – кинетические параметры исследуемых металлокомплексов типа (1:1) и (1:2) с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, а также комплексов присоединения по карбонильной группе красителя (1:3) с катионами магния, лития, натрия. Показано, что в ходе фоторекоординации происходит изменение сольватной оболочки катиона металла, находящегося в полости азакраун-эфирного остатка.

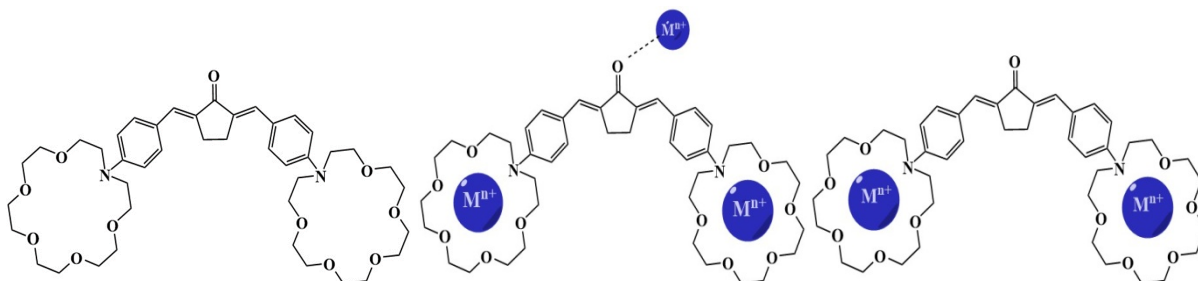


Рис.1 Исходный дитопный бис-аза-18-краун-6-диенон с циклопентановым центральным фрагментом (1) (слева) и его металлокомплексы состава (1:3) и (1:2).

Полученные результаты расширяют возможности использования бис-азакраун-эфиров, демонстрирующих супрамолекулярную самосборку и реакцию рекоординации для создания фотопереключаемых супрамолекулярных рецепторов и устройств для аналитического применения.

[1] P. Kaur, D. Sareen and K. Singh, Dalton Trans., 2012, 41, 8767.

СПЕКТРОСКОПИЯ ПЕРОВСКИТНОГО ФОТОВОЛЬТАИКА CsPbBr₃

В. Аникеева^{1,2}, *К. Болдырев*¹, *О. Семенова*³

¹Институт спектроскопии РАН

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

³Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН

e-mail: anikeeva.ve@phystech.edu

Гибридные свинцово-галогенидные перовскиты привлекают внимание из-за широкого спектра применений, как перспективные материалы для солнечных элементов [1], лазеров [2] и других оптоэлектронных устройств. Неорганическое соединение CsPbBr₃ выделяется среди остальных представителей галогенидных перовскитов такими характеристиками, как лучшая термическая стабильность и высокий квантовый выход [3]. Несмотря на обширную разработку приборов на основе CsPbBr₃, остаются вопросы в понимании фундаментальных свойств, определяющих его функциональные возможности.

В работе представлены спектры пропускания в диапазоне от 1800 до 20000 см⁻¹ и спектры фотолюминесценции монокристалла CsPbBr₃ в температурном диапазоне от 3,5 К до 320 К. Ранее в работе [4] было показано, что асимметричность пиков люминесценции при понижении температуры связана с наличием локального дипольного момента, наведенного катионом Cs⁺, который выбирает одну из двух нецентральных позиций в пространстве между октаэдрами [PbBr₆]²⁻. На рис.1 приведены спектры фотолюминесценции при 320 К и 3,6 К. Спектр при T = 3,6 К значительно отличается от спектра при T = 320 К. При низких температурах наблюдаются сдвиг максимумов пиков люминесценции, расщепление и сужение линий. Эти особенности могут быть связаны с расположением катиона Cs⁺ между октаэдрами [4].

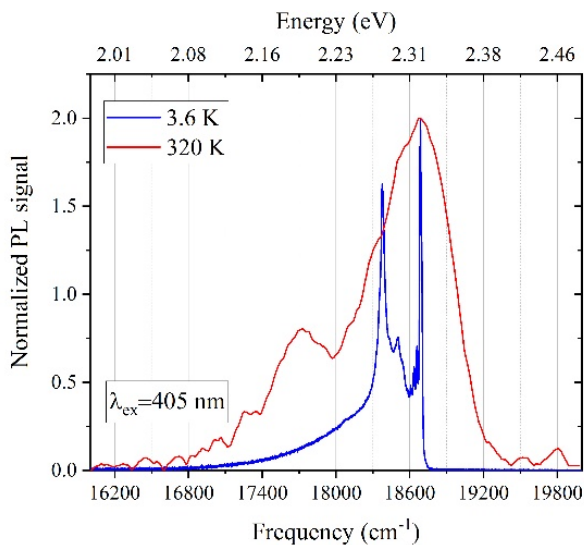


Рис. 1. Нормированные спектры фотолюминесценции монокристалла CsPbBr₃ при температуре 3,6 К (синий) и 320 К (красный).

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-72-10132-П).

1. Kojima A., Teshima K., et. al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. **131**. P.6050-6051.
2. Schlaus A.P., Spencer M.S., et al. // *Nat. Commun.* 2019. **10**. (265).
3. Stoumpos C.C., Malliakas C.D., et. al. // *Cryst. Growth Des.* 2013. **13** (7). P.2722-2727.
4. Boziki A., Dar M.I., et. al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. **12**. P.2699-2704.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

А. Антонова, В. Шипунова

Институт биофизики будущего, МФТИ, Физтех
e-mail: antonova.ao@phystech.edu

Одной из важных задач современной науки является разработка методов диагностики различных заболеваний на ранних стадиях, когда концентрация биомаркеров низкая. Биосенсоры представляют собой соединения, которые содержат биологические элементы (например, антитела или ферменты) для обнаружения конкретных молекул в образцах. Они могут быть использованы для обнаружения различных биомаркеров, таких как белки, нуклеиновые кислоты или метаболиты, и могут быть разработаны для диагностики различных заболеваний. Флуоресцентные биосенсорные платформы привлекают большой интерес исследователей в связи с их потенциалом для увеличения чувствительности и производительности биосенсоров. Было также установлено, что взаимодействие наноразмерных металлических частиц с флуорофорами влияет на важные характеристики процесса флуоресценции – такие как квантовый выход и фотостабильность используемых флуорофоров. Это явление называется усиленной металлом флуоресценцией (MEF). В настоящее время методы, основанные на явлении MEF, применяются в биосенсорике для понижения порога чувствительности до обнаружения ультранизких концентраций веществ.

В данной работе было исследовано влияние присутствия наночастиц металлов – меди и серебра, на кинетику реакции фермента люциферазы с субстратом в различных условиях проведения эксперимента. Были получены зависимости интенсивности и времени протекания процесса флуоресценции от концентрации реагирующего компонента, наночастиц, температуры и различного состава буфера и продемонстрировано наличие эффекта MEF в присутствии медных наночастиц. Данное исследование демонстрирует возможность применения систем, основанных на взаимодействии люциферазы с субстратом в присутствии наночастиц в биосенсорике.

Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-03-2024-117, проект FSMG-2023-0015.

- [1] Geddes, C. D., & Lakowicz, J. R. (2002). Metal-Enhanced Fluorescence. *Journal of Fluorescence*, **12**(2), 121–129. <https://doi.org/10.1023/a:1016875709579>
- [2] Jeong, Y., Kook, Y. M., Lee, K., & Koh, W. G. (2018). Metal enhanced fluorescence (MEF) for biosensors: General approaches and a review of recent developments. *Biosensors and Bioelectronics*, **111**, 102–116. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.04.007>
- [3] Fothergill, S. M., Joyce, C., & Xie, F. (2018). Metal enhanced fluorescence biosensing: from ultra-violet towards second near-infrared window. *Nanoscale*, **10**(45), 20914–20929. <https://doi.org/10.1039/c8nr06156d>
- [4] Morozova, E. P., Smolyarova, T. E., Lukyanenko, K. A., Kirillova, M. A., Волочаев, М. Н., Kichkailo, A. S., Ranjan, R., & Kratasyuk, V. A. (2023). Metal-enhanced bioluminescence by detergent stabilized Ag and Au nanoparticles. *Talanta*, **254**, 124157. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124157>

НАСТРОЙКА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ С ПОМОЩЬЮ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Э.В. Антонова, М.А. Кинжалов

Санкт-Петербургский государственный университет
e-mail: st055686@student.spbu.ru

Оптические свойства люминесцентных C^N -циклометаллированных комплексов платины(II) $[Pt(C^N)(L,L')]^Z$ зависят не только от молекулярного строения соединений, но и от супрамолекулярной агрегации. Контроль образования полиморфных форм комплексов платины(II) является сложной задачей из-за возникающих при кристаллизации множественных взаимодействий комплекс-комплекс и комплекс-растворитель.

Изучена серия ранее не описанных циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами $[(ppy)PtCl(CNR)]$ ($R = C_6H_4-2-I$ **1**, C_6H_4-4-I **2**, $C_6H_3-2-F-4-I$ **3**, $C_6H_3-2,4-I_2$ **4**, $C_6H_4-C\equiv C-Ph$ **5**) [1, 2]. Кристаллизацией **1–4** в различных условиях получен ряд полиморфных кристаллов и сольватов ($1^I/1^{II}$, $2^I/2^{II}$, $3^I/3^{II}$ и $4/4 \cdot CHCl_3$), обладающих различными фотофизическими характеристиками. Кристаллизация **2** из раствора в CH_2Cl_2 приводит к образованию жёлтых игольчатых кристаллов 2^I , люминесцирующих в зелёной области видимого света; в то же время кристаллизация **2** из горячего раствора $EtCN$ приводит к образованию оранжевых призм 2^{II} , для которых максимум люминесценции сдвинут в красную область. Для пара полиморфных кристаллов $2^I/2^{II}$ наблюдается разница в квантовых выходах люминесценции в 24 раза. Сокристаллизация **5** с 1,4-диидотетрафторбензолом (1,4-DITFB) привела к получению аддукта $5 \cdot \frac{1}{2}(1,4-DITFB)$, отличающийся от исходного комплекса возрастанием квантового выхода люминесценции без изменения спектральных характеристик. Разница в эффективности люминесценции может быть связана с отсутствием или наличием межмолекулярных взаимодействий: присутствие в кристаллах 2^{II} $Pt \cdots Pt$ взаимодействий и коротких контактов $C-I \cdots Cl-Pt$ и π -дырка(изоцианидная группа) $\cdots d_z^2[Pt^{II}]$ в аддукте $5 \cdot \frac{1}{2}(1,4-DITFB)$ приводит к повышению жёсткости структуры, уменьшению колебательной релаксации и, как следствие, повышению квантового выхода фотолюминесценции.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-73-10083) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

1. Sokolova E. V., Kinzhalov M. A., Smirnov A. S., Cheranyova A. M., Ivanov D. M., Kukushkin V. Y., Bokach N. A. Polymorph-Dependent Phosphorescence of Cyclometalated Platinum(II) Complexes and Its Relation to Non-covalent Interactions // ACS Omega. – 2022. – Т. 7, № 38. – С. 34454-34462.
2. Katkova S. A., Antonova E. V., Cheranyova A. M., Ivanov D. M., Kinzhalov M. A. Solid State Phosphorescence Enhancement of PtII-Based Emitters via Combination of π -Hole(Isocyano Group) $\cdots d_z^2[PtII]$ and $I \cdots Cl$ Halogen-Bonding Interactions // Inorganics. – 2023. – Т. 11, № 10. – С. 403.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $BaY_{1,8}Lu_{0,2}F_8:Er^{3+}$ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ НА ДЛИНЕ ВОЛНЫ 2.7 МКМ

*А.В. Астраханцева¹, А.А. Шавельев¹, А.С. Низамутдинов¹, К.Н. Болдырев²,
А.Г. Николаев¹, С.В. Кузнецов³, Е.Б. Дунина⁴, А.А. Корниенко⁴*

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет

² Институт спектроскопии РАН

³ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

⁴ Витебский государственный технологический университет

e-mail: anya4324@gmail.com

Для обнаружения и контроля парниковых газов и водяных паров в атмосфере методом дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии необходима разработка лазерных газоанализаторов, основанных на лазерах, излучающих в инфракрасной области спектра [1]. Ион Er^{3+} обладает излучательными переходами в ИК-диапазоне спектра на длинах волн около 1,5 и 2,7 мкм, которые соответствуют линиям поглощения углекислого газа и воды [2].

В настоящей работе представлены результаты исследований спектрально-кинетических характеристик в ИК-области спектра кристаллов $BaY_{1,8}Lu_{0,2}F_8$, активированных ионами Er^{3+} с концентрациями 20,0 и 30,0 ат.%. По спектрам люминесценции экспериментально была оценена ширина линий межмультиплетных переходов в кристаллах $BaY_{1,8}Lu_{0,2}F_8:Er^{3+}$. Показано, что для кристаллов $BaY_{1,8}Lu_{0,2}F_8$, активированных ионами Er^{3+} , характерно уширение спектральных линий по сравнению с кристаллом $LiYF_4:Er^{3+}$. Для переходов ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ были рассчитаны значения сечений вынужденного излучения. Экспериментально были определены времена жизни состояний ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$ для серии образцов кристаллов $BaY_{1,8}Lu_{0,2}F_8$ с различной концентрацией ионов Er^{3+} . Показано, что при высоких концентрациях легирования ионами Er^{3+} (20,0 и 30,0 ат.%) время жизни верхнего лазерного уровня ${}^4I_{11/2}$ становится больше времени жизни нижнего лазерного уровня ${}^4I_{13/2}$, что указывает на возможность эффективной лазерной генерации в непрерывном режиме на длине волны 2,7 мкм, поскольку снимается условия самоограниченности для перехода ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

Работа выполнена в рамках субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету по государственному заданию № FZSM-2023-0012.

[1] Siozos P. et al. Autonomous differential laser device for remote sensing of atmospheric greenhouse gases. *Remote Sensing*, **14** (3), p. 460, 2022.

[2] Gorbachenya K.N. et al. Synthesis and Laser-Related Spectroscopy of $Er:Y_2O_3$ Optical Ceramics as a Gain Medium for In-Band-Pumped 1.6 μm Lasers. *Crystals*, **12** (4), p. 519, 2022.

НОВЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТАХ

Блохина П.М.¹, Молчанов Е.Е.¹, Знойко С.А.¹, Усольцев С.Д.¹, Марфин Ю.С.²

¹ ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

² ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет»

*polinablm37@gmail.com

В рамках данной работы разработан спектрофотометрический экспресс-метод анализа нефтепродуктов. Актуальность работы состоит в необходимости быстрой, высокоточной и экологичной оценки свойств светлых нефтепродуктов.

В ходе работы проведен анализ состава семи образцов бензина с известным содержанием ароматических компонентов, которые были определены методом газовой хромато-масс спектрометрии. Используя люминофоры BODIPY, были построены зависимости показателей поглощения и флуоресценции от параметра вязкости образцов топлива. Была показана линейная зависимость процента содержания ароматических примесей от интенсивности флуоресценции (рис. 1).

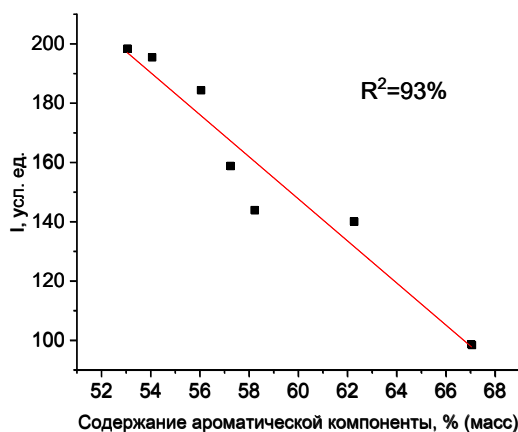


Рис. 1. Зависимость содержания ароматической компоненты от интенсивности флуоресценции

Впервые была показана возможность применения люминофоров семейства BODIPY для анализа состава светлых нефтепродуктов.

Показано, что увеличение содержания ароматических соединений в нефтепродукте вызывает увеличение вязкости и, соответственно, падение интенсивности флуоресценции в результате π - π стекинг-взаимодействий.

Разработанный метод был успешно применен для анализа реальных образцов бензина.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-10167).

EXPRESS ESTIMATION OF THE CORROSION EFFECTS IN PEROVSKITE SOLAR MODULES VIA MAPPING OF THE REFLECTANCE SPECTRA

Bogdanov I.T., Luchnikov L.O., Gostishchev P.A., Saranin D.S.

MISIS University, Leninsky Ave. 4, Moscow, Russia, 119049

e-mail: ilia.bogdanovv@gmail.com

The investigation of perovskite solar cell (PSCs) stability is a crucial undertaking in perovskite photovoltaics. Our team focused on developing a rapid method to assess PCS' stability, choosing the reflectance spectrum, specifically its change over time, as the primary subject of analysis. During the study, we acquired PSC' reflectance spectra ranging from 0 to 1424 hours of light saturation (Fig. 1). The obtained results were compared with voltammetric response data and perovskite surface images. Due to the multilayer structure of PCS, we also measured the spectra of intermediate stages of device fabrication. Device structure: ITO/NiO/CsFaPbI_{3-x}Cl_x/C60/BCP/Cu. The biggest changes affected the pikes in the 500 nm and 710 nm.

A rapid method was developed to evaluate the stability of solar cells by measuring the device's reflectance spectrum and comparing it to the spectrum at the zero point of light saturation.

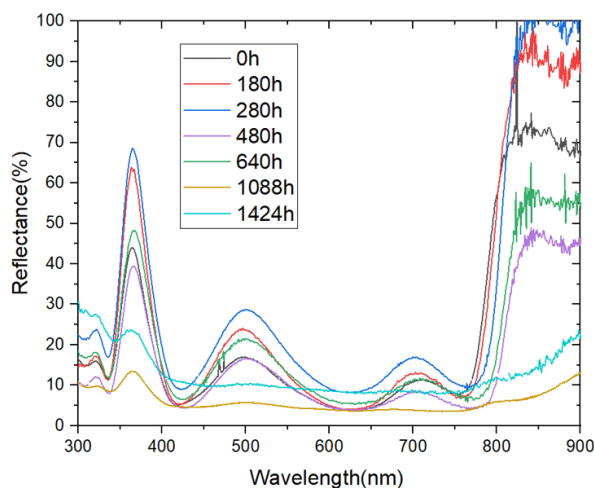


Figure 1. The evolution of the reflectance spectrum for PSCs under Light Soaking

Authors gratefully acknowledge the support of project K2-2022-011 (Priority 2030 Program of NUST MISIS).

СИНТЕЗ СМЕШАННОКАРБОКСИЛАТНЫХ $\{Zn_2Ln_2\}$ КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ БЕНЗОЙНОЙ И ПЕНТАФТОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ

*Болотько А.Е.^{1,2}, Шмелев М.А.², Чистяков А.С.², Вараксина Е.А.³,
Тайдаков И.В.³, Сидоров А.А.², Ерёмченко И.Л.²*

¹Национально-исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

³Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

e-mail: al.bolotko@gmail.com

Координационные соединения лантанидов могут быть применены в производстве люминесцентных датчиков, лазеров, диодов, в катализе, биомедицинской визуализации, сенсорике. Введение в структуру комплексов лантанидов d-блока – ионов металлов с заполненным d-подуровнем и ароматических органических лигандов – может значительно повышать эффективность люминесценции за счёт «эффекта антенны» [1], а введение анионов нескольких ароматических кислот различной природы способствует стабилизации кристаллической структуры из-за возникновения нековалентных взаимодействий [2] и может приводить к значительному повышению квантовых выходов фотолюминесценции [3]. В рамках работы были получены бензоатно-пентафторбензоатные комплексы $[Zn_2Ln_2(bz)_{5.4}(pfb)_{4.6}(phen)_2]$ ($Ln = Eu(1Eu), Tb(1Tb), Gd(1Gd)$; bz – анион бензойной кислоты; pfb – анион пентафторбензойной кислоты; phen – 1,10-фенантролин), а также их гомоанионные аналоги $[Zn_2Ln_2(bz)_{10}(phen)_2]$ ($Ln = Eu(2Eu), Tb(2Tb)$) и $[Zn_2Ln_2(pfb)_{10}(phen)_2]$ ($Ln = Eu(3Eu), Tb(3Tb)$). При повышении температуры кристаллизации образовывалось смешаннокарбоксилатное соединение $[Zn_2Ln_2(bz)_{3.5}(pfb)_{6.5}(phen)_2]$ (**4**). Полученные соединения были охарактеризованы методами РСА, РФА, СНН-анализа, ИК-спектроскопии. При синтезе **1** варьирование соотношения реагентов не приводит к получению смешаннокарбоксилатных соединений другого состава. В структуре соединений **1** заселенности четырех анионов являются нецелочисленными, одновременно одну позицию в структуре комплекса занимают bz- и pfb-анионы. Показано, что одновременная координация bz- и pfb-анионов к иону РЗЭ (Eu, Tb, Gd) в сочетании с 1,10-phen приводит к возникновению ряда нековалентных взаимодействий (C–H...F, C–F...N, N...N), стабилизирующих кристаллическую упаковку. В случае комплексов **1Eu** и **1Tb** наблюдается повышение квантовых выходов люминесценции до 50% для **1Eu**, что на 11% и 9% больше, чем для **2Eu** и **3Eu**, соответственно, и до 54% для **1Tb**, что на 12% и 9% больше, чем для **2Tb** и **3Tb** и повышение времен жизни (до 1,71 мс при 300К для **1Eu** и **1Tb**).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 22-73-10192).

[1] Уточникова В.В., Кузьмина Н. П. // *Координационная химия*. 2016, **42**, 640.

[2] Cockcroft J., Rosu-Finsen A. et al. // *CrystEngComm*. 2018, **20**, 6677.

[3] Melo L. L. L. S. et al. // *Inorganic Chemistry*. 2019, **58**(5), 3265.

СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ ЭРБИЯ В НОВЫХ ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВО-ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЁКЛАХ

*Д. Бутенков*¹, *А. Василенкова*¹, *А. Бакаева*¹, *К. Рунина*¹, *К. Veselský*^{2,3}, *P. Loiko*²,
*A. Braud*², *P. Camy*², *О. Петрова*¹

¹ ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева

² Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR 6252 CEA-CNRS-ENSICAEN,
Université de Caen Normandie

³ Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague
e-mail: dabutenkov@gmail.com

Оксохлоридные стекла, легированные ионами редких земель, перспективны как люминесцентные материалы для среднего ИК диапазона спектра благодаря низким энергиям фононов, широкому окну прозрачности и химической стабильности [1]. Ионы эрбия (Er^{3+}) вызывают интерес из-за широкополосной люминесценции в области ~ 3 мкм. В данной работе изучаются спектрально-люминесцентные свойства стёкол $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2\text{-ErF}_3$.

Введение хлорида свинца в состав теллуридных стёкол приводит к изменению их структуры, что подтверждается спектрами комбинационного рассеяния света (наблюдается интенсивная полоса в области $130\text{--}164$ cm^{-1} , относящаяся к связям Pb-Cl, Рис. 1(а)). Низкие энергии фононов матрицы стекла обуславливают уменьшение скорости многофононной безызлучательной релаксации ионов-активаторов из возбуждённых состояний.

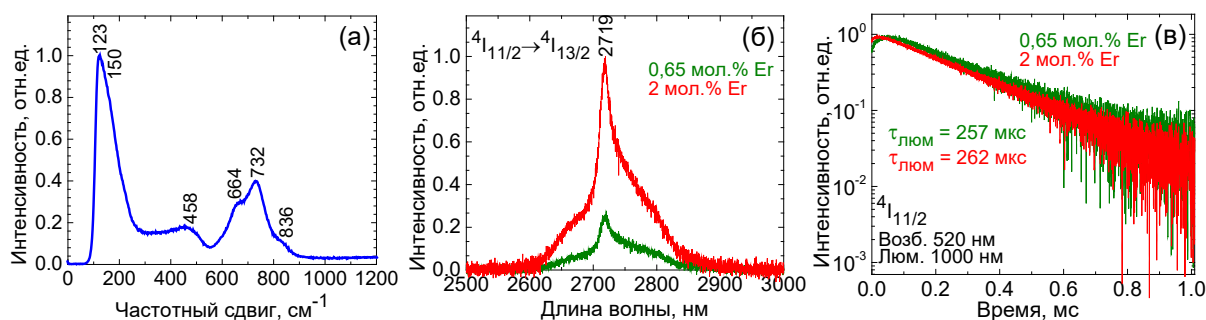


Рис. 1. Стёкла $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$, легированные ионами Er^{3+} : (а) Спектр КР; (б) Спектры люминесценции в области ~ 3 мкм; (в) Кривые затухания люминесценции с уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} .

Стёкла демонстрируют интенсивную люминесценцию в среднем ИК-диапазоне, связанную с переходом ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} , с максимумом при 2719 нм, Рис. 1 (б). Время жизни возбуждённых состояний ионов Er^{3+} в стёклах системы $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$, Рис. 1(в), больше, чем в похожих системах ZnO-TeO_2 и $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ [1].

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы УМНИК (договор № 18370ГУ/2023).

1. Zhou Y.X., Xu X.C., Chen F., et al. Concentration-dependent luminescence properties in Er^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ glasses // *Optoelectronics Letters*, 2012, **Т. 8**, № 4, С. 273-276.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКАЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ, ФОТООТВЕРЖДАЕМАЯ КОМПОЗИЦИЯ

Д.К. Гайков, О.В. Борщев, С.А. Пономаренко

ИСПМ РАН
e-mail :d.gaikov@ispm.ru

Силоксансодержащие олигомеры, характеризующиеся своей уникальной структурой повторяющихся связей $-(Si-O)$, относятся к классу синтетических полимеров. В последние годы эти полимеры приобрели важное значение в различных областях применения, включая фоторезисты, газоразделительные мембраны, защитные покрытия, эластомеры, увлажнители воздуха, уплотнители, спортивную одежду и эмульгаторы¹. Был разработан быстрый и простой способ получения гибких и гидрофобных олигосилоксанов. Этот способ включает совместную конденсацию γ -тиопротилтриметоксисилана с гексаметилдисилоксаном и винилтриметоксисилана с гексаметилдисилоксаном в среде уксусной кислоты. Структура полученных соединений была подтверждена с использованием данных ЯМР². Для получения люминесцентных композиций на первом этапе осуществляли иницируемое светом сшивание люминофора, содержащего виниловые фрагменты, с синтезированным тиоловым олигомером. Затем к полученной композиции добавляли винилсодержащий олигомер. Посредством метода спин-коатинга были получены тонкие пленки композиции, которые подвергались фотоотверждению под действием ультрафиолетового света с образованием нерастворимого люминесцентного полимера. В котором форма спектра поглощения и испускания соответствует введенному люминофору.

Работа выполнена при поддержке FFSM-2022-0004

1 Serrine, J. M.; Schexnayder, S. A.; Dennis, J. M.; Long, T. E. Urea as a Monomer for Isocyanate-Free Synthesis of Segmented Poly(Dimethyl Siloxane) Polyureas. *Polymer (Guildf)*. 2018, **154**, 225–232

2 D.K. Gaikov, A.A. Bocharova, O.V. Borshchev. New organosilicon photo-cured luminescent compositions. *II All-Russian School Conference with international participation on Biocompatible Electronics and Robotics (2023)* **39**

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ

О.А. Гогина¹, Ю.В. Петров¹, О.Ф. Вывенко¹, С. Ковальчук², К. Болотин²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия.

²Свободный университет Берлина, Берлин, Германия.

e-mail: o_gogina@mail.ru

Современные квантовые компьютерные технологии, в том числе квантовая криптография, требуют новых материалов для изготовления источников одиночных фотонов (ИОФ) [1]. Недавно сообщалось, что некоторые точечные дефекты в гексагональном нитриде бора (hBN) могут служить ИОФ, работающими при комнатной температуре с характерными полосами люминесценции в широком диапазоне длин волн от 200 до 700 нм [2]. Наиболее выраженные полосы люминесценции характеризуются положением основных пиков примерно 650 нм (1,9 эВ) и 320 нм (4 эВ).

Для создания устройств с ИОФ, необходима разработка экспериментальных методов локального управления концентрацией желаемых центров люминесценции. В данной работе мы детально исследовали изменение интенсивности полосы люминесценции 4 эВ при облучении электронами с различными потоками и энергиями электронного пучка.

В качестве исходного материала в наших экспериментах использовался кристалл hBN заявленной чистотой 99,99% производства компании «Ossila». Эксперименты проводились при комнатной температуре с облучением ускоренными электронами в режиме непрерывного сканирования с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss SUPRA 40VP, оснащенного системой регистрации Gatan Mono CL3+.

Образование, в процессе сканирования электронным пучком, углеродного слоя на поверхности может служить источником углеродсодержащих дефектов в объеме кристалла hBN. При комнатной температуре диффузия углерода в материале незначительна, но она может резко ускориться в присутствии неравновесных носителей заряда из-за явления, известного как «рекомбинационная миграция дефектов». Показано, что достаточно длительное облучение тонких чешуек hBN электронным пучком с энергией от 5 кэВ до 20 кэВ и потоком, равным или более 10^{15} см⁻²с⁻¹, привело к резкому увеличению интегральной интенсивности полосы 4 эВ, ранее связанная с углеродными дефектами [2].

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 23-22-00067, <https://rscf.ru/project/23-22-00067/>

1. Bourrellier R., Meuret S., Tararan A et al. Bright UV single photon emission at point defects in h-BN, *Nano letters*. **16**(7) (2016) 4317-4321.
2. Korona T., Chojecki M. Exploring point defects in hexagonal boron-nitrogen monolayers, *International Journal of Quantum Chemistry*. **119**(14) (2019) e25925.

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛА $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КРИОТЕРМОМЕТРИИ

М. Дياب^{1,2}, *М. Попова*², *К. Болдырев*²

¹ Московский физико-технический институт «МФТИ»

² Институт спектроскопии Российской академии наук

e-mail: diab.m@phystech.edu

Исследование кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ представляет особый интерес, поскольку излучение с длиной волны 1.5 μm , соответствующее переходу ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} , располагается в области прозрачности (С-диапазон) оптических волокон из диоксида кремния, используемых в оптических телекоммуникационных линиях. Работа основана на спектроскопии высокого разрешения и точных параметрах кристаллического поля иона Er^{3+} в спектрах $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ [1,2].

Зарегистрированы спектры фотолюминесценции кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (0.2 at. %) в диапазоне температуры (2.5 \rightarrow 190) К на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR с разрешением 0.05 cm^{-1} в спектральном диапазоне переходов ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Кристалл охлаждался с помощью криостата замкнутого гелиевого цикла (2.5К \rightarrow 190К) с шагом 0.5 К. Для возбуждения люминесценции был использован диодный лазер ($P=100$ мВт, $\lambda_{\text{ex}}=808.8$ нм). Возбуждение осуществлялось в нижний штарковский уровень ${}^4I_{9/2}$ иона Er^{3+} . В результате получена температурная зависимость отношения LIR(T) интеграл-интенсивностей линий (6482 cm^{-1} , В \rightarrow 3) и (6478 cm^{-1} , А \rightarrow 3) (Рис.1(a)). Отмечено хорошее соответствие экспериментальных результатов больцмановскому распределению населенностей на уровнях В и А ($\Delta E=4$ cm^{-1}). Получена также температурная зависимость полуширины линии 6510 cm^{-1} [переход В(${}^4I_{13/2}$) \rightarrow 2(${}^4I_{15/2}$)] (Рис.1(b)). Результаты позволяют говорить о возможности использования кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ в качестве эффективного люминесцентного криотермометра на диапазон температур 2.5-90 К и 17-190 К.

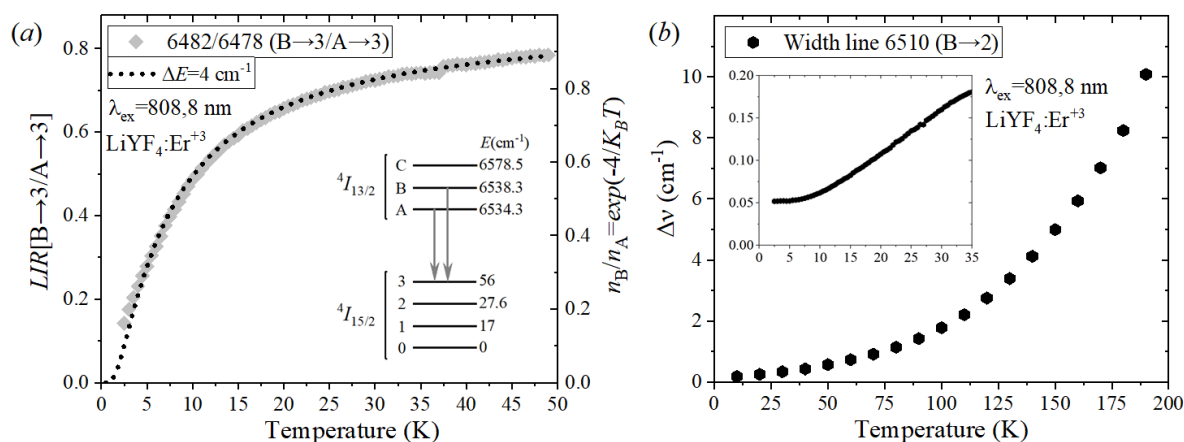


Рис. 1. (a) LIR переходов (В \rightarrow 3) и (А \rightarrow 3) и отношения населенностей n_B/n_A в больцмановском распределении ($\Delta E=4$ cm^{-1}), (b) температурная зависимость полуширины линии 6510 cm^{-1} переход В(${}^4I_{13/2}$) \rightarrow 2(${}^4I_{15/2}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-72-10132-П).

1. M.N.Popova, E.P.Chukalina, et. al., *Phys. Rev. B.* **61**, 7421–7427 (2000).

2. E.P.Chukalina, M.N.Popova, *Phys. Lett. A.* **262**, 191–194 (1999).

рН ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ BODIPY ТЕРАНОСТИКОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ZIF-8

Догдаева С.А., Антина Л.А., Березин М.Б., Антина Е.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

E-mail: sonya_dogadaeva@mail.ru

Дипиррометенаты бора(III) (BODIPY) – новый класс высокоэффективных биосовместимых люминофоров. Целенаправленная функционализация их структуры позволяет достичь удачного сочетания оптимальных характеристик ряда свойств (хромофорных, флуоресцентных, фотостабильности, генерации активных форм кислорода), необходимых для люминесцентных тераностиков, подходящих для ранней диагностики и терапии заболеваний. Однако основной сложностью применения в ФДТ является высокая гидрофобность и склонность к агрегации в водных средах большинства BODIPY люминофоров [1]. Решить эту проблему можно путем создания биосовместимых транспортных систем, в частности на основе металлоорганических координационных полимеров (МОКП).

Цель работы заключалась в синтезе систем BODIPY@ZIF-8 и установлении взаимосвязей их структурных, фотофизических характеристик с условиями получения (Рис. 1).

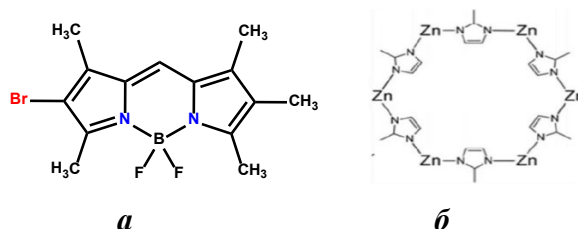


Рис. 1. Структура BODIPY (а) и ZIF-8 (б)

В работе рассмотрено несколько растворных методик получения BODIPY@ZIF-8, различающихся способом инкапсулирования красителя и природой среды. При пропитке предварительно полученного МОКП раствором BODIPY (*ex situ*), краситель адсорбируется на поверхности ZIF-8. Введение люминофора в процессе синтеза ZIF-8 (*in situ*) приводит к преимущественному встраиванию красителя в поры МОКП и более высокой загрузке. Природа растворителя влияет на величину загрузки BODIPY и размер полученных частиц BODIPY@ZIF-8, составивший 100-120 нм, 55-70 нм и 47-49 нм при использовании метанола или ТГФ, ДМФА, ТГФ/вода соответственно. Моделирование процесса высвобождения люминофоров из ZIF-8 в среде октанол/фосфатный буфер (pH 5.0-7.4) показало, что в нейтральной среде происходит высвобождение красителя, адсорбированного на поверхности МОКП. В более кислой среде (pH < 6.0) эффективность высвобождения BODIPY значительно выше и полное высвобождение люминофора наблюдается примерно через 24 часа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370011.

[1] S.A. Dogadaeva, L.A. Antina et. al. // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. V. 382. P. 121892

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ CeO_2 И $\text{CeO}_2/\text{CeF}_3$, ЛЕГИРОВАННЫЕ ИОНАМИ Er^{3+} И $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

*А.К. Докудовская¹, Р.М. Рахматуллин¹, О.А. Молозов^{1,2}, С.Л. Кораблева¹,
Е.И. Олейникова¹, В.В. Семашко^{1,2}, М.С. Пудовкин¹*

¹Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Институт Физики, Казань, РФ

² Физико-технический институт им. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, РФ
e-mail: fyz0561999@gmail.com

Двухфазные НЧ $\text{CeO}_2/\text{CeF}_3:\text{Er}^{3+}$ были получены фторированием НЧ $\text{Er}^{3+}:\text{CeO}_2$. Церий имеет две степени окисления $3+$ и $4+$, а относительная концентрация зависит от окислительно-восстановительных условий процесса пробоподготовки. При возбуждении Ce^{3+} на длине волны 266 нм отчетливо виден широкий пик эмиссии Ce^{3+} с центром ~ 440 нм. Также происходит передача энергии от Ce^{3+} к Er^{3+} через возбужденное состояние $^4\text{F}_{5/2}$ Er^{3+} . Кроме того, происходят безызлучательные переходы из возбужденного состояния $^4\text{F}_{5/2}$ в низшие состояния $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{F}_{9/2}$. В частности, суммарная интенсивность люминесценции 4f-4f НЧ $\text{CeO}_2/\text{CeF}_3:\text{Er}^{3+}$ (0,1 ат.%) в 3,5 раза выше по сравнению с $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}$ (0,1 ат.%) как при УФ, так и при резонансном возбуждении. Вероятно, это может быть связано с повышенной концентрацией трехвалентных редкоземельных ионов в кубически-искаженной среде и наблюдаемые явления требуют дальнейшего изучения.

В случае НЧ $\text{CeF}_3/\text{CeO}_2:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ имела место противоположная процедура синтеза. Здесь при возбуждении Nd^{3+} эмиссия Yb^{3+} не наблюдается. Однако после отжига на воздухе и формирования двухфазных образцов с наблюдаются эмиссии как Nd^{3+} , так и Yb^{3+} (рис. 1). В однофазных наночастицах $\text{CeO}_2:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ при тех же условиях возбуждения наблюдается только эмиссия Yb^{3+} . Это явление может быть связано с несколькими факторами, включая трансформацию фононного спектра. Температурно-зависимая спектральная характеристика $\text{CeF}_3/\text{CeO}_2:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ показала, что их можно использовать в дистанционном люминесцентном измерении температуры.

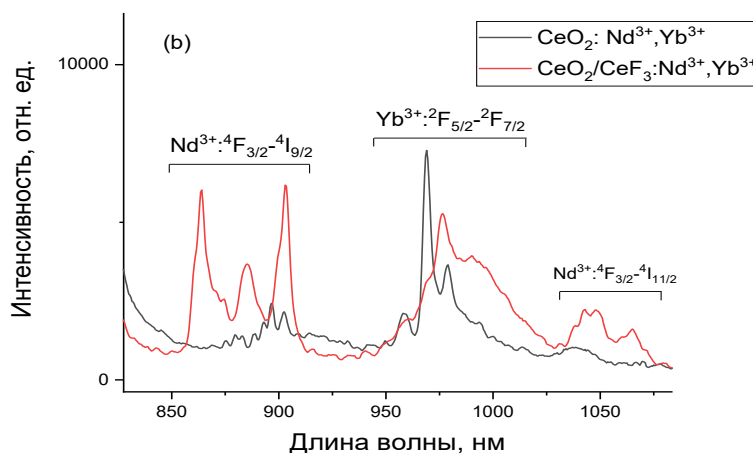


Рис. 1. Спектры люминесценции НЧ $\text{CeF}_3:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, $\text{CeF}_3/\text{CeO}_2:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ и $\text{CeO}_2:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ при комнатной температуре при возбуждении $\lambda_{\text{ex}}=790$ нм.

Работа финансировалась за счет субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету по государственному заданию в сфере научной деятельности (номер проекта FZSM-2023-0012).

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ИОНОВ ЦИНКА И КАДМИЯ В КАЧЕСТВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ НА КАТИОНЫ ТРЕХЗАРЯДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.Р. Дудко^{1,2}, Д.И. Павлов^{1,2}, А.С. Потапов^{1,2}

¹ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

e-mail: dudko_er@mail.ru

Металл-органические координационные полимеры – это новый класс кристаллических пористых материалов. Они состоят из ионов или кластеров металлов, соединенных политопными органическими молекулами (линкерами) в полимерную структуру. Используемые металлы и лиганды определяют многие важные физические свойства получаемых МОКП: магнитные, люминесцентные, каталитические и др.

Люминесцентные координационные полимеры представляют особый интерес, поскольку могут быть использованы в качестве сенсоров на различные загрязняющие вещества: катионы тяжёлых металлов, антибиотики, пестициды и др. Одним из подходов для синтеза люминесцентных МОКП является использование органических соединений-флуорофоров, например, производных бензо-2,1,3-халькагенадиазолов.

В данной работе обсуждается получение нового лиганда – 4,7-(карбокспиразол-1-ил)бензо-2,1,3-селенадиазола (H_2L_{Se}). На его основе, а также на основе полученного ранее 4,7-(карбокспиразол-1-ил)бензо-2,1,3-тиадиазола (H_2L_S) был синтезирован ряд новых координационных полимеров с ионами цинка(II) и кадмия(II): $[Zn(H_2O)_2(L_{Se})]$, $[Zn(dtbtD)(H_2O)(L_{Se})]$, $[Zn(dibtD)(L_{Se/S})]$, $[Cd(dtbtD)(H_2O)(L_{Se/S})]$, $[Cd(dibtD)(L_{Se})]$.

Все полученные соединения демонстрируют ярко выраженные люминесцентные свойства. Для изоструктурных МОКП наблюдается батохромный сдвиг в спектрах поглощения и эмиссии, а также уменьшение квантового выхода при переходе от бензотиа- к бензоселенадиазолу. Соединение $[Zn(dibtD)(L_S)]$ демонстрирует люминесцентный отклик на присутствие катионов Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} и Cr^{3+} в растворе (рис. 1). Для этих аналитов были определены пределы обнаружения и изготовлены тест-полоски, позволяющие проводить экспресс-тесты для определения наличия катионов этих металлов в анализируемых пробах.

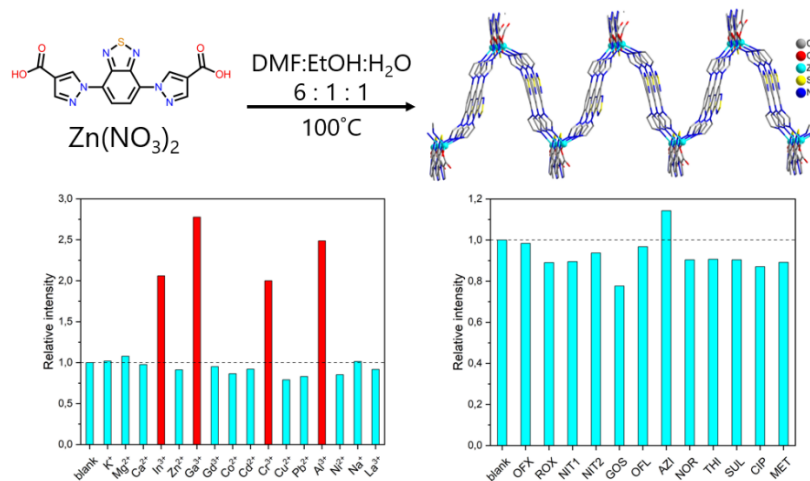


Рис. 1. Синтез и структура $[Zn(dibtD)(L_S)]$ (сверху), а также люминесцентный отклик на катионы различных металлов и антибиотики в растворе (снизу).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-43-00017), <https://rscf.ru/project/23-43-00017/>.

КИСЛОРОДНЫЕ PLIM-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МИЦЕЛЛ, ЗАГРУЖЕННЫХ КОМПЛЕКСАМИ Ir(III) И Pt(II)

А.А. Елистратова

К.М. Кузнецов, А.И. Соломатина, Ю.Р. Шакирова, П.С. Челушкин

Санкт-Петербургский Государственный университет, Институт химии

e-mail: anastasia0905@yandex.ru

Определение концентрации кислорода в тканях способствует лучшему пониманию процессов клеточного метаболизма и диагностике патологических состояний. Одним из наиболее надёжных подходов для измерения концентрации кислорода в клетках является микроскопия PLIM (Phosphorescence Lifetime Imaging), позволяющая измерить времена жизни фосфоресцентного зонда. Зонды для этого метода, как правило, имеют в своём составе комплексы переходных металлов, чья фосфоресценция тушится кислородом. Чтобы соответствовать строгим требованиям биосенсинга, зонды должны быть хорошо растворимы в воде, нетоксичны и защищены от взаимодействия с биомолекулами.

В данной работе проведено исследование наноразмерных PLIM-сенсоров на основе диблок-сополимерных мицелл, загруженных комплексами Ir(III) и Pt(II). Мицеллы получены из блок-сополимеров полиэтиленоксида с гидрофобными блоками различной химической природы: полистирола (PS₃₅-*b*-PEG₁₁₅), полиметакрилата (PMMA₅₅-*b*-PEG₉₅), полибутадиена (PBd₉₀-*b*-PEG₁₃₀), полиэтилена (PE₄₀-*b*-PEG₈₅), полидиметилсилоксана (PDMS₁₅-*b*-PEO₁₁₅) и поликапролактона (PCL₄₅-*b*-PEG₁₁₅). Проведён скрининг для пар «комплекс - блок-сополимер», в результате которого отобрана одна система с оптимальными характеристиками для биосенсинга — Ir3@PCL₄₅-*b*-PEG₁₁₅.

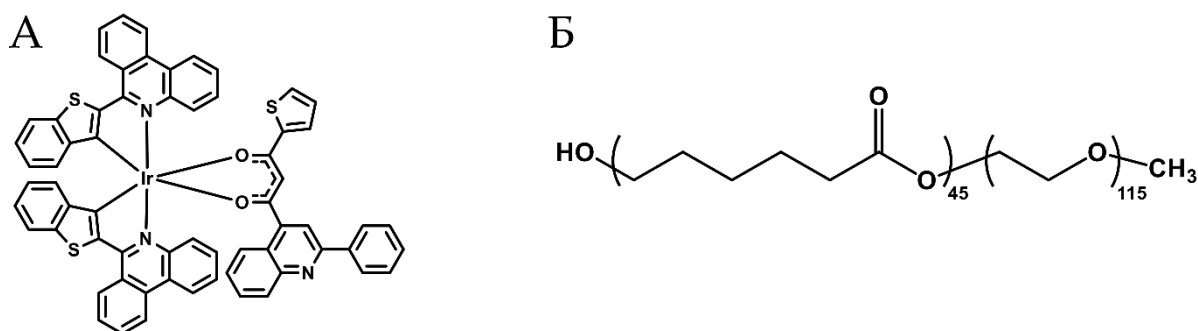


Рис. 1. Структурные формулы А) Ir3 и Б) PCL₄₅-*b*-PEG₁₁₅.

Система обладает достаточной чувствительностью к кислороду, демонстрирует моноэкспоненциальный спад люминесценции и линейность кривых Штерна-Фольмера, которые нечувствительны к добавлению сыворотки. Эффективность сенсора продемонстрирована на клетках рака шейки матки человека HeLa.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 24-23-00275). Авторы благодарны Научному парку СПбГУ: РЦ Магнитно-резонансные методы исследования (МРМИ), Оптические и лазерные методы исследования (ОЛМИВ), Методы анализа состава вещества (МАСВ) и Диагностика функциональных материалов (ДФММФН).

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ НЕСИММЕТРИЧНЫХ [Pt(C[^]N*N[^]C[^])] КОМПЛЕКСОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МИЦЕЛЛАХ

Н.А. Жарская, А.И. Соломатина, П.С. Чулушкин, С.П. Туник

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
e-mail: st087745@student.spbu.ru

Циклометаллированные комплексы Pt(II) структурного типа [Pt(C[^]N*N[^]C[^])] являются перспективными кандидатами для создания на их основе ярких люминесцентных красителей для биосенсинга. При агрегации данные соединения могут проявлять эффект разгорания фосфоресценции в ближней ИК области спектра, пригодной для визуализации биологических объектов [1]. Добиться стабилизации агрегированных комплексов в водной фазе можно их инкапсулированием в полимерные наночастицы.

В настоящей работе была получена серия полимерных мицелл на основе некоторых биологически совместимых амфифильных блок-сополимеров, содержащих фосфоресцентные комплексы [Pt(C[^]N*N[^]C[^])] (**PtX**); исследованы фотофизические свойства полученных наночастиц. При агрегации люминофоров в ядрах мицелл на основе поли(капролактона-блок-этиленгликоля) только системы с комплексами **Pt1**, **Pt2** и **Pt4**, обладающими небольшими искажениями плоско-квадратной структуры, продемонстрировали эффект разгорания люминесценции в ближней ИК области спектра (Рис. 1).

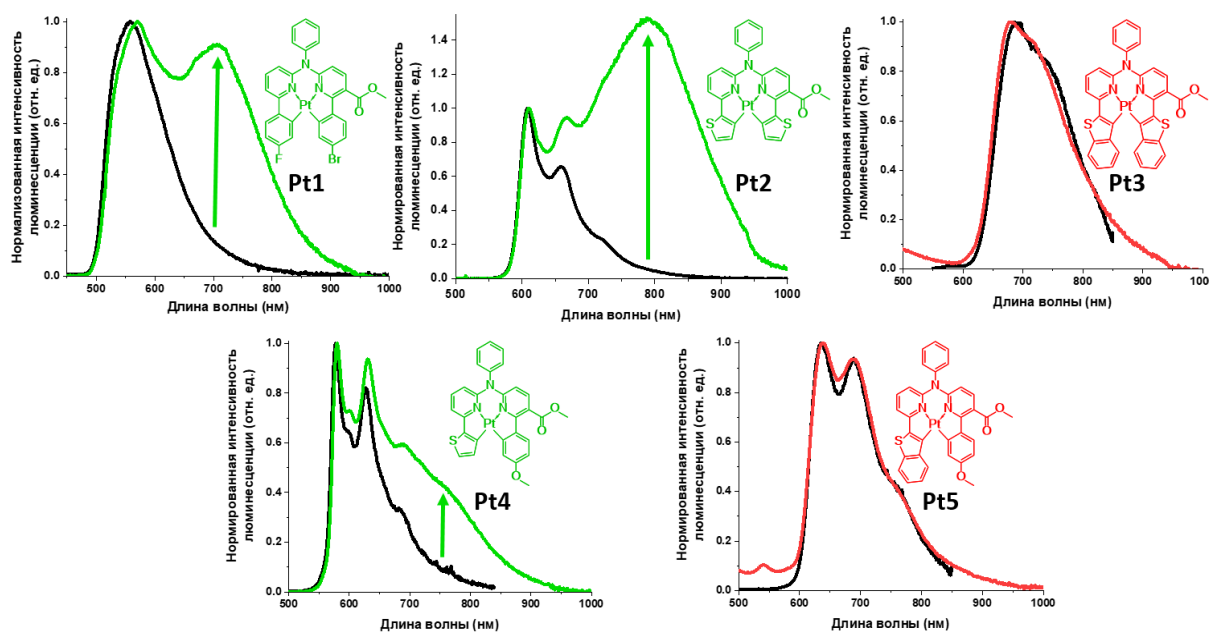


Рис. 1. Химические структуры комплексов **PtX** (**X** = 1–5), их спектры люминесценции в растворе ТГФ (чёрные) и в мицеллярных дисперсиях (цветные)

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 24-23-00275). Автор благодарен Научному парку СПбГУ: РЦ магнитно-резонансных (МРМИ), Оптических и лазерных методов исследования (ОЛМИВ), Методов анализа состава вещества (МАСВ) и Диагностики функциональных материалов (ДФММФН).

[1] Solomatina A.I. *et al. Chem. Eur. J.* 2022; **28**(64), e202202207.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ(III) С АРОМАТИЧЕСКИМ N-ДОНОРОМ MeDPQ

М.А. Жернаков^{1,2}, *А.Е. Седых*², *Ю.Г. Денисенко*^{2,3}, *И.И. Мирзаянов*¹,
*Д. Беккер*², *В.Г. Штырлин*¹, *К. Мюллер-Бушбаум*²

¹Химический институт им. А. М. Бутлерова КФУ

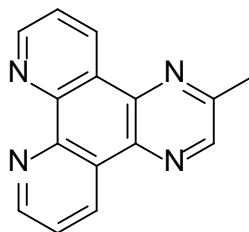
²Гиссенский университет им. Юстуса Либиха

³Школа естественных наук ТюмГУ

e-mail: mrlambo52@gmail.com

Люминесцентная термометрия на основе Ln^{3+} стала очень популярной с 2010 года благодаря особой универсальности, стабильности и узким характеристическим полосам эмиссии ионов лантанидов, которые охватывают весь электромагнитный спектр с относительно высоким квантовым выходом излучения. Данная область исследования заслуживает внимания, поскольку демонстрирует значительные успехи в различных областях, где традиционные методы термометрии не могут быть использованы. К таким областям относятся нанотехнологии, биомедицина и оптоэлектроника [1].

Лиганд MeDPQ (Рис. 1) показал себя эффективным фотосенсибилизатором эмиссии иона Yb^{3+} , который является $f-f$ эмиттером в ближней инфракрасной области спектра, что открывает возможность создания люминесцентных материалов ИК-диапазона на основе комплексов с данным лигандом [2]. В связи с этим лиганд MeDPQ использовался для синтеза комплексов с типичными эмиттерами видимой области: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} . Комплексы состава $[\text{Ln}(\text{MeDPQ})_2\text{Cl}_3]$, где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Y , были получены путём замещения молекул воды из $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствующим лигандом с выходом $\geq 89\%$ и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов. Данные соединения обладают исключительно высокой термической стабильностью и устойчивы к влаге воздуха, что нетипично для хлоридсодержащих координационных соединений лантанидов с органическими N-донорными лигандами. Изучение люминесцентных свойств твердотельных комплексов состава $[\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}(\text{MeDPQ})_2\text{Cl}_3]$ выявило значительные изменения цвета эмиссии этих соединений при варьировании температуры в диапазоне 77–353 К.



MeDPQ

Рис. 1. Ароматический N-донор, использованный в работе.

[1] C.D.S Brites, *et al. Adv. Mater.* **2023**, 35, 1–45.

[2] M.A. Zhernakov, *et al. Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2022**, 648 (18), e202200230.

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И МЕЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

А.С. Заикин¹, О.В. Аржакова¹, В.А. Сажников²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

² Центр фотохимии Российской академии наук

e-mail: alekseyyaikin@yandex.ru

Проведение анализа газов как в смеси, так и в индивидуальном виде – важная задача мониторинга экологической обстановки и контролируемого проведения ряда технологических, лабораторных и хозяйственных процессов, поэтому необходимо разрабатывать эффективные методы и технологии для обнаружения и определения веществ в газообразном состоянии.

Целью данной работы является создание газочувствительных сенсорных материалов, содержащих флуоресцирующий компонент, на основе мезопористых полимерных матриц и изучение спектральных свойств полученных материалов. В качестве флуоресцирующей добавки использовались красители группы родаминов (родамин 6G и родамин В), выбор которых связан с высокой интенсивностью и большим квантовым выходом флуоресценции. Мезопористые матрицы получены из полиэтилена высокой плотности и полиэтилентерефталата по механизмам межкристаллитного и классического крейзинга в физически активной жидкой среде соответственно. Внедрение флуоресцирующей добавки проводилось пассивным импрегнированием из раствора в изопропиловом спирте.

Показано, что мезопористая полимерная матрица может быть использована в качестве химически инертного носителя для молекул родаминов 6G и В. Проведен анализ влияния присутствия в газовой фазе паров этанола, гептана, хлороформа и ацетона на флуоресцентные свойства родамина 6G и родамина В, дополняющее ранее известную информацию о взаимодействии этих веществ с красителями в растворах. Продемонстрирована принципиальная возможность создания на основе полученных материалов новых сенсорных устройств, которые не содержат расходного или благоприятствующего износу их конструкции компонента, а также могли бы быть не только избирательными к определенному веществу, но и пригодными для анализа смеси газов.

ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ОТ БЕССВИНЦОВЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ

С. Ильин¹, Д. Хмелевская^{1,2}, Л.Е. Зеленков^{1,2}, С.В. Макаров^{1,2}

¹ Физический факультет, Университет ИТМО

² Qingdao Innovation and Development Center, Harbin Engineering University

e-mail: lev.zelenkov@hrbeu.edu.cn, s.makarov@metalab.ifmo.ru

Галогенидные перовскиты известны своими выдающимися линейными оптическими свойствами, такими как высокие коэффициенты поглощения и высокая эффективность фотолюминесценции (ФЛ), однако в последние годы нелинейно-оптические свойства таких материалов вызывают повышенный интерес.

Данная работа посвящена нелинейным оптическим свойствам бессвинцового галогенидного перовскита CsGeI₃. Высокое значение квадратичной нелинейной восприимчивости ($\chi(2) = 125$ пм/В^[1]), наряду с относительно большим показателем преломления в ближнем ИК-диапазоне ($n \sim 2,78$) и высоким коэффициентом двухфотонного поглощения (2РА) ≈ 18.4 см/ГВт^[1] делают его более эффективным материалом для задач генерации второй гармоники (ГВГ) и апконверсионной лазерной генерации по сравнению с многими другими нелинейными материалами (рис. 1(а),(б)).

В ходе работы были оптимизированы методики синтеза тонких пленок и монокристаллических наночастиц (НЧ) CsGeI₃, а также проведены экспериментальное и теоретическое исследование их линейных и нелинейных оптических свойств. Таким образом, мы охарактеризовали относительно простой в синтезе материал для задач нелинейной фотоники, который поддерживает как апконверсионную лазерную генерацию, так и ГВГ.

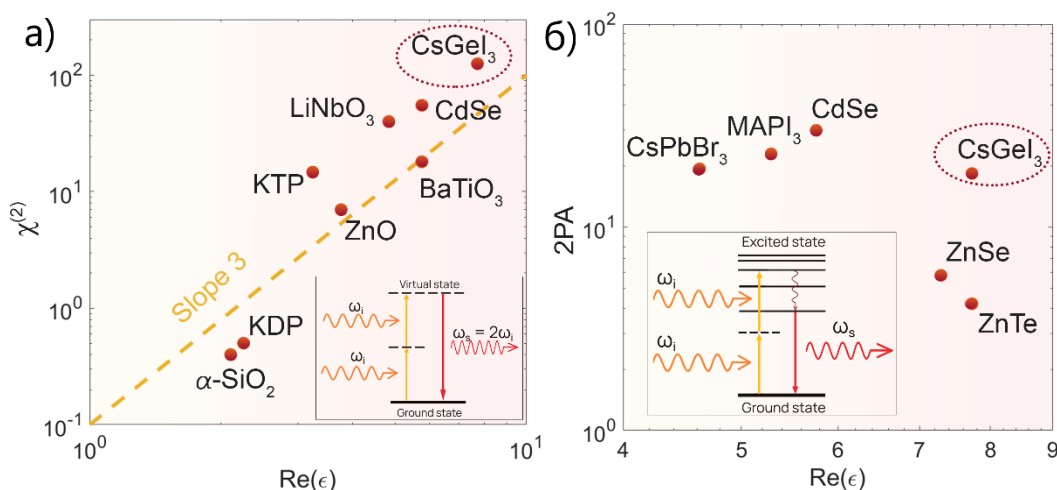


Рис. 1. а) Зависимость $\chi(2)$ [$\times 10^{-12}$ м/В)] от действительной части диэлектрической проницаемости.

б) Значения коэффициентов двухфотонного поглощения (2РА) для популярных материалов со средним показателем преломления, показанные в см/ГВт.

Работа выполнена при поддержке программы «Приоритет 2030»

[1] С. С. Stoumpos, et al., *Journal of the American Chemical Society* **2015**, **137**, 6804.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) НА ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА В МИЦЕЛЛАХ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРА КАПРОЛАКТОНА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

*Н.С. Калинин, А.А. Елистратова, И.С. Критченков,
В.С. Стацак, Ю.Р. Шакирова, П.С. Челушкин*

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st086366@student.spbu.ru

Мониторинг уровня молекулярного кислорода в клетках является важной задачей, для решения которой используется оптическая визуализация фосфоресцентными комплексами переходных металлов [1], параметры эмиссии которых чувствительны к вариациям концентрации кислорода. Существующие коммерческие кислородные сенсоры на основе порфириновых комплексов Pd(II) и Pt(II) характеризуются сумбиллисекундными временами жизни, что существенно удлинит сбор данных. Проведенное ранее исследование [2] показало, что ортометаллированные комплексы Ir(III), помещенные в блок-сополимерные PCL₄₅-b-PEG₁₁₀ (БС) мицеллы, являются хорошей альтернативой указанным выше комплексам Pd(II) и Pt(II).

В работе синтезированы мицеллы на основе блок-сополимера PCL₄₅-b-PEG₁₁₀, загруженные комплексами Ir(III) с разными циклометаллирующими и вспомогательными лигандами (Рис. 1. А). Измерены гидродинамические характеристики (распределения по размерам и ζ-потенциалы) и получены спектры поглощения, возбуждения и люминесценции приготовленных дисперсий. Показано, что кислородные сенсоры этого типа демонстрируют приемлемую чувствительность времени жизни возбужденного состояния по отношению к концентрации кислорода и могут использоваться в биологических экспериментах в режиме phosphorescence lifetime imaging microscopy (PLIM).

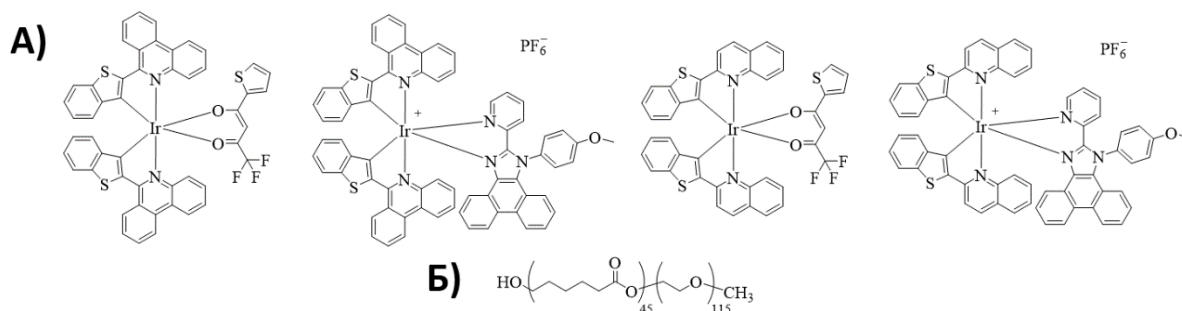


Рис. 1. А) Структуры комплексов Ir(III); Б) структура блок-сополимера.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 24-23-00275), с использованием оборудования Ресурсных Центров Научного Парка СПбГУ: Методы анализа состава вещества; Магнито-резонансные методы исследования; Диагностика функциональных материалов; Оптические и лазерные методы исследования вещества.

1. Papkovsky, D. B.; Dmitriev, R. I. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**(22), 8700.
2. Elistratova, A. A. *et al. European Polymer Journal*, 2021, **159**, 110761.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСА ВОДИРУ С ЦИСПЛАТИНОМ

А. Кернер, А. Крестова, Е. Борисовская, Е. Молчанов, К. Ксенофонтова

Ивановский государственный химико-технологический университет

e-mail: arenrek@gmail.com, kvk@isuct.ru

Разработка систем отслеживания противоопухолевых препаратов платины посредством их флуоресцентной маркировки производными борфторидных комплексов дипиррометена (BODIPY) – это новая, динамично развивающаяся область современной химической науки.

Вначале был проведен синтез и идентификация методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии комплекса 1,3,5,7-тетраметил-8-(4-пиридинил)-4,4-дифтор-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацена с цисплатином (cis-Pt-4P-BDP) (рис. 1).

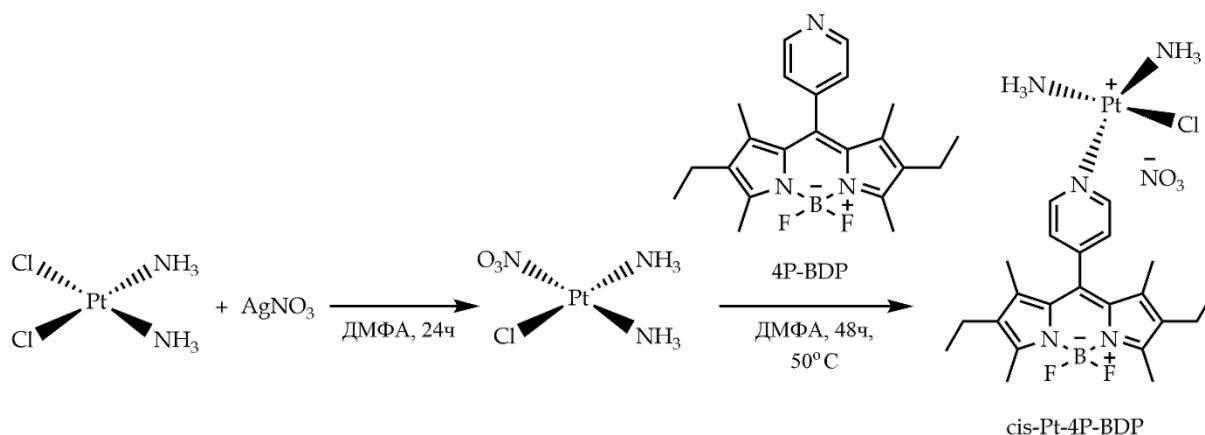


Рис. 1. Схема синтеза cis-Pt-4P-BDP

Далее были получены спектры поглощения, спектры флуоресценции и спектры люминесценции синглетного кислорода, а также определены молярные коэффициенты поглощения, квантовые выходы флуоресценции, времена жизни возбужденного состояния и квантовые выходы генерации синглетного кислорода cis-Pt-4P-BDP в свободном виде и в присутствии модельного транспортного белка плазмы крови бычьего сывороточного альбумина в различных органических растворителях и растворах, моделирующих внеклеточные жидкости организма.

В заключение была определена концентрация полумаксимального ингибирования cis-Pt-4P-BDP по отношению к резистентным и нерезистентным к химиотерапии культурам раковых клеток.

Таким образом, cis-Pt-4P-BDP является перспективным тераностическим агентом за счет уникальности его фотофизических свойств, цитотоксичности и водорастворимости.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-00337) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ БЕТА-ДИКЕТОНАТЫ ЕВРОПИЯ-ИТТЕРБИЯ ДЛЯ OLED С ДВОЙНОЙ ЭМИССИЕЙ

А.И. Корников¹, В.В. Уточникова²

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

² ФНМ МГУ имени М.В. Ломоносова

e-mail: andrey.i.kornikov@gmail.com

Одной из развивающихся областей применения органических светоизлучающих диодов (OLED) является пульсоксиметрия - спектрофотометрическое измерение пульсирующей крови на двух разных длинах волн, при которых коэффициенты поглощения гемоглобина и оксигемоглобина значительно различаются. Однако пульсоксиметрия требует создания OLED с эмиссией в видимом и в ближнем ИК диапазонах. Ранее нашей группой было показано, что координационные соединения (КС) европия и иттербия являются перспективными соединениями для пульсоксиметрии, и на основе КС $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{dbm})_3\text{VPhen}$ были получены OLED с двойной эмиссией, которые были протестированы в прототипе пульсметра [1]. Исходя из этого, было предложено изучить люминесцентные свойства различных разнолигандных комплексов европия и иттербия, излучающих в красной и ИК-областях спектра, для получения наиболее эффективного OLED для применения в пульсоксиметрии.

Для выбора лигандов были синтезированы КС $\text{Eu}(\text{L})_3\text{Q}$ и $\text{Yb}(\text{L})_3\text{Q}$, где L – анионный лиганд, Q – нейтральный лиганд, и измерены их фотолюминесцентные свойства. Таким образом, для получения твёрдых растворов КС европия и иттербия были выбраны анионные и нейтральные лиганды, КС европия с которыми обладают эффективной электролюминесценцией (Рисунок 1), а объектами исследования стали разнолигандные комплексы $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{L})_3\text{Q}$. Целью работы стало изучение люминесцентных свойств этих КС и создание OLED на их основе.

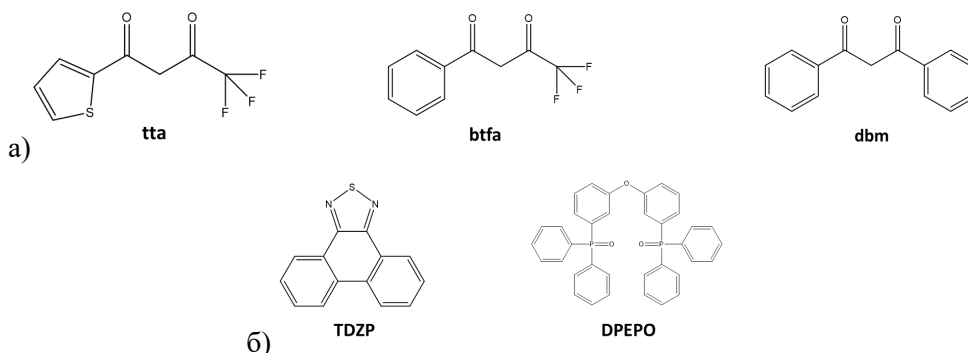


Рис. 1. Структурные формулы а) анионных и б) нейтральных лигандов

Состав полученных КС был определён данными РФА, ИК-спектроскопии, РСМА и ЯМР-спектроскопии. Квантовые выходы фотолюминесценции иттербия и европия в полученных биметаллических соединениях достигли 1,2% и 36% соответственно, что соизмеримо с квантовыми выходами индивидуальных соединений. Полученные КС $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{L})_3\text{Q}$ были протестированы в OLED, которые продемонстрировали интенсивную электролюминесценцию и в видимой, и в ближней ИК-области, а также высокие значения яркости и энергоэффективности.

КЛИК-РЕАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Д.С. Кошелев¹, В.В. Уточникова^{1,2}

¹ Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова

² Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова

e-mail: dan_kosh@mail.ru

Гетерометаллические координационные соединения (КС) лантанидов с заданным соотношением металлов находят широкое применение в сенсорных, бифункциональных и ап-конверсионных материалах. Одним из подходов к получению гетероядерных соединений с заданным соотношением металлов является объединение моноядерных соединений через клик-реакцию, обычно катализируемую медью. Для КС лантанидов подобный подход, однако, осложнён лабильностью комплексов и возможным катионным обменом между различными ионами лантанидов, а также обменом лантанида на медь.

В данной работе для решения этой задачи мы решили использовать комплексы лантанидов с 2-тозилмин-бензилиден-бензоил гидразонами, которые по нашим данным демонстрируют отсутствие диссоциации даже в растворе ДМСО, а также эффективную инфракрасную (ИК) люминесценцию. Целью работы стало получение биядерного гетерометаллического комплекса иттербия-неодима с температурной чувствительностью ИК люминесценции на основе КС лантанидов с азид- и алкил-замещёнными основаниями Шиффа.

Предварительно был проведен синтез азидометил- и этинил-замещённые основания Шиффа (H_2L^{N3} , H_2L^{y1}) и продемонстрирована возможность клик-реакции между ними с получением октодентатного основания (H_4L^{click}). Также был осуществлён синтез КС лантанидов H_2O ($Ln = Lu, Yb, Nd, Er$) с лигандами H_2L^{N3} и H_2L^{y1} , а также с новым лигандом H_4L^{click} для подтверждения возможности их образования. Состав всех полученных в работе соединений подтверждали по совокупности методов ИК, ЯМР, MALDI-TOF, РФА, РСА и ТГА, а также подробно изучали их люминесцентные и физико-химические свойства.

Затем в атмосфере аргона осуществлялась клик-реакция, катализируемая катионами $Cu(I)$, между метанольными растворами КС двух лантанидов. В качестве лантанидов последовательно в порядке увеличения сложности анализа данных ЯМР спектроскопии выбирали: (1) **Lu-Lu**, (2) **Yb-Yb** и, наконец, (3) **Yb-Nd** и **Yb-Er**. Состав полученных конъюгатов, в дополнение к ЯМР спектроскопии, также был подтверждён совокупностью данных MALDI, ИК, РФА и ТГА, которые подтвердили протекание клик-реакции с образованием ожидаемых продуктов. Таким образом, впервые была продемонстрирована возможность клик-реакции между КС лантанидов с основаниями Шиффа.

Полученные гетерометаллические конъюгаты продемонстрировали температурную зависимость ИК люминесценции в диапазоне 30-120°C с чувствительностью до 3.5%/°C.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-23-00293).

ПЛАЗМОННО-УПРАВЛЯЕМАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ КРАСИТЕЛЯ, ХЕМОСОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТЬ НАНОСТРУКТУР ЯДРО/ОБОЛОЧКА

Кравчинский Д.М., Карцева М.Е.

ИФХЭ РАН

e-mail: d.kravchinskiytron@gmail.com

На сегодняшний день плазмонные композитные наночастицы (КНЧ) со структурой ядро-оболочка, функционализированные молекулами флуорофоров, являются весьма перспективными для решения различных практических задач нанопотоники и медицины.

Данная работа посвящена исследованию влияния локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) на флуоресцентные свойства красителя, хемосорбированного на поверхность КНЧ, состоящих из золотого ядра и органокремнеземной (o-SiO_2) оболочки.

Проведен цитратный синтез наночастиц золота сферической формы со средним диаметром 35 нм, а затем на их поверхности методом гидrolитической конденсации в щелочной среде сформированы o-SiO_2 оболочки на основе прекурсора γ -меркаптопропилтриметоксисилана. Получен ряд композитных наноструктур с толщиной оболочки 4, 14 и 22 нм.

Проведена хемосорбция разного количества молекул флуорофора SuCu_3 на КНЧ и определены оптические характеристики полученных систем.

Установлена зависимость эффективности эмиссии привитого SuCu_3 от толщины оболочки КНЧ. Для КНЧ с тонкой оболочкой (4.2 ± 0.3 нм) выявлено тушение флуоресценции, вызванное, очевидно, переносом энергии с возбужденной молекулы на плазмонную частицу. В то же время для частиц с большей толщиной оболочки характерно усиление эмиссии выбранного красителя, максимальное значение которого наблюдается при толщине 14.0 ± 2.0 нм. Этот эффект обусловлен увеличением квантового выхода SuCu_3 в ближнем поле плазмонной частицы.

Обнаружено также, что эффективность эмиссии красителя зависит от плотности прививки его молекул. Наибольшее усиление наблюдается для систем, у которых площадь, приходящаяся на молекулу флуорофора, составляет 50 нм^2 (менее 1500 молекул SuCu_3 на частицу).

Кроме того, для образцов с разной эффективностью эмиссии измерена кинетика затухания флуоресценции.

Впервые проведены эксперименты по одновременной хемосорбции на КНЧ двух красителей (SuCu_3 и ROX-5) и изучению переноса энергии по Ферстеру между ними.

ДОПИРОВАННЫЕ Gd³⁺ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ СТАНФИЛДИТ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

*П.А. Крохичева¹, Д.Р. Хайрутдинова¹, А.М. Сенцова¹, Ф.Ф. Мурзаханов²,
А.С. Фомин¹, О.С. Антонова¹, М.А. Гольдберг¹, М.Р. Гафуров², В.С.Комлев¹*

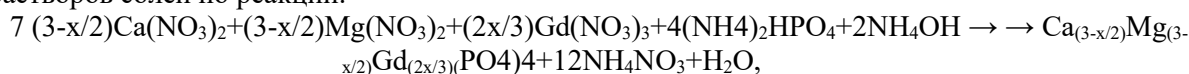
¹ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

²ФГАОУВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

e-mail: polinariakroh@gmail.com

В последнее время в биоматериаловедении большое внимание уделяется материалам, содержащим как ионы кальция, так и ионы магния [1]. Фосфаты магния, наряду с фосфатами кальция, стали считаться оптимальным материалом для замещения дефектов костной ткани. Исследование материалов на основе фазы Станфилдит (Mg₃Ca₃(PO₄)), например цементных материалов, является актуальной задачей в этой области [2].

Материалы, допированные ионами Gd³⁺ в количестве до 1.0 ат. % получали методом химического осаждения из растворов солей по реакции:



где x=0; 0.1 и 1.0.

Были проведены физико-химические исследования материалов. Установлено, что после отжига при температуре 1500 °С материал является полностью однофазным, ионы Gd³⁺ входят в решетку фазы Станфилдит, что подтверждается ЭПР (Рис.1). Были записаны спектры люминесценции образцов при возбуждении ионов Gd³⁺ на длине волны 274 нм; показано, что материал обладает фотолюминесценцией с пиками на 280, 312 и 306 нм. При введении 1 ат. % Gd происходит увеличение люминесценции материала.

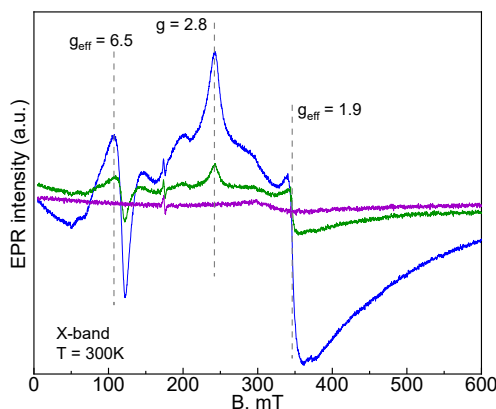


Рис. 1. Спектр ЭПР в CW режиме, T= 25 °С, образец с 1.0 ат.% Gd.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-63-10056).

[1] Wu J. et al. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. – 2024. – Т. **112**. – №. 1. – С. e35326.

[2] Goldberg M. A. et al. *Bioactive Materials*. – 2020. – Т. **5**. – №. 3. – С. 644-658.

ЭКСИТОНЫ В АТОМАРНО-ТОНКИХ 2D НАНОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ

Д.А. Куртина, Р.Б. Васильев,

МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

e-mail: kurtinadaria@gmail.com

Открытие графена породило неугасающий по сей день рост к двумерным материалам. Среди прочих можно выделить атомарно-тонкие полупроводники халькогенидов кадмия, толщиной в 5-7 атомных слоев или 2-3 монослоя, где за монослой считается CdX. Этот класс материалов обладает рекордной энергией связи экситонов для такого рода систем, гранецентрированной нецентросимметричной кристаллической решеткой, способной поддерживать спиновое расщепление и служить платформой для создания оптически активной среды, и к тому же существующих в присутствии стабилизирующих лигандов на поверхности. Экситоны проявляются в виде узких полос в поглощении и люминесценции при комнатной температуре, делая наноструктуры интересными в качестве узкополосных эммитеров. Получаемые в коллоидных системах, данные наноструктуры обладают прецизионным составом, описываемым формулой $[Cd_{(n+1)}X_nL_2]$, где X – атом халькогена, L – лиганд (Рис. 1).

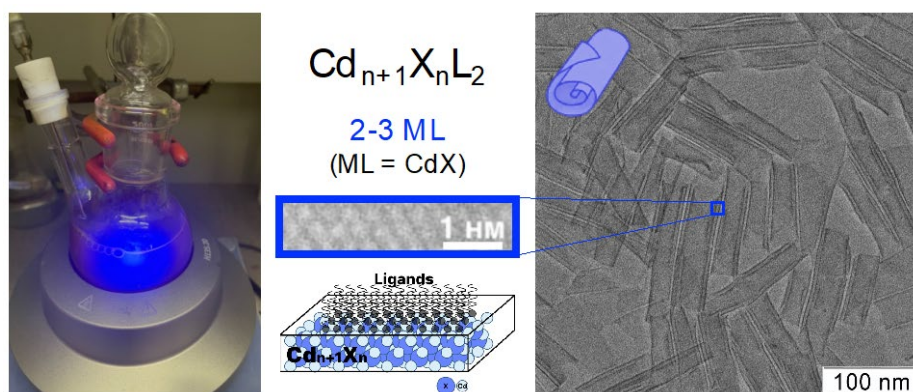


Рис. 1. Получаемые коллоидным методом наноструктуры $Cd_{n+1}X_nL_2$

В настоящей работе был проведен коллоидный синтез атомарно-тонких наноструктур халькогенидов кадмия с минимальными толщинами (2 и 3 монослоя) для достижения 2D-режима квантового ограничения экситонов в системе. Были разработаны методики обмена нативных лигандов на поверхности наночастиц и исследовано влияние различных лигандов на оптические свойства и структуру полученных наноструктур. Состав и координация лигандов на базальных плоскостях наночастиц были детально проанализированы с помощью ИК спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR). Разработаны методики и проведен катионный обмен атомов кадмия на медь. Исследовано изменение электронной структуры в зависимости от типа лиганда, толщины и состава наноструктуры. Оптические и хироптические (в случае хиральных лигандов) свойства атомарно-тонких нанопластин CdX были изучены с помощью спектроскопии поглощения, люминесценции, кругового дихроизма (CD) и оптического вращения.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 22-13-00101).

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛУОРОФОРОВ НА ОСНОВЕ N(2)-АРИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

*И.А. Лавринченко,¹ Т.Д. Мосеев,¹ Ю.А. Селезнев,¹
М.В. Вараксин,^{1,2} В.Н. Чарушин,^{1,2} О.Н. Чупахин^{1,2}*

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт органического синтеза имени И. Я. Постовского
m.v.varaksin@urfu.ru

Соединения, на основе азотсодержащих гетероциклических каркасов, находят свое применение в создании фотоактивных молекул, применяющихся в качестве энергоэффективных светоизлучающих элементов, хемосенсоров, а также соединений для биовизуализации. Среди азотсодержащих гетероциклов, одним из перспективных конструктивных блоков для построения флуорофорных систем являются 1,2,3-триазолы, поскольку данный гетероциклический скаффолд способствует созданию единой сопряженной системы между донорной и акцепторной частью, что дает возможность для тонкой настройки свойств флуорофоров в процессе направленного синтеза.

Были разработаны методы синтеза и исследованы фотофизические свойства флуорофоров на основе N(2)-замещенных-1,2,3-триазолов, а также их N-оксидов. В качестве подхода к синтезу целевых фотоактивных систем, был выбран пятистадийный метод на основе арилгидразинов **1**. Проведение кросс-сочетания Сузуки-Мияура приводило к ряду линейных и разветвленных N-оксидов **5**. Восстановление N-оксидной группы было проведено при использовании цинковой пыли.

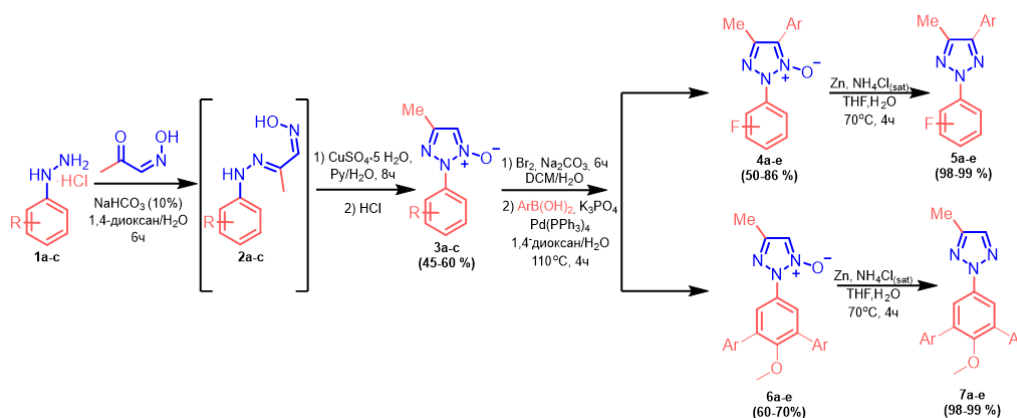


Рис 1. Метод синтеза флуорофоров на основе N(2)-арил-1,2,3-триазолов

Полученные флуорофоры обладают эмиссией в диапазоне 350-500 нм, а также квантовыми выходами до 99%. Время жизни флуоресценции составило в среднем 3.7 нс. Для флуорофоров **7a-e** были обнаружены хемосенсорные свойства для обнаружения нитроароматических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-73-10077, <https://rscf.ru/project/20-73-10077/>).

[1] *Asian J. Org. Chem.*, 2023, **12**(4), e202300008.

[2] *Dokl. Chem.*, 2023, **512**(1), 232-241

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ С РАЗВЕТВЛЯЮЩИМИ ЦЕНТРАМИ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛ-1,3,5-ТРИИЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ С ВЫСОКИМ КВАНТОВЫМ ВЫХОДОМ

*Л.Л. Левков¹, О.В. Борщев¹, С.А. Писарев^{1,2}, Ю.В. Фёдоров³,
Свидченко Е.А.^{3,1}, Н.М. Сурин¹, С.А. Пономаренко^{1,2}*

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН им. Н.С. Ениколопова

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

³Институт элементоорганических соединений РАН им. Н.С. Несмеянова

e-mail: l.levkov@ispm.ru

Применение разветвляющих центров в органических полупроводниках и люминофорах позволяет получать материалы, обладающие высокой поглощающей способностью и эмиссией с высоким квантовым выходом в заданных диапазонах. Такими центрами являются атомы кремния и азота, а также молекулярные фрагменты труксена, триазина и бензола.

При соединении фрагментов через 1,3,5-положения бензола проявляется мета-сопряжение.

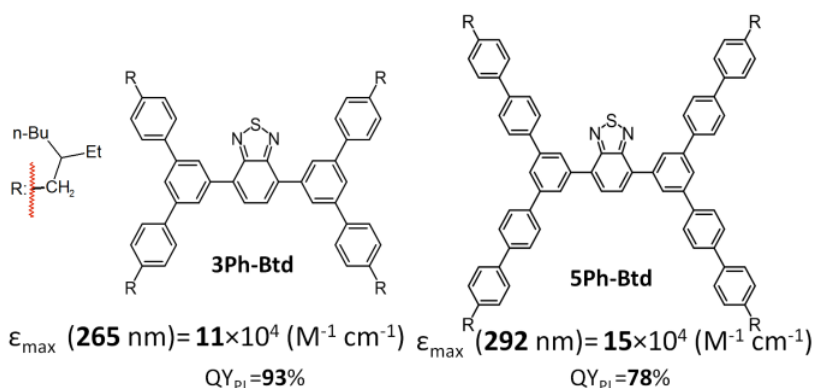


Рис. 1. Структурные формулы и абсорбционно-люминесцентные свойства мета-сопряжённых люминофоров

В работе проведён синтез и исследованы фотофизические свойства двух олигофениленовых производных 2,1,3-бензотриазола (Рисунок 1) с разветвляющими центрами на основе бензол-1,3,5-триильных звеньев. Эти исследования в сочетании с расчетами DFT показали влияние мета-сопряжения на абсорбционно-люминесцентные свойства. Превосходные характеристики позволяют рассматривать их в качестве перспективных компонентов спектросмещающих материалов для оптических приборов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации № НШ-3843.2022.1.3 и РФФ № 22-13-00255

БИСЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ АРИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III), СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФИНОКСИДНУЮ ГРУППУ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М.Е. Лугинин, Е.В. Грачёва

Санкт-Петербургский государственный университет
e-mail: st085893@student.spbu.ru

Известно, что люминесцентные комплексы золота(III) являются перспективными кандидатами для получения высокоэффективных OLED материалов^{1,2} за счет их способности к электролюминесценции, а также из-за дешевизны и экологичности относительно комплексов платины(II) и иридия(III). Одним из способов получения комплексов золота(III), проявляющих интенсивную люминесценцию, является введение в их лигандное окружение арильных лигандов.²

В данной работе мы синтезировали серию бисциклометаллированных арильных комплексов золота(III) с различными арильными лигандами, несущими фосфиноксидную (PO) группу. Группа PO может влиять на упаковку комплексов золота(III) в твердой фазе за счет образования различных межмолекулярных связей (например, водородных или галогенных), что должно позволить контролировать фотофизические свойства за счет изменения способа агрегации комплексов в твердой фазе. Кроме того, наличие группы PO позволяет повысить электрон-транспортные характеристики комплексов.³

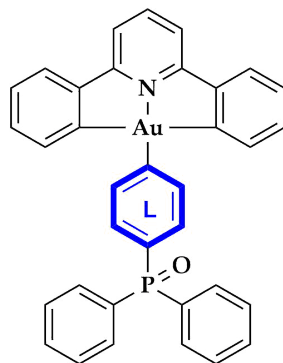


Рис. 1. Структура арильных комплексов золота(III), несущих группу PO

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

[1] Yam, V. W. W.; Wong, K. M. C.; Hung, L. L.; Zhu, N. Luminescent Gold(III) Alkynyl Complexes: Synthesis, Structural Characterization, and Luminescence Properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2005, **44** (20), 3107–3110.

[2] To, W. P.; Zhou, D.; Tong, G. S. M.; Cheng, G.; Yang, C.; Che, C. M. Highly Luminescent Pincer Gold(III) Aryl Emitters: Thermally Activated Delayed Fluorescence and Solution-Processed OLEDs. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017, **56** (45), 14036–14041.

[3] Jeon, S. O.; Lee, J. Y. Phosphine Oxide Derivatives for Organic Light Emitting Diodes. *J. Mater. Chem.* 2012, **22** (10), 4233–4243.

CHEMPREDICTOR: WEB-ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М.М. Луканов, А.А. Ксенофонтов

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
e-mail: lukanov-9b@yandex.ru

Люминесцентные красители на основе органических лигандов и их координационных соединений привлекают особое внимание ученых на протяжении многих лет. Однако для практического применения люминесцентные красители должны обладать рядом значимых структурных и физико-химических характеристик: доступность структурной модификации, интенсивное поглощение и люминесценция в определённой области спектра, высокие значения фото-, термической и кинетической стабильности. Такими свойствами, например, обладает класс красителей дипиррометенового ряда.

Для создания практически значимых люминесцентных красителей требуется проведение материалоемких и затратных по времени исследований специалистов химиков-синтетиков. В этой связи актуальным становится поиск инструментов, позволяющих заметно упростить и сокращать по времени этапы проектирования и синтеза люминесцентных соединений за счет достаточно достоверного моделирования их свойств. Для этих целей могут быть использованы методы вычислительной химии, основанные на применении алгоритмов машинного обучения.

Настоящий доклад является кратким экскурсом по разработанной группой Института web-платформе ChemPredictor (<http://chem-predictor.isc-ras.ru/>) для предсказания ряда физико-химических и биологических свойств как индивидуальных молекул (включая спектральные характеристики люминесцентных красителей дипиррометенового ряда), так и характеристик реакций (выход продукта реакции, ретросинтез) при помощи методов машинного обучения (рис. 1).

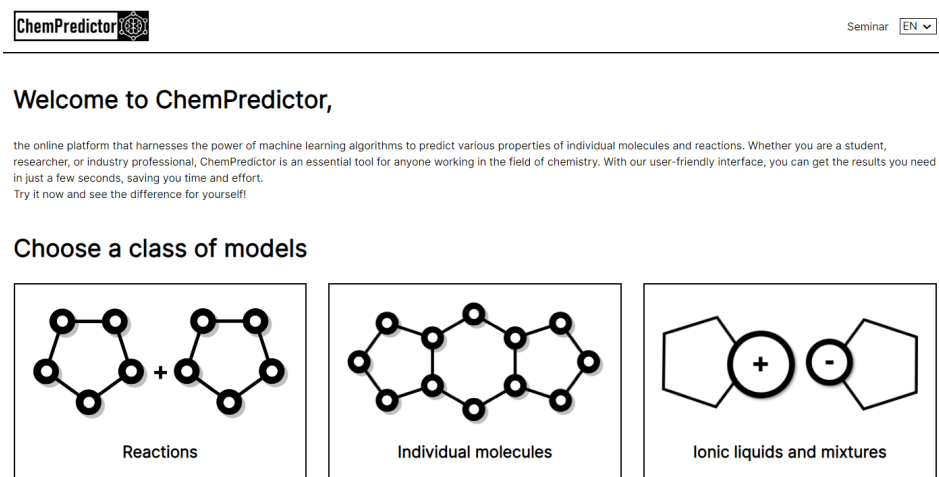


Рис. 1. web-платформа ChemPredictor

ФОТОЛЮМИНИСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА С АЗОМЕТИНОВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4 ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА И 1,3-ДИАМИНПРОПАНА

К. Мамонтов, А. Гусев, Е. Брага, А. Нагаева

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского

e-mail: pro100_keri4@mail.ru

Синтезирован и исследован люминесцирующий комплекс цинка на основе азометинового «salen-like» лиганда, который представляет собой две молекулы 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она «сшитые» молекулой пропан-1,3-диамина. Состав и структура комплекса установлена по данным элементного, термогравитетрического анализа, ИК-спектроскопии. Структуры лиганда и комплекса установлены на основе данных РСА. Комплекс является молекулярным и кристаллизуется в триклинной сингонии (Рис.1). Координационная сфера образована двумя атомами азота и двумя атомами кислорода тетродататной молекулы лиганда. При возбуждении светом с длиной волны 380 нм соединение демонстрирует интенсивную фотолюминесценцию с максимумом при 430 нм (Рис.2). Квантовый выход фотолюминесценции составляет 15%. После удаления координированной молекулы воды значение квантового выхода увеличивается до 55%. На основе данного комплекса изготовлен легированный высокоэффективный синий OLED состава ИТО/EDOT:PSS/mCP/complex/TSPO1/TPBi/Ca:Al демонстрирующий яркость 12300 Кд/м², эффективность 4.8 % при 100 Кд и 4.5 % при 1000 Кд.

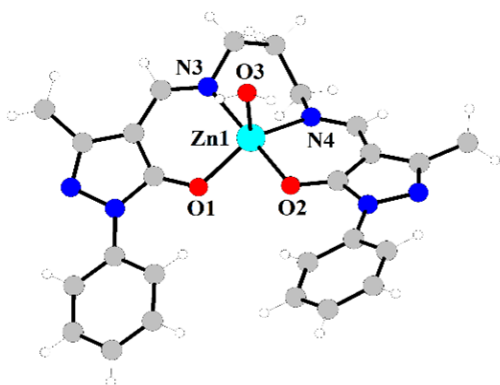


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса

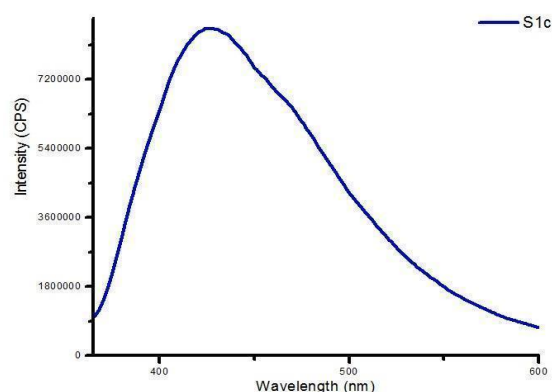


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции КС

РСА выполнен Кискиным М.А. в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова

УГЛЕРОДНЫЕ ТОЧКИ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩЕГО СЛОЯ В СВЕТОДИОДАХ

М. Мирущенко, К. Косолапова, С. Черевков, М. Санджиева, Е. Ушакова

Университет ИТМО
e-mail: ofussr@itmo.ru

В настоящее время светодиоды представляют собой технологию, нашедшую широкое применение в различных отраслях техники и прочно укоренившуюся в повседневной жизни. Одним из самых используемых типов можно назвать светодиоды на основе органических красителей (OLED) [1], применяемые в производстве экранов, медицинских датчиков, голографии. Учитывая повсеместное распространение таких светодиодов, основной целью современных исследований является улучшение характеристик и снижение стоимости производства. В последние несколько лет активно исследуются и внедряются светодиоды на квантовых точках (QLED) [1]. Они обладают более стабильными по сравнению с OLED свойствами и обеспечивают более простую настройку цвета излучения за счет квантово-размерного эффекта в квантовых точках. Тем не менее, использование квантовых точек не всегда способствует снижению затрат на производство. Один из путей снижения стоимости заключается в применении углеродных точек, получаемых из дешевых и легкодоступных компонентов, в качестве основы для создания светодиодов. Углеродные точки (УТ) – это люминесцентные наночастицы размерами до 10 нм, состоящие из допированных О и N доменов углерода sp^2 - или sp^3 -гибридизации и содержащие на поверхности различные функциональные группы. Их особенности включают высокую фотостабильность, химическую инертность, способность к поглощению и излучению света в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном спектре, а также внедрения в полимеры. Оптические свойства УТ могут быть изменены в зависимости от их состава и условий синтеза [2]. Все эти свойства, а также простые способы синтеза делают возможным создание светодиодов на основе углеродных точек (CD-LED).

В ходе работы были разработаны и изготовлены светодиоды со структурой ITO/PEDOT:PSS/PolyTPD/EmL/TPBi/LiF/Al, где EmL – эмиссионный слой из внедрённых в поливинилкарбазол УТ. Изготовленные светодиоды имеют максимум в спектрах ЭЛ на 525-540 нм, максимальную яркость 2570 кд/м², хроматические координаты CIE X=0,313, Y=0,398, что соответствует сине-зелёному цвету, а также хорошую стабильность (не менее 50 циклов включения-выключения и не менее 30 минут непрерывной работы).

Полученные результаты показывают перспективность использования углеродных точек для изготовления светодиодов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Приоритет 2030».

1. Sun Y., Jiang Y., Sun X.W., Zhang S., Chen S. Beyond OLED: Efficient Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display and Lighting Application // The Chemical Record. - 2019. - Vol. **19**, № 8. - P. 1729–1752.
2. Stepanidenko E.A., Ushakova E.V., Fedorov A.V., Rogach A.L. Applications of Carbon Dots in Optoelectronics // Nanomaterials. - 2021. - Vol. **11**, № 2. - P. 364.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И.Ю. Никитин, Л.Н. Бородина, И.А. Гладских, Т.А. Вартамян

Университет ИТМО
e-mail: nikitin0igor512@gmail.com

Нанопористый анодный оксид алюминия применяется в оптике как в качестве пассивирующей матрицы для быстро деградирующих люминесцентных материалов, так и в качестве самостоятельного люминесцирующего материала.

Главными недостатками классического метода получения оксидных пленок для оптических приложений на массивных металлических образцах являются: необходимость прокаливания и полировки пленки до зеркального блеска, большая длительность анодирования, достигающая десятков часов, и высокие требования к чистоте алюминия. В то же время пленки алюминия толщиной порядка сотен нанометров, полученные методом осаждения из газовой фазы в вакууме, имеют минимальную шероховатость (порядка нескольких нанометров), а их кристаллическая структура близка к идеальной. Время анодирования такой пленки не превышает нескольких минут, что очень привлекательно для практических приложений. Однако высокая чувствительность оптических свойств конечной структуры к параметрам процесса анодирования требует их тщательного контроля.

Нами реализован метод прямого контроля спектров отражения растущей пленки анодного оксида алюминия непосредственно в процессе анодирования, позволяющий следить за состоянием широкой области образца, в том числе на непрозрачной подложке. Спектры отражения, полученные на последовательных стадиях процесса анодирования, представлены на рис. 1.

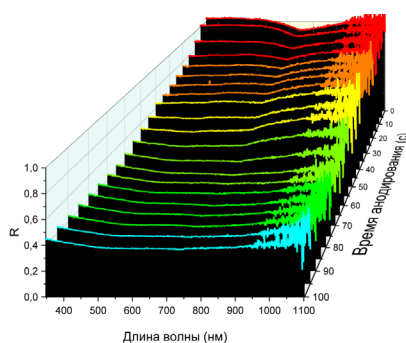


Рис. 1. Изменение спектра отражения образца в ходе анодирования тонкой пленки алюминия и превращения ее в пористый оксид алюминия

У пленок, полученных описанным способом, были исследованы собственные люминесцентные характеристики и их взаимодействие с другими люминесцирующими системами. Результаты работы могут быть применены для контроля оптических свойств покрытий, а также для создания сенсоров с люминесцентным откликом на основе тонких пленок анодного оксида алюминия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-72-10098.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА И СОАКТИВАЦИИ ИОНАМИ Nd³⁺ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ YF₃:Eu³⁺

Е. Олейникова, М. Пудовкин, С.Л. Кораблева, О.А. Морозов

Институт Физики, Казанский Федеральный Университет, Казань, Россия
e-mail: Kate15-05@email.ru

В работе было исследовано влияние отжига на воздухе (400 °С, 4 часа) на температурную чувствительность спектрально-кинетических характеристик YF₃:Eu³⁺ (2,5; 5,0 и 7,5 мол.%). Кинетическую характеристику проводили в диапазоне температур 80-320 К при длине волны 589,5 нм (Eu³⁺). Функция времени затухания (τ_{decay}) люминесценции уменьшается с повышением температуры (рис.1). Это может быть объяснено многофононным тушением на дефектах. Вероятность этого процесса возрастает с повышением температуры. Такое поведение наблюдается для всех образцов. Также были обнаружены дополнительные общие тенденции τ_{decay} : отжиг увеличивает τ_{decay} из-за увеличения кристалличности образцов (т.е. уменьшения количества тушения на дефектах). С увеличением концентрации Eu³⁺ температурная чувствительность становится меньше из-за преобладания диффузии энергии над процессом многофононной релаксации на дефектах, по той же причине для образцов после отжига температурная чувствительность ниже. Время нарастания увеличивается с повышением температуры. Это связано со сжатием кристаллической решетки при низких температурах [1], что снижает вероятность процесса перекрестной релаксации между ионами Eu³⁺.

Также было исследовано влияние солегирирования на температурную чувствительность. В частности, были исследованы отожженные образцы YF₃:Eu³⁺ (5,0 мол.%), Nd³⁺ (0 и 2,0 мол.%). Спектры люминесценции данного образца практически не зависят от температуры в диапазоне 80-320 К. Легирование ионом Nd³⁺ увеличивает температурной чувствительности кинетических характеристик, что позволяет получить конкурентоспособную температурную чувствительность (0.0104±5E-4 мс/К).

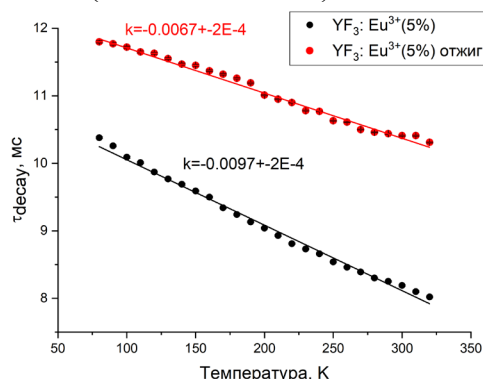


Рис. 1. Время затухания люминесценции на длине волны 589,5 нм образцов: YF₃:Eu³⁺ (5 мол.%): без отжига (черный) и отожжённого на воздухе (красный) в диапазоне температур 80-320 К

Данное исследование финансировалось за счет субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету по государственному заданию в сфере научной деятельности (номер проекта FZSM-2022-0021).

[1] M. S. Pudovkin, E. I. Oleynikova, A. A. Akimov, M. A. Chernousov and M. R. Gafurov, “Nd³⁺, Yb³⁺: YF₃ optical temperature nano sensors operating in the biological windows,” *Materials*, vol. 16, p. 39, December 2022.

НЕОДНОРОДНОЕ УШИРЕНИЕ В СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНЫХ SnV И GeV ЦЕНТРОВ В CVD АЛМАЗАХ ПРИ КРИО ТЕМПЕРАТУРАХ

М. Павленко¹, А. Нелиубов², И. Еремчев^{1,4}, А. Наумов^{1,4}, В. Седов⁵, А. Мартьянов⁵

¹Московский Педагогический Государственный Университет

²Сколковский Институт Науки и Технологий

⁴Институт Спектроскопии Российской академии наук

⁵Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук

e-mail: mipavlenko@edu.hse.ru

В данной работе представлено исследование спектральных свойств SnV и GeV центров окраски в алмазах при криогенных температурах, синтезированных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (CVD).

В экспериментах с SnV-центрами при T=7K наблюдался большой разброс узких бесфононных линий (БФЛ) в диапазоне 605–630 нм, при этом полуширина (FWHM) составляла около 0,05 нм (рис. 1a) [1]. В полученных спектрах ФЛ образца с GeV-центрами при T=8K наблюдались узкие линии, FWHM которых была ограничена разрешением спектрометра (~0,028 нм). Разброс линий ансамбля находился в диапазоне 600–608 нм (рис. 1b). Наблюдаемые вариации формы и положения БФЛ объясняются, прежде всего, образовавшимися в процессе роста алмаза напряжениями кристаллической решетки, в результате чего разные центры окраски находились в различных локальных условиях. Влияние напряжений кристаллической решетки алмаза на спектральное положение БФЛ примесного центра уже наблюдалось для GeV- и SiV-центров.

Обнаруженные линии при крио температурах соответствуют люминесценции малых ансамблей (вплоть до одиночных излучателей) центров окраски, что подтверждается наблюдением спектральной диффузии, мерцания и линейной поляризации излучения отдельных БФЛ.

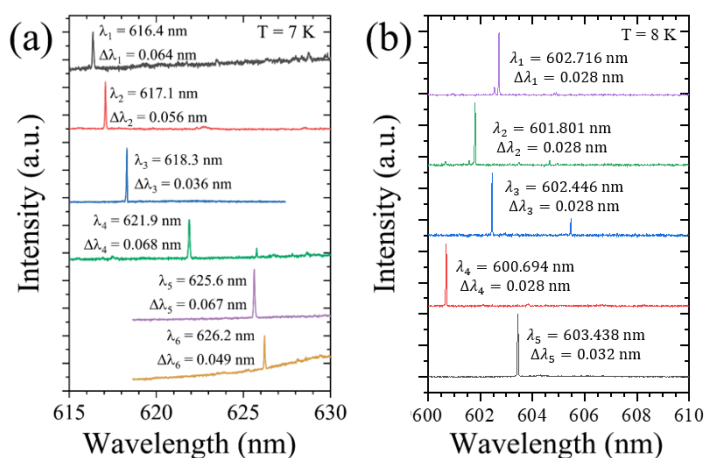


Рис. 1. а) Спектры ФЛ SnV-центров; б) Спектры ФЛ GeV-центров

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-776.2022.1.2.

[1] Sedov V, Martyanov A, Neliubov A, Tiazhelov I, Savin S, Eremchev I, Eremchev M, Pavlenko M et al., *Phil. Trans. R. Soc. A* **382**: 20230167 (2023)

ОСОБЕННОСТИ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНО-АЛКИНИЛФОСФОНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) В ТВЁРДОЙ ФАЗЕ

А.В. Падерина, Е.В. Грачёва

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
e-mail: a.paderina@spbu.ru

Комплексы платины(II) обладают богатыми люминесцентными свойствами и находят применение в различных областях, от OLED-устройств до биоимиджинга.¹ Хорошо известным фактом является то, что эмиссия этих соединений в твёрдой фазе зачастую зависит от их кристаллической упаковки, что обычно связывают с образованием агрегатов Pt-Pt за счёт металлофильных взаимодействий.²

В настоящей работе были синтезированы моно-алкинилфосфониевые производные платины(II) с дополнительными фенилбипиридиновым (серия **1C**) и терпиридиновым (серия **1N**) лигандами. Каждая серия состоит из 4 систем с противоионами различного размера (Cl^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , BArF^-). Обнаружено, что замена противоиона в **1N** серии приводит к сдвигу максимума эмиссии в твёрдой фазе более, чем на 100 нм (Рис.1). Это является первым примером контролируемого изменения фотофизических свойств комплексов платины(II) в твердой фазе не за счёт изменения лигандного окружения, а лишь за счёт вариации внешней координационной сферы. Напротив, для **1C** серии, такого эффекта не наблюдается, возможные причины чего также обсуждаются в данной работе.

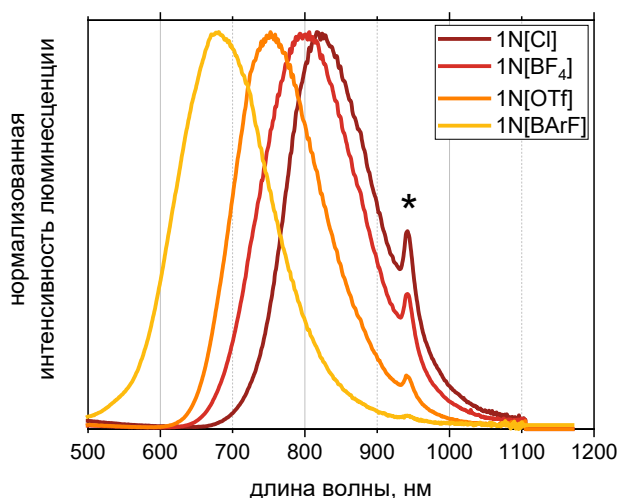


Рис. 1. Спектры люминесценции соединений серии **1N** в твёрдой фазе.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Вычислительный центр».

[1] K. WONG and V. YAM, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2477–2488.

[2] J. A. G. Williams, *Top. Curr. Chem.*, 2007, **281**, 205–268.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ХРОМОФОРОВ С ВЫСОКОЙ ОПТИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ

*Д.Н. Петров^{1,2}, А.Г. Шмелев¹, Л.Н. Исламова², А.А. Калинин²,
М.Ю. Балакина², В.Г. Никифоров¹*

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН
e-mail: pe.danil2015@gmail.com

Хромофорами D– π –A типа являются сопряженные структуры, в которых ярко выражена поляризация, данные хромофоры состоят из нескольких частей, одна из которых содержит электронодонорные заместители, а другая электроноакцепторные. Оптические свойства хромофоров D– π –A типа существенно зависят от способности донорного фрагмента стабилизировать положительный заряд, а электроноакцепторного — отрицательный.

Материалы с подобной структурой являются перспективными в применении в качестве органических светодиодов, флуоресцентных датчиков, оптической связи, устройствах нелинейной оптики и т.д. Большая часть исследований сосредоточена на изменении и модификации электронодонорных фрагментов и π -спейсера, так как данные фрагменты позволяют проводить тонкую настройку оптических и электрохимических характеристик получаемого хромофора. Важным также является выбор соответствующего электроноакцепторного фрагмента, который позволяет определить тип устройства, для которого полученные параметры подходят наилучшим образом.

В свою очередь явление люминесценции в хромофорах D– π –A типа может оказывать на них как положительное, так и отрицательное влияние. При определении нелинейно — оптических (НЛО) коэффициентов часть энергии будет затрачиваться на люминесценцию материала. Но с другой стороны, проявление люминесценции открывает новые возможности в области их применения.

В ходе данной работы была исследована люминесценция D– π –A хромофоров, приготовлены композиционные материалы (тонкие пленки) с содержанием хромофора для исследования НЛО свойств данного материала. С помощью метода генерации второй гармоники с использованием фемтосекундного лазерного излучения с длиной волны $\lambda=1028$ нм, были определены НЛО коэффициенты, d_{33} , тонких пленок. Проведены исследования температурной зависимости интенсивности люминесценции новых хромофоров.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №23-73-01131 <https://rscf.ru/project/23-73-01131/>).

[1] Islamova L.N. et al. // *Dyes and Pigments*, 2023, **216**, P. 111316.

[2] T.P. Gerasimova, et.al // *Dyes and Pigments*, 2023, **210**, P. 110949.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТА СИЛИКАГЕЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ В ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

А. Самолыга^{1,2}

¹Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники (КККиФ)

НИИ «Курчатовский институт»

²Московский физико-технический институт

e-mail: kenegire@gmail.com

В приближении стационарной и нестационарной теории функционала плотности исследовано взаимодействие красителя дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF₂) и его пентафторзамещённого производного с поверхностью силикагеля и образование адсорбированным красителем эксиплексов с бензолом и толуолом.

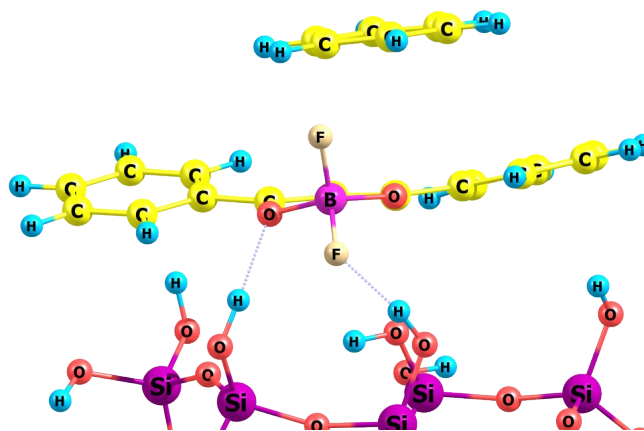


Рис. 1. Модель эксиплекса DBMBF₂/бензол, адсорбированного на поверхности силикагеля.

Рассчитаны энергетические и спектральные характеристики комплексов, проанализирована геометрия систем. На основании рассчитанных величин малликовских зарядов на атомах исследован перенос заряда в эксиплексах и дипольный момент в комплексах и их изменения при адсорбции на силикагеле.

Показан и объяснен батохромный сдвиг спектра флуоресценции исследованных систем при адсорбции красителя на силикагеле.

Расчеты выполнены с использованием обменно-корреляционного функционала BHHLYP и базисов SVP (оптимизация геометрии) и TZVP (энергетические характеристики) с учетом дисперсионной поправки в приближении D3BJ в пакете квантово-химических программ ORCA (v4.2.1). Использованы кластерные модели аморфного силикагеля с десятью и двадцатью атомами кремния, построенные ранее методом молекулярной динамики [1].

[1] Chashchikhin V., Rykova E., Bagaturyants A. Density functional theory modeling of the adsorption of small analyte and indicator dye 9-(diphenylamino)acridine molecules on the surface of amorphous silica nanoparticles // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. N. 13. P. 1440–1447.

ОДНОЭТАПНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПЕРОВСКИТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ КАРКАСЕ

*В.М. Сафронова¹, С.В. Поздняков¹, Л.Е. Зеленков^{1,2},
М.А. Санджиева¹, С.В. Макаров^{1,2}*

¹Университет ИТМО

²Qingdao Innovation and Development Center, Harbin Engineering University

e-mail: stepan.pozdnyakov.98@mail.ru

v.safronova@metalab.ifmo.ru

Перовскитные нанокристаллы на основе галогенидов свинца обладают такими уникальными свойствами, как высокие квантовые выходы, узкие линии фотолюминесценции, имеют широкий диапазон подстройки цвета, устойчивость к дефектам и т.д., что обеспечивает им растущую востребованность со стороны исследователей в области оптоэлектроники и фотоники. Тем не менее, свинцово-галогенидные перовскиты необходимо защищать от окружающей среды для увеличения продолжительности сохранения их полезных эксплуатационных свойств. Одним из перспективных методов защиты и стабилизации на сегодняшний день представляется матрица из металлоорганических каркасов (МОК). Задача настоящей работы заключалась в разработке простого метода синтеза таких гибридных структур.

В ходе экспериментов был получен порошок Pb-МОК (металлоорганический каркас на основе ионов свинца и тримезиновой кислоты) сонохимическим методом, из которого одноэтапным способом были изготовлены пленки MAPbBr₃-МОК (МА - метиламмоний) путем смешивания порошка Pb-МОК с растворителем, прекурсором ионной жидкостью. Концентрация Pb-МОК варьировалась от 100 до 200 мг/мл. С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был определен средний размер нанокристаллов, составляющий приблизительно 8 нм. Структура полученных нанокристаллов была подтверждена с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Изученные образцы продемонстрировали значение пика фотолюминесценции при длине волны 500 нм (рис.1.а), а также высокие значения квантового выхода люминесценции (рис.1.б, PLQY).

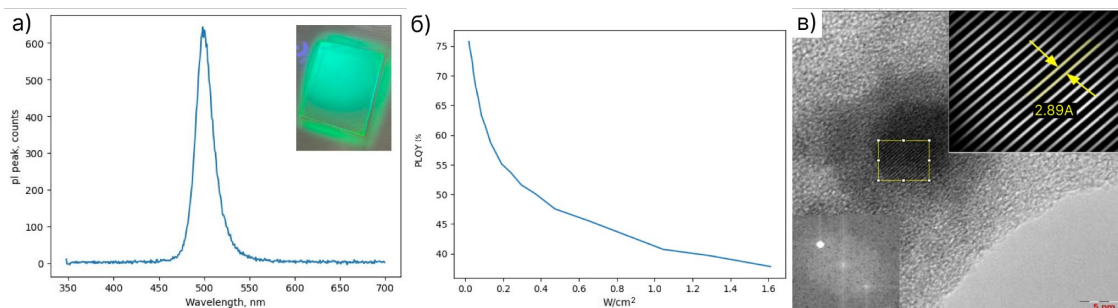


Рис. 1. а) Спектр фотолюминесценции пленок, полученных из раствора концентрацией 100 мг/мл Pb-МОК;
б) Зависимость PLQY(%) от мощности накачки для пленок концентрацией 100 мг/мл Pb-МОК;
в) ПЭМ-микрофотография нанокристаллов MAPbBr₃-МОК.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-79-10259);

Работа выполнена в рамках темы НИР № 621317 «Фундаментальные и прикладные вопросы фотоники».

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Pt(II)–Au(III) С МОСТИКОВЫМИ ЦИАНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

С.Д. Сафронова, М.Е. Лугинин, Е.В. Грачева

Санкт-Петербургский государственный университет
st097764@student.spbu.ru

Супрамолекулярные гетерометаллические системы, обладающие яркими фотофизическими свойствами, могут использоваться в качестве основы для создания новых фосфоресцентных материалов, которые, в свою очередь, могут найти своё применение в OLED устройствах в качестве рабочих тел, что свидетельствует об актуальности и востребованности таких соединений. В настоящее время в литературе описано множество гетерометаллических комплексов переходных металлов.^{1,2} Однако, несмотря на их разнообразие, соединений Pt(II)–Au(III) с цианидным мостиковым лигандом до сих пор описано не было. Такие комплексы могут проявлять супрамолекулярную агрегацию из-за металлофильных взаимодействий и/или π -стэкинга, что помогает настраивать фотофизические свойства агрегатов в твёрдой фазе.

Цель настоящей работы заключается в разработке методики и синтезе серии гетерометаллических мостиковых комплексов Pt(II)–Au(III) с циклометаллирующими тридентатными лигандами и цианидом в качестве мостикового лиганда, а также исследование их фотофизических свойств.

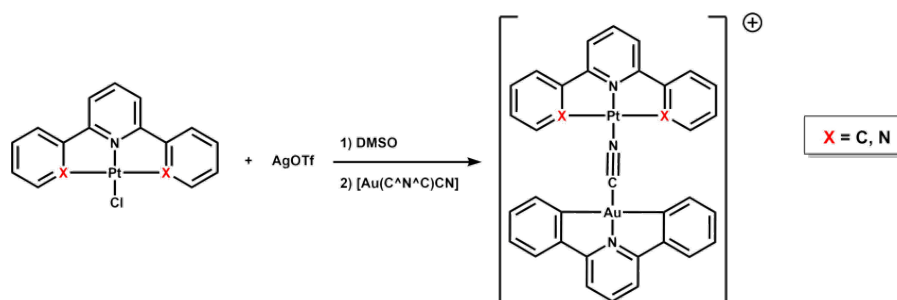


Рис. 1. Схема синтеза серии Pt(II)–Au(III) гетерометаллических комплексов

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества»

[1] Kisel K. S.; Melnikov A. S.; Grachova E. V.; Karttunen A. J.; Doménech-Carbó A.; Monakhov K. Yu.; Semenov V. G.; Tunik S. P.; Koshevoy I. O. Supramolecular Construction of Cyanide-Bridged ReI Diimine Multichromophores. *Inorg. Chem.* 2019 **58** (3), 1988-2000

[2] Pfennig B. W.; Cohen J. L.; Sosnowski I.; Novotny N. M.; Ho, D. M. Synthesis, Characterization, and Intervalence Charge Transfer Properties of a Series of Rhenium(I)-Iron(III) Mixed-Valence Compounds. *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 606–612

ФОТО- И РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛА SiC-4H

Э. Сектаров^{1,2}, К. Болдырев¹

¹ Институт спектроскопии Российской академии наук

² Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

e-mail: sektarov_es@mail.ru

Карбид кремния (SiC) является одним из наиболее востребованных и известных широкозонных полупроводников. Благодаря своим отличительным свойствам SiC нашел широкое применение в электронике и оптике. Он может применяться в фотонике, сенсорике, квантовых коммуникациях и биофотонике.[1]

В работе изучен образец гексагонального SiC-4H при помощи метода фото и рентгенолюминесценции. Кристалл изучался при криогенных температурах 70К и 15К. Использовалось УФ-излучение с длиной волны 365 нм и рентгеновское излучение с энергией кванта ~16 кэВ для возбуждения фото- и рентгенолюминесценции в образце. Во время люминесценции образец дополнительно облучался ИК-излучением с длиной волны 980 нм. В ходе экспериментов получены спектры фото- и рентгенолюминесценции, кинетики затухания люминесценций, графики трансформаций одной люминесценции в другую под воздействием ИК-излучения и спектры активации люминесценции после 14 часов под воздействием ИК-излучения.

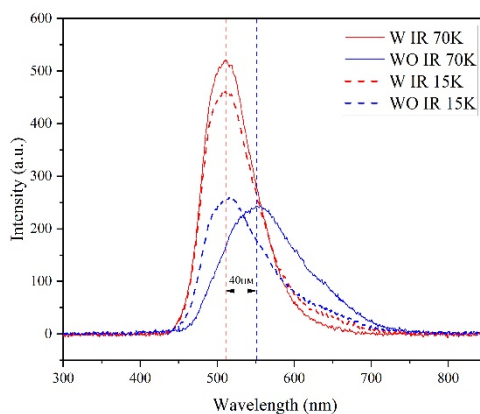


Рис. 1. Рентгенолюминесценция SiC-4H при 70К (сплошные линии) и 15К (пунктирные линии) с включенным и выключенным ИК-лазером (красные и синие линии, соответственно).

В результате исследования получены спектры рентгенолюминесценции SiC на длине волны 550 нм и 510 нм с выключенным и включенным ИК-излучением при температуре 70К. При 15К люминесценция без ИК наблюдалась на 515 нм, с ИК длина волны осталась та же, что и при 70К. Для фотолюминесценции длина волны с ИК осталась такая же, что и для рентгенолюминесценции (см. рис. 1). Измерены времена жизни фото- и рентгенолюминесценции. Впервые наблюдалась люминесценция SiC активированная ИК после 14 часов выдержки образца при 15К в полностью темной камере.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-72-10132П).

[1] S. Castelletto, A. Boretti, Journal of Physics: Photonics, 2(2), 022001 (2020).

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Порошков Гидроксиапатита Кальция и Трикальцийфосфата при допировании Eu^{3+}

*И.Д. Сидоров¹, Т.М. Миннебаев¹, Е.И. Олейникова¹, А.С. Низамутдинов¹,
М.С. Пудовкин¹, М.Р. Гафуров¹, Ю.О. Никитина², А.Ю. Демина², Н.В. Петракова², В.С. Комлев²*

¹ Казанский Федеральный Университет, Институт Физики

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

e-mail: Sidorov.I.D@mail.ru

Разработка новых люминесцентных зондов и материалов протезирования травм опорно-двигательного аппарата является актуальной задачей. Применение фосфатов кальция, например, гидроксиапатита кальция (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и трикальцийфосфата (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в качестве основы является перспективным направлением, потому что данные соединения соответствуют минеральному составу в кости [1].

Целью работы является исследование спектрально-кинетических характеристик иона Eu^{3+} в матрицах ГА и ТКФ и влияния отжига при 1300°C на воздухе на них при длинах волн возбуждения 266 нм и 394 нм. Размер частиц 10-20 нм для ГА и 100-150 нм для ТКФ, степень окисления Eu предположительно 3. Размер частиц обоих порошков после термообработки составляет 0.5-1.0 мкм.

В спектрах люминесценции основной вклад вносят переходы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (573.7 нм) для ГА и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (600-640 нм) для ГА и ТКФ [2-4]. При термообработке происходят существенные изменения формы спектральных линий, а именно, появляются спектрально разрешенные линии штарковских компонент, увеличивается квантовый выход, что может свидетельствовать об изменении фазы образца, увеличении веса кристаллической фазы. Так, кинетики люминесценции образцов ТКФ после термической обработки становились одноэкспоненциальными.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 23-63-10056).

[1] Никитина, Ю.О. Формирование микроструктуры и свойства керамики на основе церий-замещенных фосфатов кальция: дисс. ... канд. техн. наук: 2.6.14 / Никитина Юлия Олеговна. – М 2022 – 153 с.

Стеблевская Н. И. и др. Синтез и люминесцентные свойства фосфатов европия (III, II) // *Журнал неорганической химии*. – 2019. – Т. 64. – №. 2. – С. 146-152.

[2] Kim E. J., Choi S. W., Hong S. H. Synthesis and Photoluminescence Properties of Eu^{3+} -Doped Calcium Phosphates // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Т. 90. – №. 9. – С. 2795-2798.

[3] Han Y. et al. Synthesis and luminescence of Eu^{3+} doped hydroxyapatite nanocrystallines: Effects of calcinations and Eu^{3+} content // *Journal of Luminescence*. – 2013. – Т. 135. – С. 281-287.

ТЕРПИРИДИНОВЫЕ МОНОАЛКИНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(II), СОДЕРЖАЩИЕ ДИФЕНИЛФОСФОРИЛЬНУЮ ГРУППУ: ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И *STIMULI-RESPONSIVE* СВОЙСТВ

Д.А. Снетков, Е.В. Грачёва

Санкт-Петербургский Государственный Университет
e-mail: st084974@student.spbu.ru

В настоящее время терпиридиновые моноалкинильные комплексы Pt(II) активно исследуются, что обусловлено разнообразием их химических и фотофизических свойств [1], а также возможностью их направленного изменения [2]. Эффективным способом модификации фотофизических характеристик комплексов этого типа является изменение донорной способности алкинильного лиганда с помощью различных функциональных групп. Дифенилфосфорильная группа —P(O)Ph₂ обладает выраженными электроакцепторными свойствами, а атом кислорода, будучи жёстким основанием Льюиса, способен участвовать в нековалентных взаимодействиях, способствующих перераспределению электронной плотности на фрагменте и кардинальному изменению фотофизических характеристик всей системы.

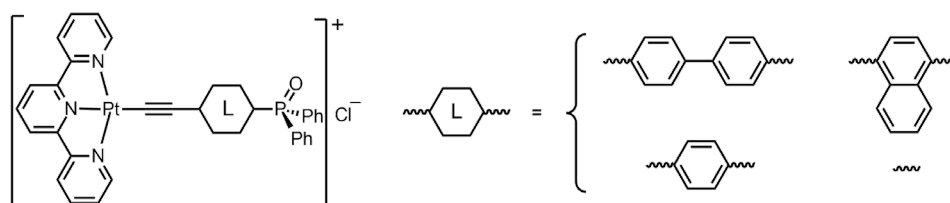


Рис. 1. Структура комплексов Pt(II)

В рамках настоящей работы были исследованы фотофизические свойства серии моноалкинильных терпиридиновых комплексов состава [Pt(terpy)(CC-L-P(O)Ph₂)₂]Cl (Рисунок 1) в растворе и в твёрдой фазе. Все соединения проявляют люминесцентный отклик на механическое воздействие и присутствие метанола. Кроме того, перетирание порошков комплексов вместе с C₆F₅I или 1,4-I₂C₆F₄ сопровождается значительным гипсохромным сдвигом эмиссии, отсутствующим при добавлении C₆F₆, что соответствует образованию связи P=O...I—C и повышению акцепторной способности лиганда. В результате, благодаря разнообразному отклику на внешние воздействия, исследованные комплексы Pt(II) являются люминофорами в широком диапазоне длин волн от видимого до ближнего ИК света.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования»

[1] I. Eryazici et al. Square-Planar Pd(II), Pt(II), and Au(III) Terpyridine Complexes: Their Syntheses, Physical Properties, Supramolecular Constructs, and Biomedical Activities, *Chem. Rev.* 2008, **108**, 1834–1895.

[2] Zhao Gao et al. Multicomponent Assembled Systems Based on Platinum(II) Terpyridine Complexes, *Accounts of Chemical Research.* 2018, **51** (11), 2719-2729.

ФОТОАКТИВНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТРИЦ И СОЛЕЙ ЕВРОПИЯ (+3): СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

С.А. Сорочинская, Л.О. Целых., В.В. Уточникова, О.В. Аржакова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
sonyasorochinskaya@ya.ru

Создание эффективных фотооптических нанокomпозиционных материалов (ФНМ) и разработка на их основе современных высокочувствительных датчиков, способных к регистрации температуры, представляет собой актуальное направление современного материаловедения.

Целью данной работы является создание ФНМ на основе мезопористых полимерных матриц (МПМ) политетрафторэтилена (ПТФЭ), при введении в их объеме фоточувствительной добавки, способной эффективно люминесцировать, а также исследование спектрально-флуоресцентных характеристик полученных материалов. В качестве сенсорной добавки выбрана соль европия $\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{Phen}$, которая является высокоэффективным люминофором, в работе проведен ее синтез. Данный люминофор известен своими преимуществами: большие времена жизни возбужденного состояния, узкие полосы люминесценции с постоянным положением в видимой области спектра. Но наивысшую эффективность он показывает в наносостоянии, для получения материала с такого размера частицами подходят МПМ. Выбор ПТФЭ в качестве исходного полимера для создания МПМ в первую очередь обусловлен высокой химической и температурной инертностью, что является основополагающим фактором в термометрии.

МПМ на основе ПТФЭ получены по механизму межкристаллического крейзинга в присутствии физически активных жидких сред, пористость составила 50%, размеры лимитирующих пор до 10 нм. Проведена работа по выбору оптимальных условий введения добавки, подобран растворитель, способный проникать в полимер, использован новый метод силового циклического импрегнирования. В результате получены фотоактивные материалы, содержание люминофора в которых согласно гравиметрическим измерениям составляет 1,2%, прокрашивание по всей толщине.

Исследованы фотоактивные свойства материала: люминофор находится в наноразмерном состоянии, отклик на спектрах совпадает с откликами вводимой соли европия и хорошо разрешен, дан сигнал несмотря на меньшую концентрацию люминофора. Проведена термическая пост-обработка, благодаря которой распределение добавки стало более равномерным. Таким образом, в работе синтезирован люминофор $\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{Phen}$, выбранны матрицы и условия введения добавки, охарактеризованы свойства. Данные материалы способны использоваться в высокотемпературной термометрии, которая обладает большим количеством областей применения.

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОПИРИДИНА: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Д.С. Сумовский, И.С. Макаров, И.П. Филиппов, Е.В. Грачева, Н.В. Ростовский

Санкт-Петербургский Государственный Университет
st087307@student.spbu.ru

Циклометаллированные комплексы иридия(III) представляют собой уникальный класс комплексов, привлекающий внимание исследователей в силу своих фундаментальных свойств и потенциальных приложений. В последние десятилетия, циклометаллированные комплексы иридия(III) привлекли особое внимание в связи с их важной ролью в OLED-устройствах. Данные соединения обладают рядом выдающихся свойств, например, простота синтеза, отличная химическая, термическая и фотохимическая стабильность, яркие фотофизические свойства.

Фотофизические свойства циклометаллированных комплексов иридия(III) существенно зависят от природы циклометаллирующих лигандов [1]. В настоящей работе в качестве циклометаллирующего лиганда использованы производные имидазо[1,2-а]пиридина [2].

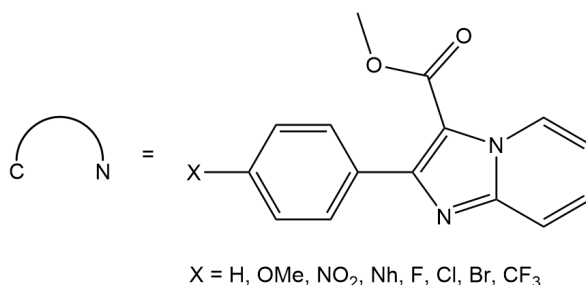


Рис. 1. Структура циклометаллирующего лиганда

Для всех полученных комплексов иридия (III) проведено изучение фотофизических свойств: зарегистрированы спектры поглощения, эмиссии в растворе и твердой фазе, измерены времена жизни возбужденного состояния и квантовые выходы люминесценции, кроме этого, была изучена электрохимическая активность комплексов.

Работа выполнена при поддержке Научного парка СПбГУ. Автор выражает благодарность ресурсным центрам «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

[1] S. Abbas, I. Din, A. Raheel, and A. Tameez ud Din, Cyclometalated Iridium (III) complexes: Recent advances in phosphorescence bioimaging and sensing applications, *Appl Organomet Chem*, **34** (2020) doi: 10.1002/aoc.5413

[2] I. P. Filippov et al., Synthesis of Imidazo[1,2-a]pyridines via Near UV Light-Induced Cyclization of Azirinyliopyridinium Salts, *J Org Chem*, **87** (2022) doi: 10.1021/acs.joc.2c00514

ИНДИКАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ МЕТКИ ФИТЦ ПРИ КОВАЛЕНТНОМ СВЯЗЫВАНИИ С БЕЛКАМИ

Д.П. Суржикова, А.В. Боргоякова, Е.В. Немцева, Е.А. Слюсарева

Сибирский Федеральный университет
e-mail: DSurzhikova@sfu-kras.ru

Флуоресцеин и его гомолог флуоресцеин-изотиоцианат (ФИТЦ) используют для маркирования клеток и других биоструктур. Оба красителя имеют схожие спектральные характеристики. Флуорофоры реагируют на изменение характеристик своего окружения, таких как pH, температура [1,2], благодаря чувствительности их спектральных свойств к изменению ионного состояния. В физиологическом диапазоне pH (4÷8) флуоресцеин существует в виде смеси ионных форм – моноанион (M) и дианион (D).

В данной работе были исследованы образцы ФИТЦ, ковалентно связанного с белками (лизоцим куриного белка (Lys), карбоксиангидраза Б быка (BCA), бычий сывороточный альбумин (BSA); бактериальная люцифераза (Luc)). Белки имеют различные свойства (молекулярная масса, изоэлектрическая точка и т.д.) Для оценки локального pH применялась декомпозиция спектров поглощения на спектры M и D (рис. 1а) с последующей оценкой ионного равновесия. Для связи флуоресцентного сигнала со свойствами белков использовался аналитический ратиометрический сигнал (рис. 1б), который представляет собой соотношение интенсивностей, полученных на разных длинах волн преимущественного поглощения M (435 нм) и D (488 нм).

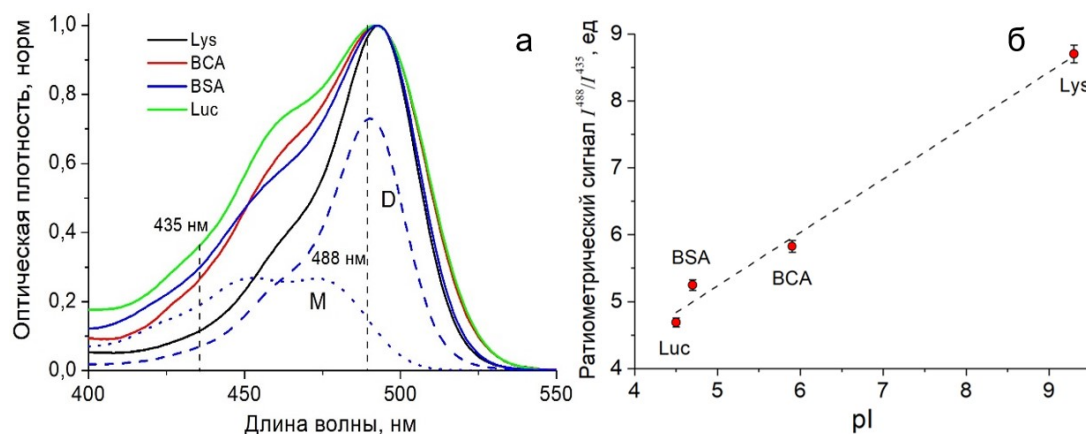


Рис. 1. (а) Спектры поглощения ФИТЦ ковалентно связанного с белками Lys, BCA, BSA, Luc. (б) Зависимость ратиометрического сигнала ФИТЦ от изоэлектрической точки для различных белков.

Спектры поглощения и флуоресценции ФИТЦ ковалентно связанного с белками отличаются от спектров свободного флуоресцеина в растворе при тех же pH. Значение локального pH для белков составило: Lys – 7.05, BCA – 6,25, BSA – 6,35, Luc – 6,01. Ратиометрический сигнал флуоресцеина хорошо коррелирует с изоэлектрической точкой ($R^2=0,989$). Оба метода являются взаимодополняющими и могут быть использованы для развития методов флуоресцентного зондирования поверхности функциональных биомолекул.

- [1] Klonis N., Sawyer W.H., *J. Fluoresc.*, **6**, 147–157, (1996).
[2] Surzhikova D.P. et al., *Micromachines*, **14**, 1442, (2023).

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРОШКОВ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ МОНОКЛИННОГО LaPO_4 С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ Pr^{3+}

*А.Т. Шайдулин^{1,2}, Е.О. Орловская¹, С.Х. Батыгов¹, О.В. Уваров¹,
Л.Д. Исхакова¹, Ю.В. Орловский¹, В.Н. Махов³*

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, office@gpi.ru

²Национальный исследовательский университет «ВШЭ», hse@hse.ru

³Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, office@lebedev.ru

e-mail: shatarte@yandex.ru

Коллоидные УФ-С люминесцентные наночастицы (НЧ) моноклинного фосфата лантана с однопроцентной примесью ионов Pr^{3+} ($m\text{-La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{PO}_4$) были синтезированы гидротермально-микроволновым (ГТМВ) методом (200 °С, 2 часа, 2 магнетрона, 2.45 ГГц) для потенциального применения в качестве основы для создания препарата, направленного на лечение раковых опухолей, эффект которого проявляется в результате сочетанного воздействия лучевой терапии и УФ-С фотонов. В результате изменения условий синтеза (уровень pH и величина избытка анионов-осадителей), были получены НЧ с различными размерами (см. подпись к рис. 1) и формами: нановолокна (соотношение сторон до 60), наностержни (соотношение сторон до 10) и НЧ (соотношение сторон до 2).

Наибольшая интенсивность УФ-С (220-280 нм) рентгенолюминесценции (РЛ) на межконфигурационных переходах $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ в ионах Pr^{3+} оказалась у нановолокон (рис. 1а), сигнал от которых накапливался в течение 10 секунд. У наностержней (рис. 1б-д) и НЧ (рис. 1е) интенсивность УФ-С РЛ сильно уменьшалась, и время накопления сигнала было увеличено до 50 секунд. Изменение интенсивности УФ-С РЛ наностержней и НЧ в зависимости от их размера и морфологии не позволило выявить однозначной корреляции. Сделан вывод о том, что яркость РЛ зависит не только от размеров НЧ, но и от условий синтеза, в основном от уровня pH при ГТМВ обработке.

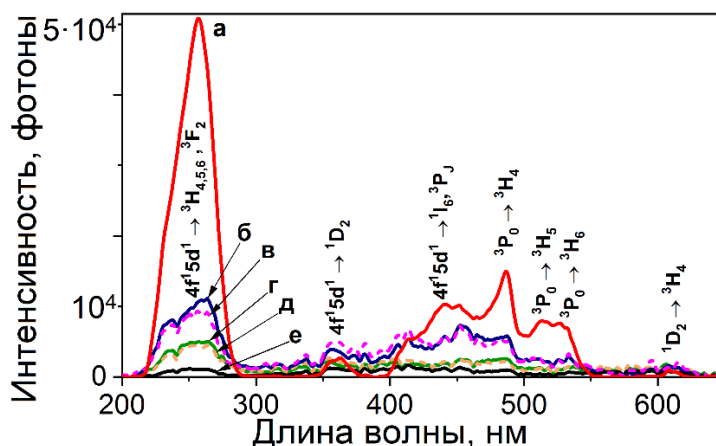


Рисунок 1. Спектры РЛ порошков НЧ $m\text{-La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{PO}_4$, полученных ГТМВ методом при различных условиях синтеза, после мягкой сушки (100 °С, 3 часа): а) нановолокна (7–15 × 30–600 нм, диаметр × длина);

б) наностержни с двойным распределением по длинам (6.5±1.5 × 31±6 & 49±9 нм);

в) наностержни (5±1 × 17±4 нм); г) наностержни (8±1.5 × 46±12 нм); д) наностержни (4.5±1 × 13±4 нм);

е) НЧ (6±2 × 10±4 нм).

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 24-12-00052).

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНЬЮГАТОВ 3-АЗИНИЛ-7-АМИНОКУМАРИНОВ

А.Д. Шаранов, Р.Ф. Фатыхов, И.А. Халымбаджа, М.И. Валиева, А.П. Потапова

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург
e-mail: a.d.sharapov@urfu.ru

В настоящее время замещенные 7-аминокумарины широко используются в качестве фотоактивных материалов в различных областях науки и техники. Красители на основе 7-аминокумаринов известны благодаря их использованию в различных лазерных приложениях и фотохимических исследованиях [1]. Изменение заместителя по 3 положению и 7-амино группе кумаринового фрагмента позволяют настраивать необходимые фотофизические характеристики за счет регулирования процессов фотоиндуцированного переноса заряда электронов (PET), процесса переноса заряда (СТП), внутри и межмолекулярного переноса протонов в возбужденном состоянии. Исходя из различий заместителей в 7-аминогруппе и в 3 положении кумаринового ядра некоторые из известных красителей часто демонстрируют весьма необычное поведение, в частности, в определенных условиях растворителя. Таким образом, целью данной работы является получение новых конъюгатов 3-азинил-7-аминокумаринов и исследование их фотофизических характеристик.

Нами был продемонстрирован синтез 3-азинил 7-аминокумаринов через последовательность реакций взаимодействия 7-аминокумаринов с 1,2,4-триазидами в гептафторбутановой кислоте (HFBA) в AcOH при 90 °C с получением соединений **3a-z** с хорошими выходами, которые далее были трансформированы при взаимодействии с норборнандиеном в автоклаве при 215 °C в 3-пиридил 7-аминокумарины **4** (Рисунок 1).

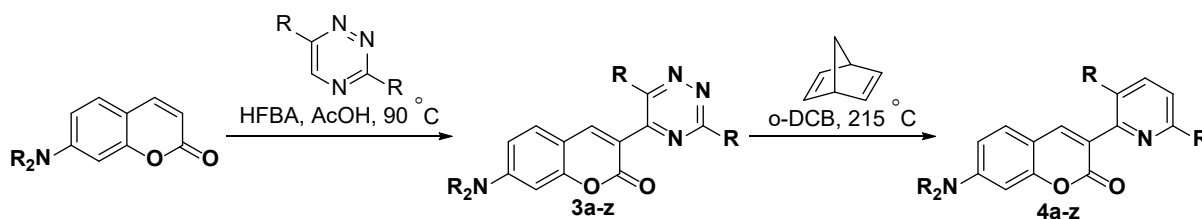


Рис.1 Схема синтеза 3-азинил 7-аминокумаринов **3** и **4**

В ходе исследования фотофизических характеристик обнаружено, что соединения **3a-z** демонстрируют абсорбцию в видимой области в диапазоне 461-495 нм, а испускают в области 519-572 нм с величиной квантового выхода от 11.8 до 43.1 %. Отметим, что заместитель в положении 3 триазинового кольца соединений **3** не оказывает значительного влияния на фотофизические свойства. Стоит также отметить, что фотофизические свойства соединений **3** сопоставимы со свойствами известного лазерного красителя **кумарина 6**. Трансформация триазинового ядра соединений **3** в пиридиновое посредством реакции Богера с получением соединений **4** также оказывает значительное влияние на фотофизические свойства.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-73-10050).

[1] Mhejabeen S., Dilip K.M., Haridas P. *J. Photochem. Photobiol. A*, **434**, 2023, 114265.

ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ И АГРЕГАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОИЗВОДНЫХ 3-(ХИНОЛИН-2-ИЛМЕТИЛЕН)ИЗОИНДОЛИН-1-ОНА ОТ КОЛИЧЕСТВА И ПРИРОДЫ ГАЛОГЕНОВЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

А.Г. Шатило¹, А.А. Набасов¹, Н.Е. Галанин¹, С.Д. Усольцев^{1,2}, Ю.С. Марфин^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

² ФГБОУ ВО «Тихоокеанский Государственный Университет»

e-mail: sergeyusoltsev@isuct.ru

Одним из новых перспективных классов высокофлуоресцентных комплексов бора(III) являются борфторидные комплексы 3-(хинолин-2-илметилена) изоиндолин-1-она. Соединения данного класса обладают высокими квантовыми выходами флуоресценции и молекулярной экстинкции, наряду с простотой синтетической процедуры их получения [1]. Как для любого малоизученного класса соединений, критическим пунктом исследований является выявление взаимосвязи структура – свойство для установления возможных направлений диверсификации. В работе исследовано влияние галогеновых заместителей (фтор, хлор, бром) на спектральные и агрегационные характеристики соединений. Для 4 производных 3-(хинолин-2-илметилена)изоиндолин-1-она предсказаны структурные и электронные характеристики соединений в основном и первом возбужденном электронном состояниях, исследован сольватохромный эффект, а также установлено влияние состава бинарных систем растворителей (ацетонитрил – вода и диметилсульфоксид – вода) на спектральные свойства для установления различий в протекании процесса агрегации. Показано, что в исследованном ряду соединений агрегационные характеристики в значимой степени различаются. Кроме того, на протекание процесса агрегации оказывает влияние и выбор бинарной смеси: в системе ацетонитрил – вода, флуоресценция тушится на протяжении всего процесса, в то время как в системе диметилсульфоксид – вода, увеличение доли воды до начала процесса агрегации вызывает разгорание флуоресценции. Установлено, что пороговое значение концентрации воды в бинарной системе, провоцирующее агрегационные эффекты, увеличивается в последовательности $QCl_4 < QBr_2 = QF_4 < Q$ в смеси ацетонитрил – вода и в последовательности $QBr_2 = QCl_4 < QF_4 < Q$ в смеси диметилсульфоксид – вода. Соединение QCl_4 является таким образом перспективным сенсором воды в обсужденных органических растворителях. Наибольшей агрегационной устойчивостью, ассоциируемой с применимостью в биовизуализации обладает соединение без галогеновых заместителей. Кроме того, флуоресценция незамещенного 3-(хинолин-2-илметилена) изоиндолин-1-она также в наименьшей степени тушится при полной агрегации, это говорит об их наибольшем в исследованном ряду соединений потенциале в органической фотонике.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-10167).

[1] 2-Difluoroboryl-3-(quinolin-2-ylmethylene) isoindolin-1-one: Efficient Synthesis Method, TD-DFT Analysis and Electrical Properties of Thin Films / Nabasov, A. A., Koptyaev, A. I., Usoltsev, S. D., Rumyantseva, T. A., Galanin, N. E. // *Macroheterocycles*. – 2022. – Т. 15. – №. 2. – С. 128-132.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕШАННОКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ И {EuCd} С АНИОНАМИ БЕНЗОЙНОЙ И ПЕНТАФТОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ

Т.Д. Шатров^{1,2}, А.С. Чистяков¹, М.А. Шмелев¹, А.А. Сидоров¹, И.Л. Еременко¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

² Химический факультет Московского государственного университета им М. В. Ломоносова
e-mail: shatrovtd@my.msu.ru

Ярко люминесцирующие комплексы с ионами лантанидов могут использоваться для создания биосенсоров, находят применение в катализе, а также могут выступать в качестве эмиссионных источников в OLED-структурах. Наличие в структуре межмолекулярных взаимодействий может приводить к стабилизации комплекса и повышению квантового выхода люминесценции путём минимизации колебательных процессов.

Для направленного получения соединений РЗЭ с межмолекулярными взаимодействиями нами использован подход, заключающийся в сочетании в структуре комплексов анионов монокарбоновых кислот с противоположными электронными эффектами. Сочетание подобных ароматических фрагментов при использовании соответствующих лигандов может приводить к формированию ряда нековалентных взаимодействий, влияющих на структуру и фотолюминесцентные свойства образующихся соединений.

При взаимодействии пентафторбензоата (pfb) и бензоата (bnz) европия в зависимости от соотношения исходных солей (соотношение pfb:bnz составляло 1:2 или 2:1) формируются смешаннокарбоксилатные комплексы $\{[Eu_2(EtOH)_4(pfb)_2(bnz)_4]\}_n$ (**1**) или $\{[Eu_2(EtOH)_2(pfb)_4(bnz)_2]\}_n$ (**2**). Анализ строения полимерных гетероанионных комплексов **1** и **2** показал, что соотношение лигандов играет решающую роль в геометрии полимерной цепи, формируя различные системы нековалентных взаимодействий. Для синтеза смешаннокарбоксилатного {EuCd} соединения получен комплекс $\{Eu_2Cd_2(AcO)_{10}(phen)_2\}$ (**3**, phen – 1,10-фенантролин), взаимодействие которого с бензойной и пентафторбензойной кислотами привело к получению соединения $\{Eu_2Cd_2(phen)_2(pfb)_6(bnz)_4\}$ (**4**). Тогда как взаимодействие бензоатных и пентафторбензоатных солей кадмия и европия с 1,10-фенантролином в различных условиях кристаллизации приводило к получению кристаллов ранее описанных бензоатных или пентафторбензоатных комплексов, гетероанионный комплекс **4** в данных условиях выделить не удалось. Кристаллические упаковки комплексов **1**, **2**, **4** стабилизированы множественными меж- и внутримолекулярными $\pi \cdots \pi$, C-H \cdots F, C-F \cdots π , O-H \cdots O нековалентными взаимодействиями. Структуры синтезированных комплексов изучены методом РСА, фазовая чистота подтверждена методом РФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке МК-94.2022.1.3

БИЯДЕРНЫЕ *bis*(BODIPY) ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.С. Шерудилло, М.М. Луканов, Л.А. Антина, М.Б. Березин, Е.В. Антина

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
e-mail: sherudillo99@yandex.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является универсальной методикой лечения онкологических и многих других заболеваний. Разработка агентов ФДТ - фотостабильных фотосенсибилизаторов (ФС), достаточно эффективно флуоресцирующих и генерирующих синглетный кислород при воздействии света, является непростой задачей. BODIPY люминофоры за счет сочетания практически значимых физико-химических свойств (высокие квантовые выходы флуоресценции, генерации синглетного кислорода, молярные коэффициенты поглощения, фотостабильность) и широких возможностей структурной модификации молекул, зарекомендовали себя как перспективные ФС. Для частичного перераспределения энергии возбужденного состояния из синглетного в триплетное, традиционно в структуру молекул BODIPY вводят тяжелые атомы металлов или галогенов, что увеличивает их токсичное воздействие на организм. Последние исследования показали, что некоторые BODIPY димеры – *bis*(BODIPY) генерируют активные формы кислорода без введения в молекулу тяжелых атомов. Олигомеризация представляется наиболее экологичным и перспективным подходом получения новых BODIPY ФС.

В связи с этим, цель исследования заключалась в синтезе и исследовании фотофизических и фотохимических характеристик серии *bis*(BODIPY) красителей с различными позициями присоединения бордипирроменовых фрагментов посредством прямой σ -связи (рис.1).

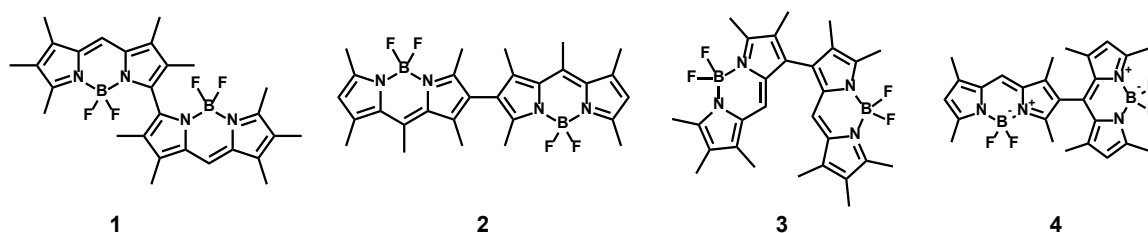


Рис. 1. Объекты исследования

Для всех димеров **1-4** характерны высокие значения коэффициентов экстинкции ($\epsilon = 20417 \div 229087$ л·моль⁻¹·см⁻¹) в растворах органических растворителей различной природы, а также флуоресценция ($\Phi_{\text{фл}} = 0.01 \div 0.95$) и генерация ¹O₂ ($\Delta\Phi = 0.01 \div 0.90$) в неполярных (циклогексан, бензол) и слабополярных (хлороформ, тетрагидрофуран) органических растворителях. В докладе обсуждаются закономерности влияния структуры красителей и природы сольватного окружения на их практически значимые спектральные свойства и агрегационное поведение. Дальнейшие исследования будут направлены на получение водорастворимых материалов на основе инкапсулированных в биополимеры *bis*(BODIPY) для применения в качестве ФДТ и АФДТ агентов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-23-00206, <https://rscf.ru/project/23-23-00206/>).

БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА: СИНТЕЗ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ АГРЕГАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р.А. Шилов, Ю.Р. Шакирова

Санкт-Петербургский государственный университет
e-mail: shilov_roman01@mail.ru

В настоящее время существует потребность в новых сенсорах для биоимиджинга, обладающих водорастворимостью, стабильностью в биологических средах, биосовместимостью и высокой чувствительностью к визуализируемому параметру.

Недавно нашими коллегами была представлена новая стратегия превращения люминесцентных комплексов Re(I) в водорастворимые и биосовместимые сенсоры для биовизуализации.¹

В настоящей работе мы применили этот подход к циклометаллированным комплексам платины(II). Была синтезирована серия новых комплексов платины(II) с пинцерными лигандами N^NC-типа и вспомогательным фосфиновым лигандом, содержащим винильную группу. Затем с помощью RAFT-полимеризации были получены сополимеры комплексов и поливинилпирролидона, которые были охарактеризованы с использованием ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и динамического светорассеяния.

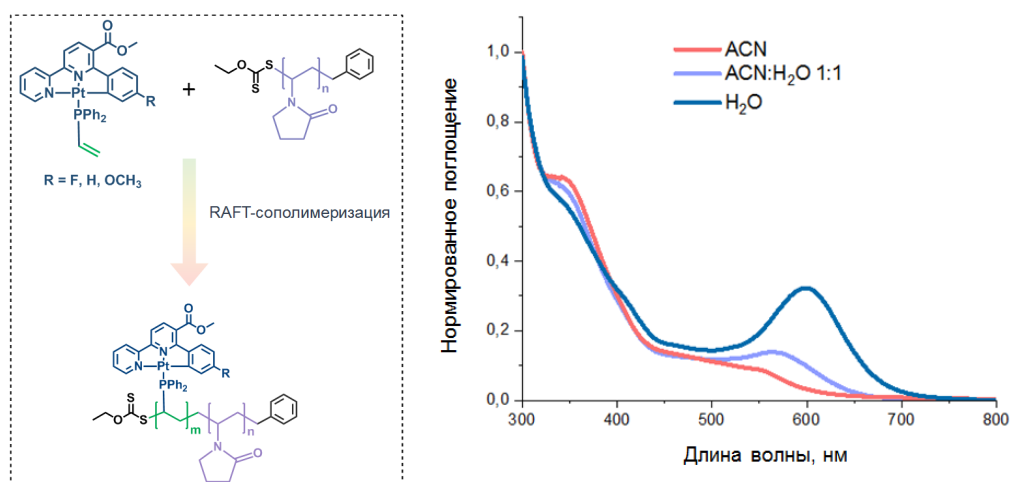


Рис. 1. Синтез блок-сополимеров и зависимость спектра поглощения сополимера с R=OCH₃ от растворителя

Фотофизические свойства полимеров были изучены в водных и ацетонитрильных растворах при различных температурах и концентрациях. Было обнаружено, что сополимеры агрегируют в мицеллы в водном растворе, создавая новую полосу поглощения. Кроме того, структура циклометаллирующего лиганда определяет люминесцентные свойства сополимера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-73-20055-П.

[1] K.S. Kisel, V.A. Baigildin, A.I. Solomatina, A.I. Gostev, E.V. Sivtsov, J.R. Shakirova, S.P. Tunik, *Molecules* 2023, **28**, 348.

КОМПЛЕКСЫ Ga, In И Sn С ХЕЛАТИРУЮЩИМ ЛИГАНДОМ НА ОСНОВЕ ДИКЛОФЕНАКА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ ТЕРАНОСТИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ

Т. Штолина, Е. Никитин, Д. Кошелев, Ю. Грачева

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
e-mail: shtolinat@bk.ru

Онкологические заболевания являются серьёзной медико-социальной проблемой, а поиск потенциальных препаратов для химиотерапии представляет важную задачу. Одним из самых распространённых классов препаратов являются соединения платины, которые, однако, обладают массой недостатков. Поэтому в настоящий момент ведётся поиск аналогов среди соединений других металлов. В то же время, концепция тераностики подразумевает сочетание в одной молекуле терапевтических и диагностических свойств. Это позволяет повысить эффективность лечения и снизить побочные эффекты. В рамках данной работы синтезирована серия комплексов Ga, In и Sn с хелатором на основе диклофенака. Соединения **1-3** охарактеризованы спектроскопией ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C , а также элементным анализом.

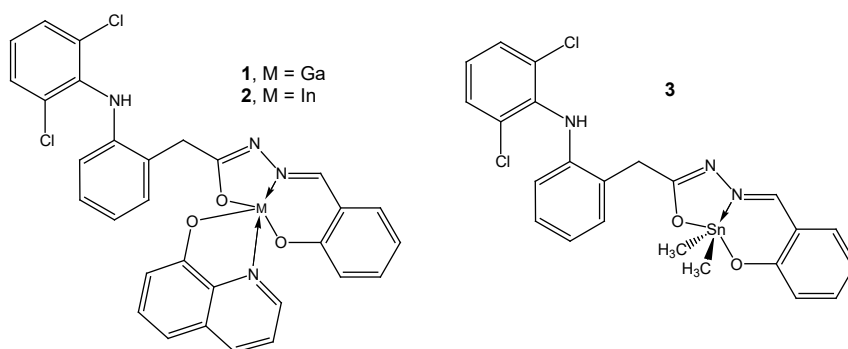


Рис. 1. Структурные формулы соединений **1-3**

Противоопухолевая активность комплексов **1-3** оценена в ходе стандартного МТТ-теста на 4 клеточных линиях (Таблица 1). Показано, что соединения обладают цитотоксичностью в микромолярном и субмикромолярном диапазонах концентраций, а комплекс **1** обладает селективностью по отношению к карциноме кишечника (HCT-116). Комплексы **1-3** демонстрируют широкую полосу эмиссии в диапазоне 450-550 нм, квантовые выходы которой достигают 6%. Полученные результаты позволяют предложить комплексы **1-3** в качестве перспективных бифункциональных противоопухолевых агентов.

Таблица 1. Значения IC_{50} для комплексов **1-3**

Соединение	IC_{50} , мкМ			
	HCT-116	MCF-7	A-549	W138
1	3.7±0.8	10.9±6.1	8.3±4.1	19.8±5.5
2	3.1±0.8	4.2±0.3	5.6±0.7	5.1±0.6
3	10.8±1.5	7.9±2.1	16.6±3.4	7.9±4.4

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-63-00016).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ГИДРОГЕЛИ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ И ЗАЩИТЫ ОБЪЕКТОВ ОТ ПОДДЕЛКИ

С. Юй^{1,2}, А.С. Потапов^{1,2}, В.П. Федин^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
e-mail: yuxiaolin@mail.ru

Металл-органические каркасы на основе лантанидов (Ln-MOF) в последние годы стали перспективными люминесцентными сенсорными материалами благодаря своим уникальным свойствам. Гидрогели, сшитые сетчатые полимерные материалы, в последние годы привлекают большое внимание благодаря своей гибкости, гидрофильности и химической стабильности. Гидрофильность и химическая стабильность природных съедобных гидрогелей в сочетании с устойчивыми в воде Ln-MOF могут быть использованы для приготовления функциональных сенсорных композитов Ln-MOF@гидрогель. Такие материалы сочетают в себе преимущества двух компонентов, что позволяет использовать их люминесцентные сенсорные свойства, а также открывает возможности для защиты от подделки.

В данной работе двумерные Ln-MOF были синтезированы с использованием гибкого лиганда – 4-(2,5-дикарбоксифеноксифталево́й кислоты и ионов лантанидов Eu^{3+} и Tb^{3+} , которые обладают очень высокой гидролитической и термической стабильностью. На основе данных Ln-MOF были приготовлены суспензии для обнаружения антибиотиков в биологических объектах, причем в отношении офлоксацин наблюдалась превосходная чувствительность определения. Впоследствии были приготовлены композиты Ln-MOF@гидрогель для визуализации и полуколичественного определения офлоксацина. Композитные пленки Ln-MOF@гидрогель обладали высокой гибкостью, прозрачностью, яркой люминесценцией и дополнительно проявляли эффект послесвечения. Исходя из этого, мы разработали серию тонкопленочных материалов с регулируемым цветом эмиссии и временем послесвечения. Кроме того, с использованием описанных композиционных материалов были разработаны два новых и работоспособных метода защиты от подделки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-43-00017 «Новые высоколюминесцентные металл-органические каркасы для обнаружения биологически активных и загрязняющих веществ в окружающей среде»

<https://rscf.ru/project/23-43-00017/>.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ИЗОМОРФНОГО РЯДА $Y_{1-x}La_xAlO_3$, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (III)

А.Ю. Ягодина, Л.Н. Мишенина,

Национальный исследовательский Томский государственный университет
e-mail: yagodina.13@mail.ru

Ортоалюминаты редкоземельных элементов (РЗЭ) состава $RAIO_3$, где R-редкоземельный элемент, обладают термическими, механическими и оптическими свойствами, необходимыми для матрицы люминофора. Особенностью данного класса алюминатов является их способность к изоморфным замещениям [1], что приводит к возможности оптимизации свойств различных соединений, в том числе люминофоров.

Поэтому целью данной работы является исследование связи между структурой твердого раствора замещения и люминесцентными свойствами кристаллофосфоров на их основе, активированных ионами европия (III).

Для получения алюминатов и люминофоров на их основе выбран нитрат-цитратный метод благодаря своей простоте, доступности и отсутствию зауглероживания продукта.

Данные рентгенофазового анализа предварительно полученных чистых матриц в ряду $Y_{1-x}La_xAlO_3$, где $x=0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$, показали образование двух твердых растворов замещения на основе ортоалюмината лантана составов $La_{0,75}Y_{0,25}AlO_3$ и $La_{0,50}Y_{0,50}AlO_3$ и одного раствора замещения на основе ортоалюмината иттрия состава $Y_{0,75}La_{0,25}AlO_3$. Поэтому на основе всех представленных соединений получены люминофоры с содержанием ионов Eu^{3+} 5 мол. %. Спектры возбуждения показали смещение длины волны возбуждения в область меньших энергий с увеличением количества La^{3+} в матрице от 250 нм для $Y_{0,75}La_{0,25}AlO_3$ до 290 нм для $La_{0,75}Y_{0,25}AlO_3$. Спектр излучения в области от 500 до 700 нм характерен для иона (III) в высокосимметричном кристаллографическом окружении, содержит несколько групп полос излучения между, которые соответствуют $^5D_0-^7F_j$ переходам иона Eu^{3+} . Максимальной интенсивностью излучения обладает люминофор на основе ортоалюмината лантана, при увеличении содержания иттрия интенсивность свечения закономерно уменьшается.

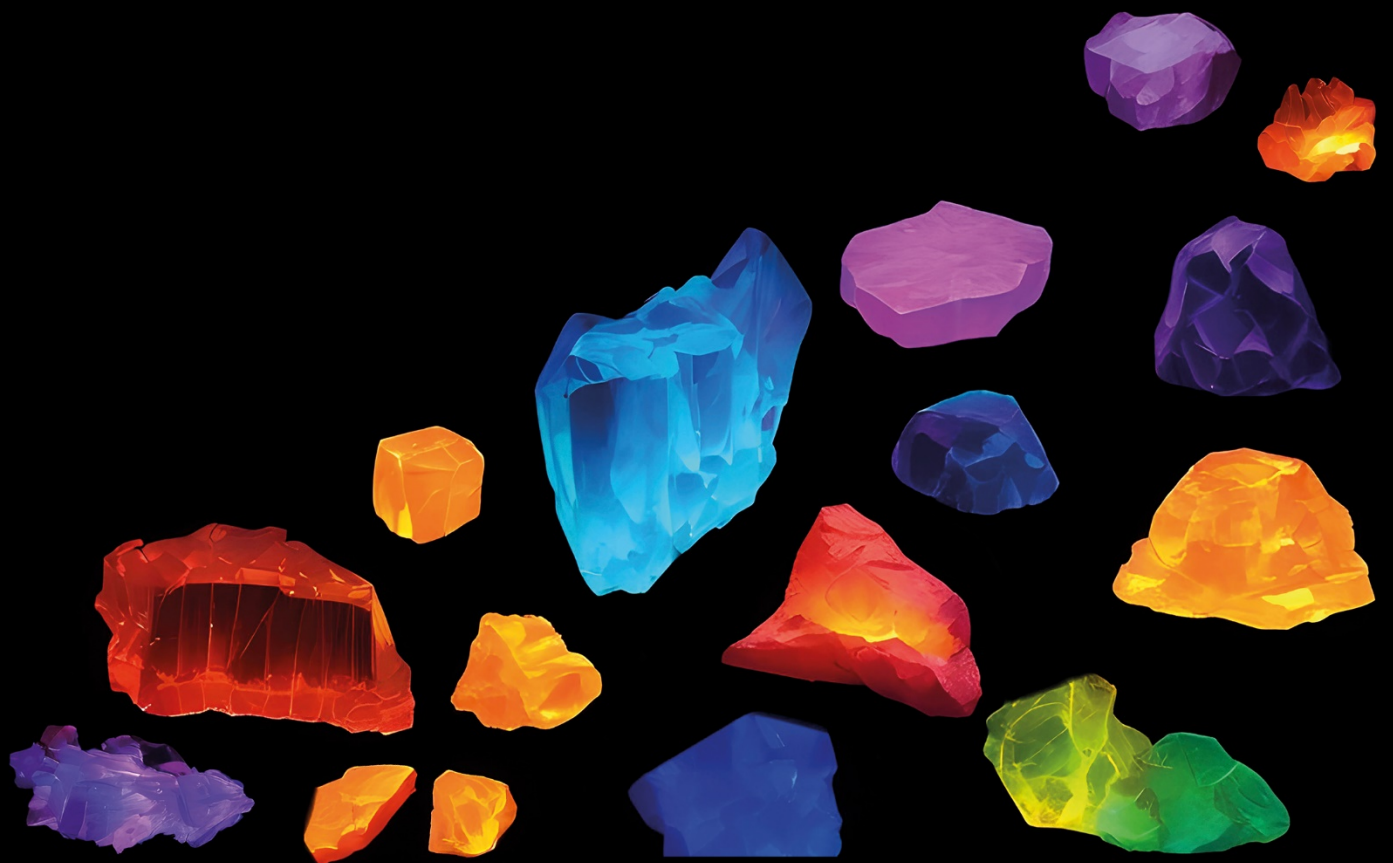
Увеличение содержания Y^{3+} в твердых растворах на основе ортоалюмината лантана приводит к смещению координат цветности в более красную область от $x = 0,3327; y = 0,3012$ для $Y_{0,75}La_{0,25}AlO_3$ до $x = 0,5038; y = 0,4039$ для $La_{0,75}Y_{0,25}AlO_3$.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

[1] Грузинцев А. Н. Резонансное обращение волнового фронта в монокристаллах $YAlO_3 : Nd$ // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2018. – № 1. – с. 76–80.



ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДА ВНЕДРЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК В СФЕРЫ CaCO_3 НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

И. Арефина¹, А. Яценко², Е. Ушакова^{1,3}

¹ Университет ИТМО

² Сколковский институт науки и технологий

³ Городской университет Гонконга

e-mail: iaarefina@itmo.ru

Актуальной задачей тераностики на данный момент является создание композитных материалов для доставки лекарств с возможностью визуализации. В качестве платформы часто используются биоразлагаемые пористые сферы карбоната кальция (CaCO_3). Углеродные наноточки (УНТ), обладающие фотолюминесценцией (ФЛ) и биосовместимостью, могут выступать в качестве люминесцентного агента. Данная работа направлена на оптимизацию архитектуры вышеописанных композитных материалов.

В работе были использованы УНТ, синтезированные из мочевины и лимонной кислоты в диметилформамиде сольвотермальным методом при 180°C в течение 8 часов. Сферы CaCO_3 были приготовлены в соответствии с методикой, описанной в [1]. УНТ были внедрены в CaCO_3 сферы двумя методами – соосаждением (СО) и загрузкой через замораживание (ЗЧЗ) по протоколу из [2]. На Рис.1 представлены спектры поглощения и ФЛ полученных композитов.

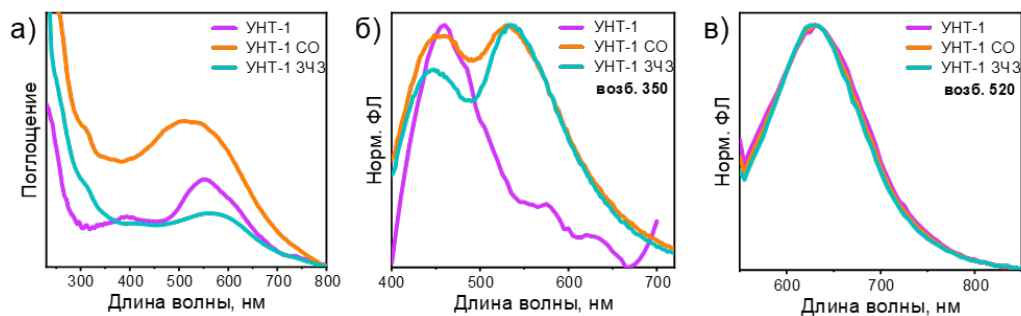


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и ФЛ при возбуждении на 350 (б) и 520 (в) нм.

Пик поглощения УНТ при внедрении методом ЗЧЗ сохраняет положение относительно раствора УНТ, при этом при внедрении методом СО он сдвигается в более коротковолновую область спектра. Для композитов в спектрах ФЛ наряду с пиком от исходных УНТ появляется дополнительный пик при возбуждении на 350 нм с максимумом на 530 нм, и в зависимости от метода внедрения происходит перераспределение интенсивности между этими полосами. При возбуждении на 520 нм спектр ФЛ композитов совпадает со спектром от исходных УНТ. Также было определено, что методом ЗЧЗ за 2 цикла заморозки внедряется наибольшее количество УНТ (85%) и композитные материалы обладают оптимальными оптическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке программы «Приоритет 2030».

[1] Volodkin D. V. et al., *ACS Biomacromolecules*, 2004, **5**, 5, 1962–1972.

[2] German S. V. et al., *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 1, 1–10.

ДВУХПОЛОСНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) НА ОСНОВЕ P,N-ЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

*К.Д. Ахмадгалиев, И.Р. Даянова, И.Д. Стрельник,
Т.П. Герасимова, Э.И. Мусина, А.А. Карасик, О.Г. Синяшин*

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
E-mail: kamilahmadgaleev@gmail.com

Полиядерные комплексы меди(I) являются перспективными объектами для создания люминесцентных сенсоров на внешние факторы. Такие комплексы способны проявлять двухполосную люминесценцию, обусловленную электронными переходами с 3MLCT или 3CC возбужденных состояний. Благодаря этой возможности эти комплексы можно рассматривать как потенциальные люминесцентные термометры для измерения ратиометрическим методом. В рамках данной работы были получены полиядерные люминесцентные комплексы меди(I) с циклическими P,N-лигандами аминотилфосфинового ряда (Рис. 1). [1, 2]

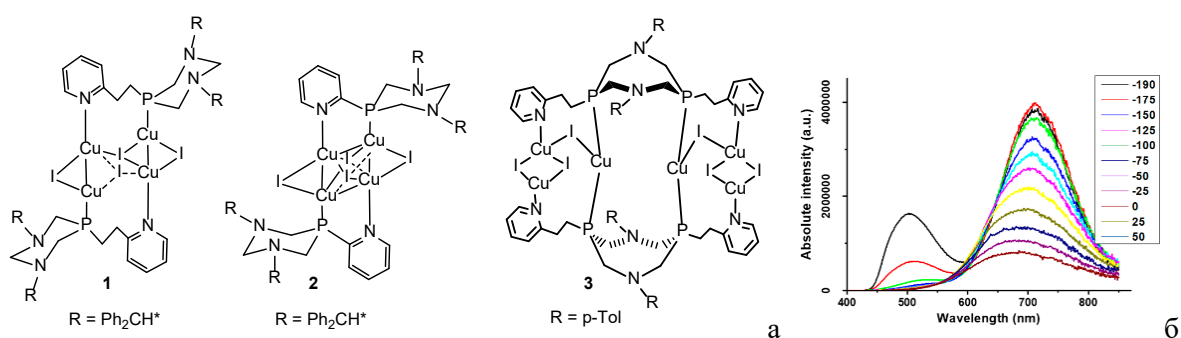


Рис. 1. а) Структуры комплексов меди(I) с P,N-лигандами;
б) Термохромизм люминесценции комплекса **2**

Все полученные комплексы меди(I) проявляют интенсивную двухполосную люминесценцию в синей и зеленой или, зеленой и красной области видимого спектра. Изменение температуры приводит к перераспределению интенсивности полос эмиссии, что приводит к изменению параметра относительной интенсивности полос люминесценции (luminescence intensity ratio (LIR) при изменении температуры. Этот фактор является важной характеристикой для потенциального применения в качестве ратиометрических люминесцентных термометров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-13-00147

[1] I. Strel'nik, A. Shamsieva, K. Akhmadgaleev, T. Gerasimova, I. Dayanova, I. Kolesnikov, R. Fayzullin, D. Islamov, E. Musina, A. Karasik, O. Sinyashin., *Chem. – A Eur. J.*, 2022, **29**, 10.

[2] I. Strel'nik, I. Dayanova, I. Kolesnikov, R. Fayzullin, I. Litvinov, A. Samigullina, T. Gerasimova, S. Katsyuba, E. Musina, A. Karasik, *Inorg. Chem.*, 2019, **58** (2), 1048-1057.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ БОРОГЕРМАНАТНОГО СТЕКЛА С НАНОКРИСТАЛЛАМИ CsPbBr₃ И ИОНАМИ Eu³⁺

А. Бабкина, А. Ратова, Р. Харисова, К. Зырянова, Л. Миронов

НИЦ Оптического материаловедения, Университет ИТМО

e-mail: babkina.anastasya@bk.ru

Нанокристаллы перовскитов CsPbX₃ (X = Cl, Br, I), полученные методами мокрой химии, пытаются легировать редкоземельными ионами с целью получения эффективного переноса энергии. Большое сечение поглощения полупроводниковых кристаллов перспективно для использования их в качестве донора энергии для редкоземельных ионов. Ионы Pb благодаря своей октаэдрической координации могут замещаться другими ионами как 2+, так и 3+. К сожалению, эти нанокристаллы подвержены разложению под действием атмосферной влаги; поэтому возникает необходимость их защиты путем использования стабильных матриц, например, стекла.

В работе показаны результаты исследования спектральных свойств борогерманатных стекол, активированных нанокристаллами перовскитов CsPbBr₃ и ионами Eu³⁺. Для стекол с содержанием 0,25 мол.% Eu₂O₃ редкоземельные ионы играли роль кристаллизатора при выделении полупроводниковых нанокристаллов. Исходные стекла с содержанием Eu₂O₃ 0,5 и 1 мол.% демонстрируют люминесценцию как нанокристаллов CsPbBr₃ в сине-зеленой области, так и ионов Eu³⁺ в красной области.

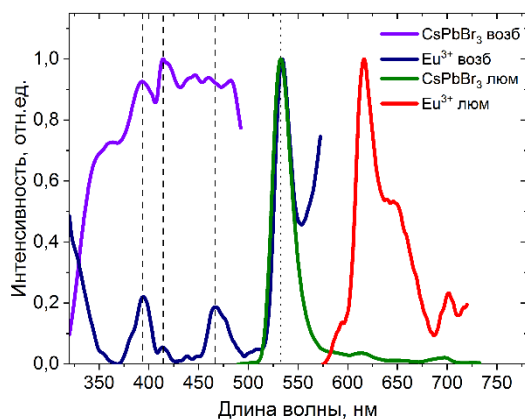


Рис. 1. Спектры люминесценции и возбуждения нанокристаллов CsPbBr₃ и ионов Eu³⁺ в борогерманатном стекле

На рис. 1 показаны полосы люминесценции нанокристаллов CsPbBr₃ на 533 нм и полосы свечения Eu³⁺ на 615 и 700 нм. Полосы эмиссии и возбуждения Eu³⁺ имеют весьма характерную форму и расположение. В спектре фотовозбуждения нанокристаллов перовскитов CsPbBr₃ также видны полосы возбуждения ионов Eu³⁺ (соответствующие полосы обозначены пунктирными линиями). В спектре возбуждения люминесценции европия присутствует полоса, полностью совпадающая по положению с полосой излучения нанокристаллов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-72-10036).

СПЕКТРАЛЬНО – АДАПТИВНЫЙ СВЕТОДИОДНЫЙ ИСТОЧНИК СВЕТА

Р.П. Батраков, К.Н. Болдырев

Институт спектроскопии Российской академии наук
e-mail:rbatrakov@vk.com

Спектрально-адаптивный источник света представляет собой устройство, которое позволяет изменять спектральный состав светового излучения в режиме реального времени в зависимости от конкретных задач и потребностей. Принцип работы адаптивных спектральных источников может быть основан на использовании как серии светофильтров к классическим источникам излучения, так и набором узкоспектральных светодиодов, совмещенных с системой управления. Такие источники могут быть использованы в научных исследованиях, медицинской диагностике, сельском хозяйстве, в геологии для оптических свойств материалов [1], в химии – для анализа химических реакций, а в биологии — для изучения воздействия света на живые организмы [2]. Адаптивные спектральные источники позволяют исследователям точно контролировать спектр света и адаптировать его под конкретные задачи. С развитием технологий микроэлектроники и оптоэлектроники, адаптивные спектральные источники света могут стать еще более мощными и универсальными.

В данной работе представлена концепция и разработка спектрально - адаптивного источника света, обеспечивающего контроль и изменение спектральных характеристик света в режиме реального времени. Целью работы являлось создание источника света настраиваемого спектра в диапазоне от 360 до 850 нм, с контролем интенсивности излучения и спектра.

Для компоновки необходимого спектрального диапазона были отобраны оптимальные светодиодные компоненты. С каждого образца был зарегистрирован спектр излучения с использованием дифракционного оптоволоконного спектрометра OceanOptics USB2000. Этим же спектрометром калибруется спектральный состав источника. При достижении желаемого результата по спектральному составу произведен переход к проектированию устройства: изготовление печатной платы, подбор источника питания светодиодов и электронных компонентов, написание программного обеспечения. Прототип продемонстрировал хорошие результаты по подгонке необходимой спектральной кривой (в качестве эталона использовался яркий солнечный день в Москве).

В его результате были выявлены следующие перспективы доработки:

Добавление спектральных шаблонов для быстрой смены спектра, функции удаленного управления и разработка линз под различные задачи.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 19-72-10132П).

[1] G-Q Xu, J-H Zhang, G-Y Cao, M-S Xing, D-S Li, J-J Yu, Solar spectrum matching using monochromatic LEDs, *Lighting Res. Technol.* **0**, 1–11 (2016).

[2] S. Cao, T. Han, Q. Li, L. Peng, C. Zhao, Y. Tang, J. Xu, *Life Sciences in Space Research* **26**, 28-33 (2020).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПЕРОВСКИТ-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

Е. Бодяго, Д. Гец

Университет ИТМО

e-mail: elena.bodyago@metalab.ifmo.ru; dmitry.gets@metalab.ifmo.ru

Перовскиты известны «толерантностью к дефектам», хотя природа ионной связи и разрушающие характеристики экстремумов зон обуславливают относительно мелкие дефекты, приводящие к безызлучательной рекомбинации [1]. Дефекты в зернах перовскита наблюдаются на их поверхности и в объеме, что оправдывает тренд в контроле размера зерна при росте высококачественных поликристаллических тонких слоев. Мы считаем, что слишком большое внимание на этапе изучения таких материалов уделяется дефектам [2] и квантовому выходу фотолюминесценции (PLQY) [3], так как появляется проблема выбора материала в качестве активной среды для лазеров.

Мы рассмотрели поликристаллические пленки композиции бромового перовскита с полиэтиленоксидом ($\text{CsPbBr}_3\text{:PEO}$). Варьирование количества полимера в составе влияет на размер зерна перовскита и пассивацию дефектов. Анализ двух различных составов показал, что более высококачественная пленка не демонстрирует усиленной спонтанной люминесценции (ASE) из-за более раннего возникновения оже-рекомбинации. В то время как, пленка с более крупными размерами зерен перовскита, что неминуемо приводит к большему числу дефектов, демонстрирует ASE.

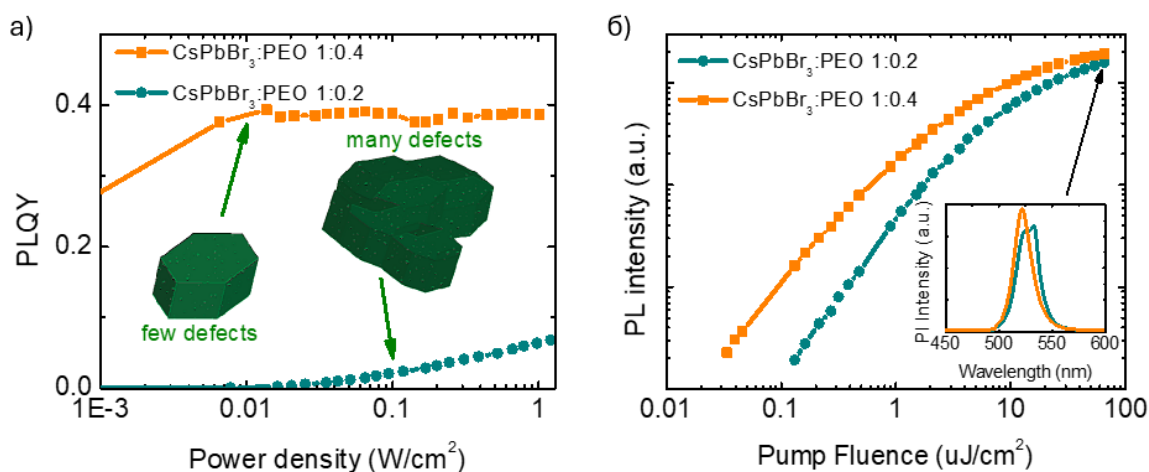


Рис. 1. Мощностные зависимости PLQY (а) и интенсивности фотолюминесценции (б) для пленок с разным содержанием полимера.

Мы разработали простой и быстрый метод определения характеристик материала, основанный на измерениях, зависящих от мощности, а также продемонстрировали причины, по которым материал с высоким PLQY не может быть применим в качестве среды для лазера.

Работа выполнена при поддержке программы «Приоритет 2030».

[1] J. Kim., et al., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 27143-27147 (2016)

[2] M. Byranvand., et al., *Solar RRL*, **5**, 2100295 (2021)

[3] A. Kiligaridis et al., *Nature Communications*, **12**, 3329, (2021).

СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II)

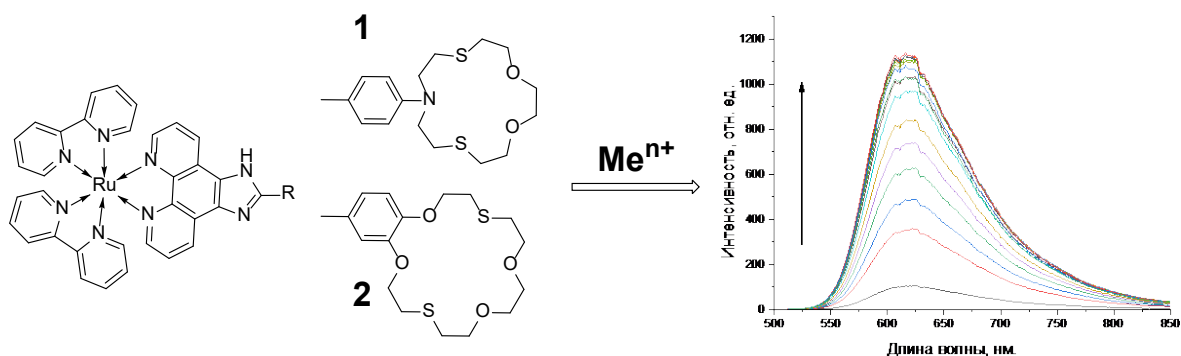
А. Ботезату, С.Д.Токарев, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН
e-mail: botezatu@ineos.ac.ru

Полипиридиновые комплексы рутения широко используются в качестве фотосенсибилизаторов в различных областях от солнечной энергетики до медицины [1]. Одной из перспективных областей в дизайне подобных структур является разработка гетеробиметаллических комплексов Ru(II) [2]. Второй катион позволит увеличить функционал фотосенсибилизатора за счёт собственных характеристик [3].

В текущей работе были получены два новых комплекса рутения(II), содержащие в своей структуре азадитиа-15-краун-5 (**1**) и дитиа-18-краун-6 (**2**) для координации второго катиона металла. Методами УФ-видимой, ЯМР, EXAFS спектроскопий и циклической вольтамперометрии было исследовано комплексообразование комплексов **1** и **2** с перхлоратами Cu²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Pb²⁺. Во всех случаях наблюдалось образование стабильного гетеробиметаллического комплекса, причем катион металла координируется по макроциклическому фрагменту. Введение в состав комплексов **1,2** катиона второго металла во всех случаях вызывает значительное увеличение люминесценции без изменения длины волны максимума и формы спектра (Схема 1). Таким образом, координация различных катионов металлов с краун-эфирным фрагментом значительно влияет на граничные молекулярные орбитали комплекса, увеличивая квантовый выход фосфоресценции.

Схема 1



Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-00267).

[1] Kumar S., Singh S., Kumar A., Murthy K.S.R., Singh A. K. // *Coord. Chem. Rev.* 2022, **V. 452**, P. 214272.

[2] Conti L., Macedi E., Giorgi C., Valtancoli B., Fusi V. // *Coord. Chem. Rev.* 2022, **V. 469**, P. 214656.

[3] Nasriddinov A.F., Tokarev S.D., Platonov V.B., Botezatu A., Fedorova O.A., Rumyantseva M.N., Fedorov Y.V., *Molecules*, 2022, **V. 27**, 16, 5058.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) НА ОСНОВЕ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ N-[2-(ФЕНИЛИМИНОМЕТИЛ)ФЕНИЛ]-4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДОВ

*А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Ю.В. Кощенико¹, Б.В. Чальцев¹, А.А. Колодина¹,
В.А. Лазаренко³, Е.В. Брага⁴, И.А. Наухатский⁴, А.Н. Гусев⁴*

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета

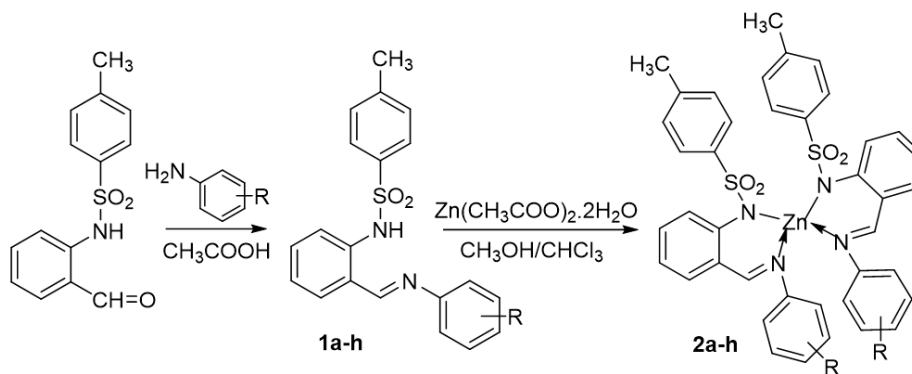
²Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

⁴Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского

e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

Синтезирован ряд фторзамещенных N-[2-(фенилиминометил)фенил]-4-метилбензолсульфамидов (**1a-h**) и комплексов цинка(II) (**2a-h**) на их основе (схема). Структура азометинов и комплексов определена методами элементного анализа, ИК, ¹H ЯМР, рентгеновской спектроскопии поглощения и РСА.



R = 2- F (**1a,2a**); R = 4- F (**1b,2b**); R = 2,4- F₂ (**1c,2c**); R = 2,5- F₂ (**1d,2d**);
R = 2,6- F₂ (**1e,2e**); R = 3,4- F₂ (**1f,2f**); R = 3,5- F₂ (**1g,2g**); R = 2,4,6- F₃ (**1h,2h**)

В твердом состоянии исходные лиганды демонстрируют оранжево-красную люминесценцию в виде широкой полосы с максимумами при 586-598 нм, соответственно, которые могут быть отнесены к π^* - π переходам. При возбуждении длиной волны излучения 380-400 нм комплексы Zn демонстрируют интенсивную люминесценцию в диапазоне от 475 до 510 нм. Квантовые выходы комплексов лежат в интервале 18.5-44.5%. Время жизни люминесценции в твердом состоянии $\tau = 5.8$ -9.1 нс. Были изготовлены электролюминесцентные ячейки строения: ITO/PEDOT:PSS /комплекс **2a-h**/TPBi/Ca|Al. Интенсивность люминесценции устройств достигала яркости от 1100 до 6300 кд/м² при 11-12 В и эффективности по току 11.1-19.7 кд/А. Оптимизация работы устройства для эмиттера **2g** (1.0 мас.%) с различными молекулами-хозяевами (mCP, NPB, TAPC и CBP), продемонстрировала, что в случае допирования получают худшие показатели по яркости люминесценции и эффективности по току по сравнению со всеми недопированными системами, исключая mCP, для которого яркость составила 8120 Кд/м² и эффективности по току 21.1 кд/А. Полученные значения яркости и эффективности устройств сопоставимы или превышают характеристики для комплексов цинка с другими азометиновыми лигандами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г. №FENW-2023-0011).

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ $R_2Sn(IV)L$, $R_2Ge(IV)L$, $Ph_3Sb(V)L$ С O,N,O'-ДОНОРНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

*Д.А. Бурмистрова, Н.П. Поморцева, К.С. Пашаева, А.А. Тишков,
В.А. Фокин, И.В. Смолянинов, Н.Т. Берберова*

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»
e-mail: d.burmistrova@astu.org

Синтезированы новые координационные соединения олова(IV) (**1-13**), германия(IV) (**14-20**), сурьмы(V) (**21-24**) с тридентатными O,N,O'-донорными основаниями Шиффа ($L^1H_2-L^4H_2$), содержащие заместители различной природы в имино-фенольном и металлоорганическом фрагментах (рис. 1) [1,2].

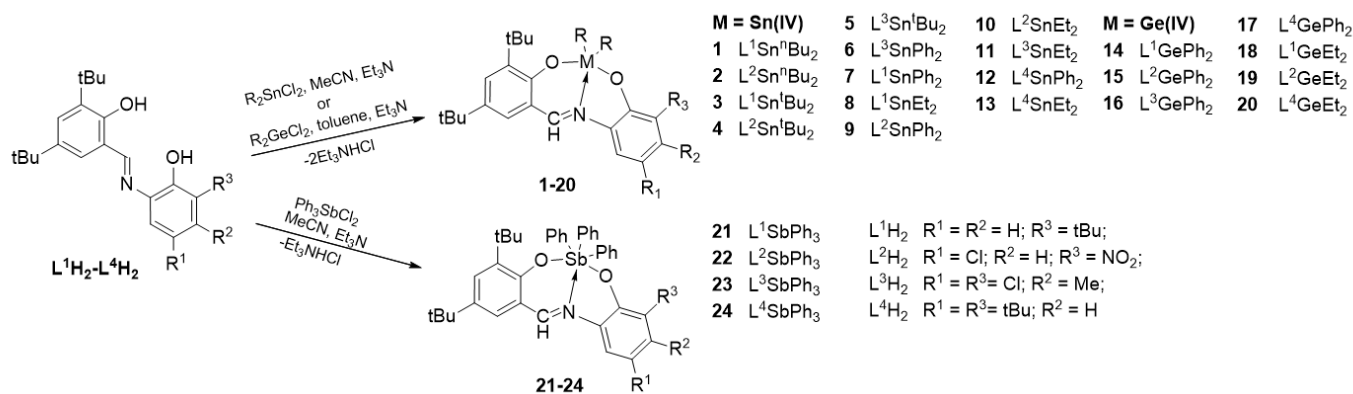


Рис. 1. Схема синтеза исследуемых комплексов **1-24**.

Изучена люминесцентная активность $R_2Sn(IV)L$, $R_2Ge(IV)L$, $Ph_3Sb(V)L$ в хлороформе при $\lambda_{ex} = 340$ нм. Для комплексов олова(IV) **1-13** эмиссионные полосы (λ_{em}) наблюдаются в диапазоне 560-638 нм. Относительный квантовый выход ($\varphi_{отн}$) принимает значения от 0.13 до 0.46. Для соединений германия(IV) **14-16, 18, 19** эмиссионные полосы на спектре флуоресценции смещены в длинноволновую область (593-654 нм) по сравнению с $R_2Sn(IV)L$. Величина $\varphi_{отн}$ варьируется в широком диапазоне значений (0.07-0.70), при этом максимальный квантовый выход определен для L^2GeEt_2 (**19**). В случае комплекса олова(IV) **10** с аналогичным лигандным окружением и этильным заместителем при атоме металла $\varphi_{отн}$ не превышает 0.18. Для L^4GePh_2 (**17**) и L^4GeEt_2 (**20**) с двумя *tert*-бутильными заместителями люминесцентная активность не зафиксирована. Следовательно, в случае $R_2Sn(IV)L$ и $R_2Ge(IV)L$ на величину $\varphi_{отн}$ оказывает влияние природа заместителей в основаниях Шиффа и углеводородных групп при атоме олова или германия. В ряду комплексов сурьмы(V) **21-24** полосы эмиссии наблюдаются в диапазоне 554-574 нм. Для соединения **21**, содержащего одну *tert*-бутильную группу в ароматическом кольце лиганда, фиксируется максимальное значение $\varphi_{отн}$ (1.22). Замена донорных *tert*-бутильных групп на атомы хлора или нитрогруппу способствует снижению величины квантового выхода в ряду соединений **24** (0.99), **23** (0.78), **22** (0.15).

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00118).

[1] И.В. Смолянинов и др. Координационная химия, 2023, **48(3)**, 138.

[2] D.A. Burmistrova et al. Journal of Organometallic Chemistry, 2024, **1005**, 122974.

СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КЕРАМИКИ СОСТАВА YAG/MAS С АКТИВАТОРАМИ

Д. Валиев, С. Степанов, В. Пайгин, Э. Двилис, О. Хасанов

Томский политехнический университет
e-mail: rubinf@tpu.ru

С каждым годом исследования люминесцентных материалов находят все новые сферы применения в областях физики высоких энергий, ядерной медицины, геофизики, в мониторинге биологических объектов и окружающей среды, созданию энергоэффективных источников света. [1]. Предъявляемые требования к таким материалам стимулируют исследования по разработке новых материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, поиску новых подходов по их получению.

Последние достижения в области техники и обработки материалов привели к появлению нового класса градиентных многослойных материалов, называемых функциональными градиентными материалами (ФГМ) [2]. ФГМ – это композиционные или однофазные материалы, функциональные свойства которых изменяются равномерно или резко по заранее заданному и разработанному профилю. ФГМ обладают совокупностью свойств, отличающихся от свойств исходного материала и обуславливающих различие свойств составляющих компонентов. Аспекты разработки технологий создания функционально-градиентных керамических материалов (ФГК) представлены в научной литературе лишь в нескольких публикациях. При этом наблюдается постепенный рост исследований в мире по данному направлению исходя из его перспектив практического использования. Использование ФГК в качестве люминесцентных излучателей в научной литературе практически отсутствует.

Настоящая работа посвящена получению и исследованию функционально-градиентных люминесцентных керамик на основе YAG, MgAl₂O₄, активированных ионами РЗИ (ионами Ce³⁺, Eu³⁺) с применением метода электроискрового плазменного спекания. Используя данный подход, мы сформировали необходимые оптико-люминесцентные свойства в комплексе с оптимальными физико-механическими свойствами для образцов с различной геометрией и размерами. Кроме того с фундаментальной точки зрения для разработки технологий получения ФГК оптимального состава, обеспечивающими высокую эффективность, стабильность и воспроизводимость характеристик люминесценции, необходимо понимание процессов передачи энергии центрам свечения, структуры центров свечения.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-73-10100).

[1] M. Nikl and A. Yoshikawa Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection // *Adv. Optical Mater.* 2015, **3**, 463–4812

[2] M. Naebe et al. Functionally graded materials: a review of fabrication and properties, *Appl. Mater. Today* (2016)

АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ И СОЛЬВАТАЦИИ КОФЕРМЕНТА NADH МЕТОДОМ ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Д.А. Волков, И.А. Горбунова, М.Э. Сасин, О.С. Васютинский

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: volkovda@mail.ioffe.ru

В работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований конформационных состояний NADH и процессов взаимодействия NADH с микроокружением. Исследования были основаны на анализе зависимости времени вращательной диффузии NADH от концентрации этанола и метанола в растворе, полученной экспериментально. Анализ был проведен с помощью расчетов структуры NADH в водных растворах этанола и метанола различной концентрации методом классических траекторий.

В результате расчетов структуры NADH было обнаружено, что распределение конформаций NADH можно разделить на три основные группы, отличающиеся расстоянием между центрами масс аденина и никотинамида R: сложенные ($R_n < 5.5 \text{ \AA}$), промежуточные ($5.5 \text{ \AA} < R_n < 12 \text{ \AA}$) и разложенные ($R_n > 12 \text{ \AA}$) конформации. Показано, что относительная концентрация этих конформаций существенно зависела от концентрации метанола и этанола в растворе. Относительное количество конформаций NADH было использовано для расчета времени вращательной диффузии (τ_r) NADH. Расчет проводился с помощью соотношения Эйнштейна-Стокса-Дебая в приближении, что коэффициент смачивания C и молекулярный объем V_m NADH не зависят от концентрации спирта в растворе. На Рис. 1 представлено отношение времени вращательной диффузии NADH τ_r к вязкости η в зависимости от концентрации спирта в растворе.

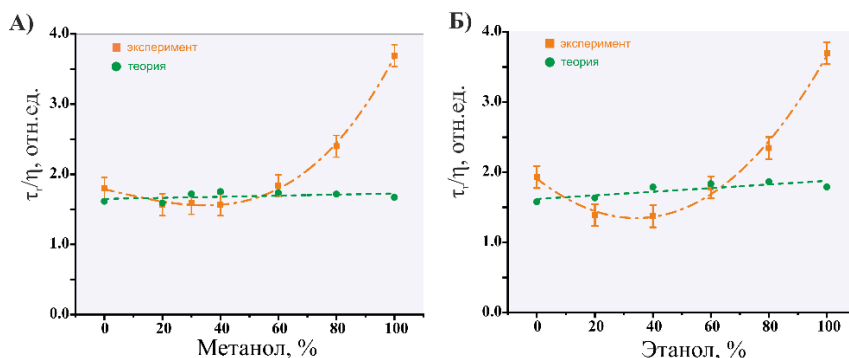


Рис. 1. Зависимость отношения τ_r/η от концентрации а) метанола и б) этанола в растворе.

В результате анализа зависимостей на Рис. 1 были определены зависимости коэффициента смачиваемости C и молекулярного объема V_m NADH от концентрации спирта в растворе и была показана важная роль сольватации NADH при высоких концентрациях спирта и формирования кластеров в растворе.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-22-00230).

МЕТОД ЭКСТРАПОЛЯЦИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДЛЯ РАСЧЕТА ИНТЕНСИВНОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МАТЕРИАЛОВ АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

М.М. Воронов, Д.А. Еуров, А.Б. Певцов, А.П. Скворцов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
e-mail: mikle.voronov@coherent.ioffe.ru

Как известно, расчет интенсивности излучательных переходов в редкоземельных ионах основывается на измерении кинетики фотолюминесценции (ФЛ), вычислении скоростей излучательной релаксации на основе теории Джада-Офельта [1] и последующем вычислении населенностей мэнифолдов участвующих в переходах. В настоящей работе получено *аналитическое* выражение для населенностей мэнифолдов, возбуждение которых обусловлено процессами поглощения с основного и возбужденного состояний (GSA и ESA, соответственно). В случае стационарной ФЛ система скоростных уравнений, содержащая дополнительное уравнение для полного числа электронов, может быть записана в матричном виде как $Gn = b$, где $b = (0, 0, \dots, 0, 1)^T$, $n = (n_{N-1}, n_{N-2}, \dots, n_0)^T$, а n_0, n_1, \dots - населенности мэнифолдов. Матрица G имеет размерность $(N \times N)$ и содержит скорости излучательных и безызлучательных переходов между всеми (N) задействованными мэнифолдами, а также скорости генерации с основного и тех возбужденных состояний с которых возможны апконверсионные переходы. Для решения данной системы уравнений использован метод Крамера. Анализ решения показывает, что населенность n_i i -мэнифолда в зависимости от интенсивности накачки I имеет вид дробно-рациональной функции, т.е. выражается в виде отношения двух полиноми-альных функций $P_m(I)$ и $Q_m(I)$: $n_i = P_m(I)/Q_m(I) = \sum_{k=l}^{k=m} a_k^{(i)} I^k / \sum_{k=0}^{k=m} b_k I^k$, где коэффициенты $a_k^{(i)}$ и b_k представляют собой некоторые комбинации произведений скоростей релаксации уровней. Максимальная степень m в полиномах $P_m(I)$ и $Q_m(I)$ равна полному числу участвующих GSA- и ESA-переходов, минимальная степень l в $P_m(I)$ равна минимальному числу фотонов, которое требуется для заселения i -уровня, а минимальная степень $Q_m(I)$ равна нулю. Данный подход, в принципе, позволяет рассчитать коэффициенты $a_k^{(i)}$ и b_k , однако, в типичных ионных системах (с несколькими мэнифолдами) приходится учитывать десятки и даже сотни слагаемых каждое из которых представляет собой произведение нескольких параметров таких как скорости генерации и релаксации. В результате, соответствующие расчеты оказываются очень чувствительными к выбору этих параметров и могут привести к значительным ошибкам. В качестве альтернативы предлагается использовать приведенное выше выражение для населенности n_i , сделав экстраполяцию на основе экспериментально полученных значений интенсивности ФЛ в зависимости от мощности накачки. Такая процедура экстраполяции и соответствующий формальный анализ зависимостей интенсивности ФЛ были проведены для случая лазерной накачки ионов Er^{3+} в халькогенидном стекле GaLaS(O) на длинах волн 488 нм и 808 нм [2]. В работе также обсуждается возможность оценки сдвига штарковских уровней на основе величины отношения интенсивностей люминесценции для двойного мэнифолда ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ с учетом точности характерной для теории Джада-Офельта.

[1] B.R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962); G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).

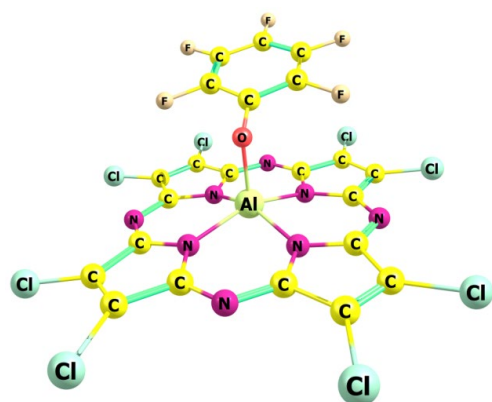
[2] M. M. Voronov, A. P. Skvortsov, A. B. Pevtsov et al., *J. of Lum.* **257**, 119642 (2023).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРАЗИНА АЛЮМИНИЯ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

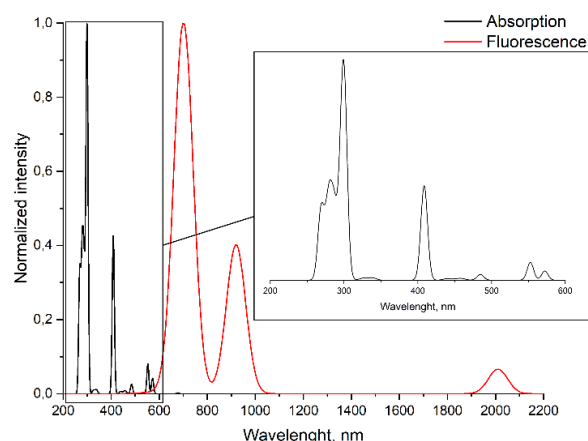
Д.А. Вялкин, Ю.А. Жабанов

Ивановский государственный химико-технологический университет
e-mail: vyalkinda@gmail.com

Макрогетероциклы, такие как порфирины, порфиразины и другие, нашли ряд применений в различных областях из-за интенсивного поглощения в видимой области [1]. Возможность регулирования спектрально – люминесцентных свойств порфиразинов путем варьирования структуры периферического и непериферического окружения металлопорфиразина, а также природы центрального катиона металла позволяет получать соединения с заданными оптическими свойствами. Исследование структуры пентафторфенокси – алюминий порфиразина ($\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)\text{Pz}$), пентафторфенокси – алюминий октафторопорфиразина ($\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)\text{PzF}_8$) и пентафторфенокси – алюминий октахлоропорфиразина ($\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)\text{PzCl}_8$) проводилось с помощью квантово – химических расчетов с использованием теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP и базисного набора def2-SVP в программе ORCA 5.0 [2]. Электронные спектры поглощения были смоделированы с помощью метода TDDFT (B3LYP/def2-SVP), рассмотрены переходы из основного в 50 возбужденных состояний. Спектры флуоресценции с вибронным разрешением (из состояния S_1) при 298K были рассчитаны с использованием метода интеграла по траекториям, реализованного в подпрограмме ESD.



а)



б)

Рисунок 1. а) Оптимизированная структура комплекса $\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)\text{PzCl}_8$; б) электронные спектры поглощения и флуоресценции $\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)\text{PzCl}_8$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 21-73-10126).

1. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices. *Macroheterocycles*. 2012. V. 5. P. 191–202.
2. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package. *The Journal of Chemical Physics*. 2020. V. 152. 224108.

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ СЕРЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ

*Э.Т. Гайфуллина, Р.М. Гатауллина, А.Г. Шмелев, З.Р. Зарафутдинова,
Т.А. Корнев, А.Б. Зиятдинова, Р.Р. Амиров*

Казанский федеральный университет
e-mail: annette_zb@mail.ru

Квантовые точки (КТ) занимают особое место среди люминесцентных материалов поскольку позволяют регулировать длину волны излучения изменением размеров наночастиц. В последнее время все большее внимание привлекает разработка КТ, которые не содержат токсичных ионов тяжелых металлов. В этом плане интерес представляют КТ серы, которые благодаря ярко выраженным антибактериальным и противогрибковым свойствам имеют перспективы применения в том числе и для медицинских целей.

В докладе приведен анализ особенностей синтеза КТ, полученных из элементарной серы и тиосульфата натрия в щелочной среде. Кроме того, впервые представлена методика получения КТ в кислой среде без нагревания реакционной смеси.

Известно, что наночастицы серы в воде характеризуются отрицательным дзета-потенциалом, поэтому в качестве стабилизаторов были опробованы положительно заряженные агрегаты мицеллообразующих ПАВ и полиэтиленimina (ПЭИ), способные эффективно взаимодействовать с отрицательно-заряженными наночастицами серы. До настоящего исследования возможности данных организованных сред в отношении стабилизации КТ серы изучены не были.

КТ серы получены в водных растворах четвертичных аммониевых солей (C_{10} - C_{16}), а также положительно-заряженного полиэлектролита ПЭИ, и охарактеризованы спектрами возбуждения и эмиссии (флуориметр Fluorolog-QM). Исследовано влияние длины алкильного радикала, природы головной ПАВ в отношении размеров и эффективности эмиссии КТ. Для оценки роли молекулярной массы полиэлектролита в синтезах КТ использовали ПЭИ с массами 1.8 и 60 кДа. Отдельное внимание уделено проверке скорости добавления и количества пероксида водорода в процессе синтеза КТ. Оказалось, что в определенных условиях оптимальное количество перекиси ведет к резкому увеличению эмиссии. Однако избыток пероксида водорода приводит к тушению фотолюминесценции, вероятно, вследствие окисления КТ серы.

Установлено, что со временем эмиссия КТ возрастает, что согласуется с литературными данными по КТ серы, стабилизированным полиэтиленгликолем.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ Ag(I) И Pt(II) С ЦИКЛИЧЕСКИМИ АРСИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

М. Галимова, А. Добрынин, Э. Мусина, А. Карасик

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
e-mail: milya1949@email.ru

Люминесцентные комплексы переходных металлов привлекают все возрастающее внимание вследствие их применения данных соединений в оптоэлектронике, биологии, медицине и технологии, при этом выбор лигандов во многом определяет физико-химические свойства комплексов, в том числе люминесценцию.

В данной работе представлен синтез люминесцентных комплексов Ag(I) и Pt(II) на основе циклических арсиновых лигандов (Рисунок 1). Полученные комплексы охарактеризованы набором физико-химических методов анализа, включая рентгеноструктурный анализ.

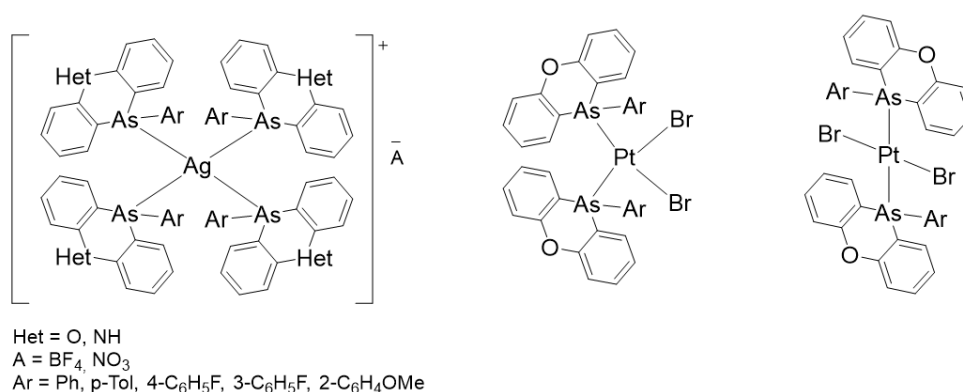


Рис. 1. Комплексы серебра(I) и платины(II) с циклическими As-лигандами

Изучены фотофизические свойства полученных комплексов. Так, в спектрах эмиссии комплексов Ag(I), зарегистрированных при температуре 77 К, наблюдается одна широкая полоса эмиссии с максимумом эмиссии при ~ 520 нм (Рисунок 2а). В отличие от дибромидных *цис*-комплексов Pt(II), *транс*-изомеры обладают интенсивной оранжево-красной люминесценцией при УФ-облучении при комнатной температуре в твердом состоянии в области 632 нм.

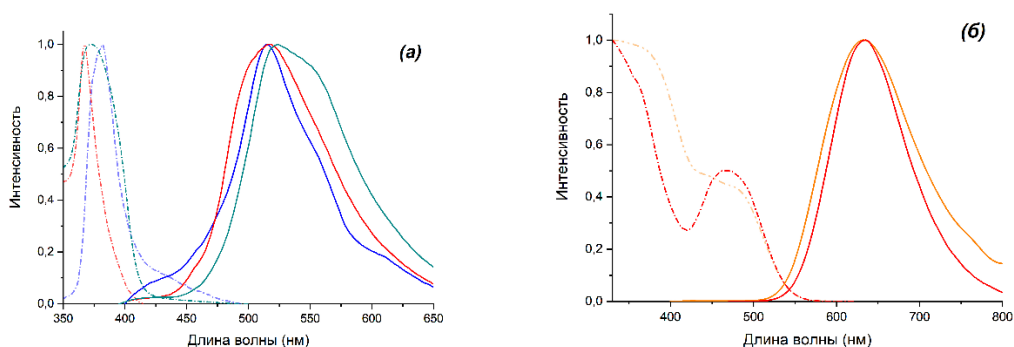


Рис. 2. Спектры возбуждения и эмиссии комплексов серебра(I) и платины(II)

Работа выполнена при поддержке РФФ и Кабинета Министров Республики Татарстан (проект № 23-23-10072).

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ РАСТВОРОВ ПОЛИСАХАРИДОВ

Е. Гасилова, А. Ситникова, В. Новикова, Д. Пошина, Ю. Скорик

Институт высокомолекулярных соединений РАН
e-mail: Katja.Gasilova@gmail.com

Фотолюминесцентные углеродные точки (CD) - наночастицы размером меньше 10 нм малотоксичны, химически инертны и водорастворимы, поэтому в биомедицинских приложениях они предпочтительнее полупроводниковых квантовых точек и органических красителей [1]. Использование природных полисахаридов в качестве сырья для получения CD оправдано их дешевизной и экологичностью синтеза CD. В настоящей работе гидротермальным методом получены CD из водных растворов полисахаридов: катионного олигохитозана OCS, содержащего NH и NH₂ группы, сульфатированного анионного полисахарида фукоидана FUC, их полиэлектролитных комплексов и сульфозтилхитозана (SECS) со степенью замещения 44%. Методами рассеяния света были охарактеризованы водные растворы FUC, OCS и комплексов FUC/OCS [2]. В инфракрасных спектрах всех CD присутствовали пики, отвечающие C=C и C=O связям. На образование карбоксильных групп указывало кислый pH=3.0-3.5 и отрицательный электрофоретический поверхностный зета-потенциал CD. Незначительное влияние N и S атомов полисахаридов на положение PL максимумов соответствовало современным представлениям. PL спектры CD из разных полисахаридов были качественно похожи: максимальная Стоксовая PL возбуждалась на малоинтенсивном хвосте поглощения, однако гораздо большая анти-Стоксовая PL возбуждалась в ближней ИК-области.

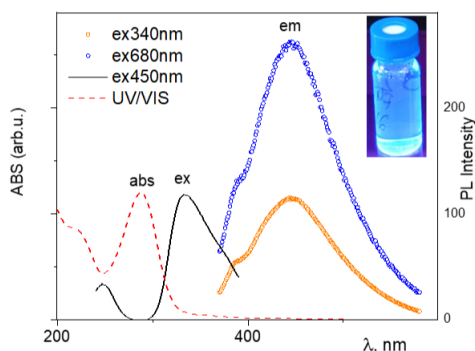


Рис. 1. Спектры эмиссии (точки), возбуждения PL (линия) и поглощения (штриховая линия) CD из раствора FUC (0,5 г/л, после 6 часов при 180 °С)

Работа выполнена при поддержке РФФИ и СПбНФ (проект № 23-23-10005).

[1] Cui L. et al. Carbon dots: Synthesis, properties and applications // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11. – №. 12. – P. 3419.

[2] Gasilova E. R. et al. Polyelectrolyte Complexes between hyperbranched and linear polysaccharides: fucoïdan/chitosan // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2023. – P. 1.

ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ КАЛЬЦИЙ-МАГНИЙ ФОСФАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

М. Гольдберг, П. Крохичева, Д. Хайрутдинова, А. Фомин, С. Баринов, В. Комлев

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

e-mail: margo.goldberg@yandex.ru

Костные цементы на основе фосфата магния и кальция (КМФЦ) являются перспективными материалами для костной пластики, кифопластики и вертебропластики, характеризующимися высокими механическими и биологическими свойствами, а также способностью формировать инжектируемые формы на их основе [1]. КМФЦ способны заполнять дефекты сложной формы и обеспечивать плотное прилегание материала имплантата к костному ложу, остеointegrацию; характеризуются малой инвазивностью вмешательств с возможностью введения в инжектируемой форме непосредственно в зону дефекта под контролем ультразвукового исследования или рентгена без обширных оперативных вмешательств.

КМФЦ получают путем взаимодействия порошкообразного оксида магния или фосфата магния с кислым раствором фосфата, что происходит с растворением оксида магния и последующим образованием раствора катиона с водой. Растворенный катион оксида или фосфата магния вступает в реакцию с анионом фосфата с образованием аморфного геля. Этот гель кристаллизуется вокруг непрореагировавших частиц магния оксид или фосфат, образующий схему ядро-оболочка с образованием прочного материала. Основными недостатками КМФЦ на основе MgO являются экзотермическая реакция, возникающая во время схватывания и твердения цемента, которая может привести к некрозу тканей.

Авторами работы разработан синтез цементных порошков для КМФЦ, который осуществляется путем образования кальциево-магниевых фосфатной фазы и высокоактивной фазой MgO при осаждении в средах с избытком катионов Mg^{2+} . Синтез в одной емкости является простым способом преодоления препятствий, связанных с изготовлением механических смесей цементных порошков и обращением с ними, включая различные размеры частиц, трудное приготовление однородных порошковых смесей, расслоение при транспортировке или хранении.

Для повышения уровня контрастности при мониторинге неинвазивными методами диагностики в создаваемые КМФЦ предложено введение редкоземельных элементов. Показано, что в зависимости от типа допирующего катиона происходит люминесценция в видимом спектре и увеличивается контрастность передачи изображения при исследовании методом компьютерной микротомографии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 23-63-10056).

[1] Grobardt, A. Ewald, L.M. Grover, J.E. Barralet, U. Gbureck, Passive and active in vitro resorption of calcium and magnesium phosphate cements by osteoclastic cells, Tissue Eng. 16 (12) (2010) 3687–3695.

РЕАКЦИЯ БУХВАЛЬДА-ХАРТВИГА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ МОСТИКОВЫХ БЕНЗОТИАДИАЗОЛО-АМИНОТРИАЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

П.С. Грибанов, А.Н. Филиппова, С.Н. Осипов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук
e-mail: gribanovps@mail.ru

Полигетероароматические производные 2,1,3-бензотиадиазола (Bz), содержащие в своей структуре π -сопряженные донорно-акцепторные звенья (D-A), благодаря своим уникальным электрохимическим и фотохимическим свойствам, привлекают пристальное внимание исследователей, работающих в области органической электроники и люминесцентных материалов [1]. В последнее время весьма интересной, но еще малоизученной областью модификации Bz-содержащих молекул стало введение в их структуру ядра 1,2,3-триазола, выступающего в качестве конъюгативного мостика между двумя π -системами [2]. Настоящая работа посвящена разработке эффективного подхода к синтезу новых ранее неизученных 5-амино-1,2,3-триазоло-2,1,3-тиадиазолсодержащих гетероциклических триад D-A-D типа, недоступных другими методами. Данная стратегия основана на модификации разработанных нами ранее методов [3, 4] и заключается в комбинации диполярного азид-нитрильного циклоприсоединения соответствующих Bz-производных с последующим моно- или диарилацией по Бухвальду-Хартвигу (рис. 1), что открывает принципиально новые возможности для регулирования электронной природы и фотофизических характеристик бензотиадиазолсодержащих соединений.

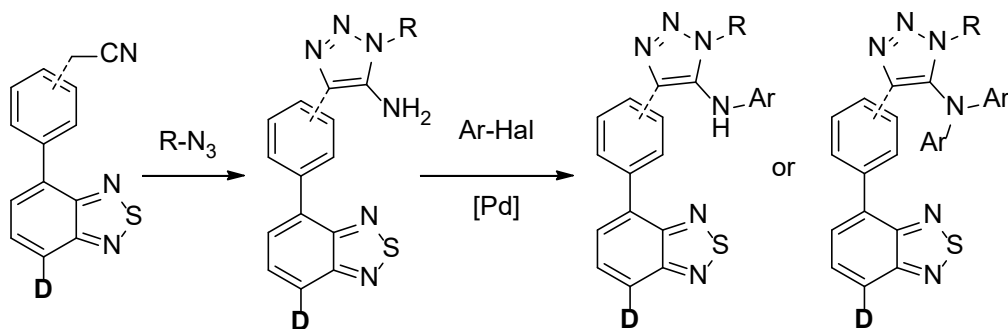


Рис. 1. Синтез новых мостиковых бензотиадиазоло-аминотриазолов и их производных

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-73-01029).

- [1] Sukhikh T.S., Ogienko D.S., Bashirov D.A., Konchenko S.N., *Russ. Chem. Bull.*, 2019, **68**, 651.
 [2] Li C., Tang J., Xie J., *Tetrahedron*, 2009, **65**, 7935.
 [3] Griбанov P.S., Atoian E.M., Philippova A.N., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Osipov S.N., *Eur. J. Org. Chem.*, 2021, **2021**, 1378.
 [4] Griбанov P.S., Philippova A.N., Topchiy M.A., Minaeva L.I., Asachenko A.F., Osipov S.N., *Molecules*, 2022, **27**, 1999.

НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ СЛОЖНЫХ ИОДИДОВ В СИСТЕМАХ CsI-CuI-AgI И CH₃NH₃I-CsI-CuI

А.А. Грушко^{1,2}, Ш.Т. Умедов², Е.А. Колесников², А.В. Григорьева^{1,2}

¹Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова

² Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова

e-mail: anastasia.grigorieva@gmail.com

Низкоразмерные галогениды меди (I) ($CsCu_2X_3$ и $Cs_3Cu_2X_5$, X= галогенид анион) привлекают большой интерес благодаря своим фотолюминесцентным свойствам и превосходной стабильности на воздухе и в настоящее время активно изучаются в качестве материалов для фотодетекторов, светодиодов, искусственных синапсов, детекторов рентгеновского и γ -излучений. Фотолюминесценция в галогенидах меди (I), связана с излучательной рекомбинацией самолокализованных экситонов, которые возникают в низкоразмерных структурах с сильной электрон-фононной связью. На сегодняшний день мало изучены условия формирования этих фаз и практически не изучены процессы легирования Cu^+ или Cs^+ другими изовалентными катионами, которые позволяют варьировать оптоэлектронные свойства в широком диапазоне видимого электромагнитного излучения, также мало изучены условия формирования наночастиц этих фаз. В связи с этим, целью данной работы являлся поиск условий формирования твердых растворов в трехкомпонентной системе CsI-CuI-AgI и $CH_3NH_3I-CsI-CuI$ (где в $CsCu_2I_3$ медь и цезий замещались такими катионами как серебро и метиламмоний соответственно), в форме поликристаллических порошков и нанокристаллов растворным и твердофазным синтетическим подходами, а также исследование фотолюминесценции и фотоабсорбционных свойств полученных веществ.

В ходе работы были получены поликристаллические порошки состава $(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}Cu_2I_3$ и $Cs(Cu_{1-x}Ag_x)_2I_3$ (где $x=0-1$) методами механохимии и твердофазного спекания в диапазоне температур 300 - 700°C. В тройной системе CsI – CuI – AgI установлены два квазибинарных разреза: $CsCu_2I_3-CsAg_2I_3$ и $CuI-CsAg_2I_3$. Показано, что в серии твердых растворов $Cs(Cu_{1-x}Ag_x)_2I_3$ ($x = 0 - 0.4$) наблюдается «красный сдвиг» максимума фотолюминесценции от 2.1 эВ до 1.4 эВ и для $Cs(Cu_{1-x}Ag_x)_2I_3$ ($x = 0.6; 1$) от 2.4 эВ до 1.4 эВ. В тройной системе CsI – CH_3NH_3I – CuI найдены два бинарных разреза: $CsCu_2I_3-CH_3NH_3Cu_2I_3$ и $Cs_3Cu_2I_5-(CH_3NH_3)_3Cu_2I_5$. Показано, что для твердых растворов $CsCu_2I_3 - (CH_3NH_3)_{0.3}Cs_{0.7}Cu_2I_3$ фотолюминесцентные и фотоабсорбционные свойства не сильно изменяются.

Методами горячей инъекции и антирастворителя были получены нитевидные кристаллы (диаметром >100нм) выше рассмотренных фаз при различных условиях синтеза. Согласно полученным данным, метод горячей инъекции оптимален для получения нанокристаллов $CsCu_2I_3$, метод антирастворителя для $CsAg_2I_3$, а для синтеза наночастиц замещенных составов необходимо искать другие подходы, поскольку в рамках рассмотренных методов и условий, наночастицы $Cs(Cu_{1-x}Ag_x)_2I_3$ не образовались.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 24-23-00339).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЛАНТАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БИСПИДИНОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ БЕСКОНТАКТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

А.И. Далингер^{1,2}, *В.Ю. Кожевникова*¹, *Л.О. Целых*¹, *А.В. Орлова*^{1,3},
С.З. Вацадзе^{1,2}, *В.В. Уточникова*^{1,3}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах
e-mail: dal1995@mail.ru

Катализ – одна из ключевых и бурно развивающихся областей современной химии. Многие каталитические реакции широко используются в химической промышленности. Такие реакции, как правило, требуют оптимизации и повышения эффективности, что невозможно без глубокого понимания процессов, происходящих внутри реакционной среды. Бесконтактное измерение температуры с использованием люминесцентной термометрии может стать отличным подспорьем для контроля эффективности протекания реакции и изучения кинетических особенностей процесса.

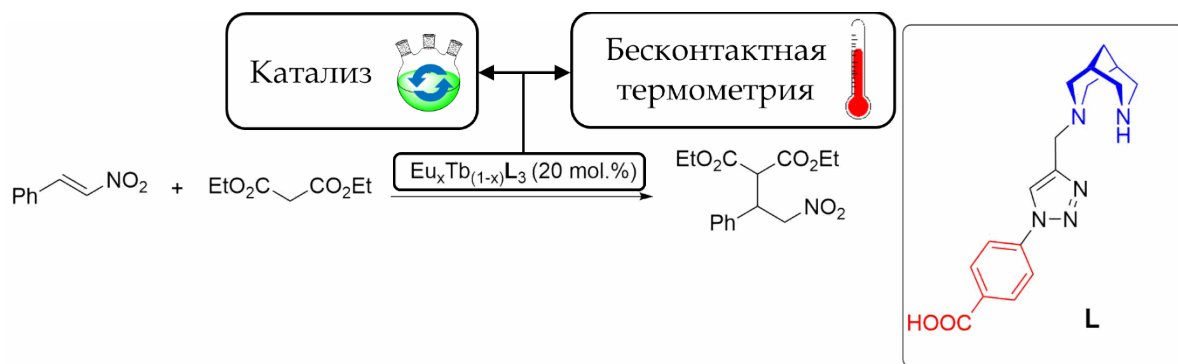


Рис. 1. Гетерометаллические комплексы Eu и Tb с биспидиновым лигандом в качестве катализаторов реакции нитро-Михаэля с функцией бесконтактной термометрии.

В настоящей работе впервые были получены multifunctional материалы на основе люминесцентных гетерометаллических карбоксилатных комплексов тербия и европия с биспидиновым (3,7-дизабисцикло[3.3.1]нонановым) лигандом (L) состава Eu_xTb_(1-x)L₃, обладающих одновременно функцией бесконтактного измерения температуры и каталитической активностью (рис. 1). Для полученных комплексов были детально изучены фотофизические свойства, в том числе температурно-зависимая люминесценция, и показана возможность их использования в качестве катализаторов реакции нитро-Михаэля.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-00108).

НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ БОРАТОВ $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$, ДОПИРОВАННЫХ И СОДОПИРОВАННЫХ АТОМАМИ REE^{3+}

С.В. Демина^{1,2}, *А.П. Шаблинский*², *Р.С. Бубнова*², *А.В. Поволоцкий*³, *Я.П. Бирюков*²,
*И.Е. Колесников*³, *М.С. Авдонцева*¹, *С.К. Филатов*¹

¹ Институт наук о Земле СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

³ Институт химии СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9

*demina.sofiya@bk.ru

В настоящей работе приводятся результаты исследования новых люминофоров на основе кристаллической матрицы $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [1], активированной ионами Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} и содопированной совместно ионами $\text{Eu}^{3+} + \text{Sm}^{3+}$ и $\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Tm}^{3+}$ с целью повышения эффективности люминесценции и изучения процессов переноса энергии.

Новые твердые растворы $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ [2], $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05\text{—}0.5$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0.35, 0.4$), $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{V}_2\text{O}_7$ ($y = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$), $\text{BaBi}_{2-x-y-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Tm}_z\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05\text{—}0.15, 0.4$; $y, z = 0.15$) получены кристаллизацией из стеклокерамики. Впервые уточнены кристаллические структуры боратов $\text{BaBi}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.7}\text{Tb}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.6}\text{Tb}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_7$. Атомы REE^{3+} преимущественно заселяют позицию М1. Изучено термическое расширение бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$. Оно максимально вдоль оси c , перпендикулярно предпочтительной ориентировке треугольников VO_3 (ab).

Оптимальная концентрация ионов Eu^{3+} в люминофорах $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, составляет $x = 0.4$, после чего происходит концентрационное тушение люминесценции. При повышении содержания Eu^{3+} происходит изменение цветности по координатам CIE из светло-красной области спектра в красную. Оптимальная концентрация ионов Sm^{3+} и Tb^{3+} в люминофорах $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ и $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$, составляет $x = 0.05$ и $x = 0.3$ соответственно. Изучены процессы переноса энергии для содопированных боратов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-13-00317) и с использованием оборудования ресурсных центров “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Оптические и лазерные методы исследования вещества” Научного парка СПбГУ.

[1] Р.С. Бубнова, А.П. Шаблинский, С.Н. Волков, и др. Кристаллические структуры и термическое расширение твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$, *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. №. 4. С. 469–482.

[2] А.П. Shablinskii, A.V. Povolotskiy, I. E. Kolesnikov, et al. Novel red-emitting color-tunable phosphors $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0\text{—}0.40$): study of the crystal structure and luminescence, *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. V. 307, 122837.

АЛКИНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Au(I) с D-π-A ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Драчева Е.Д., Падерина А.В., Лугинин М.Е., Снетков Д.А., Грачева Е.В.

Санкт-Петербургский государственный университет
st097976@student.spbu.ru

На основе D-π-A алкинильных лигандов были синтезированы две серии комплексов Au(I): гетеролептические фосфин-алкинильные и гомолептические бис-алкинильные соединения. В качестве донорной группы алкинильного лиганда выступает тройная связь C≡C, акцепторными свойствами обладает оксид фосфина. При координации алкинильных лигандов к металлу возникает система с внутримолекулярным переносом заряда.

Было обнаружено, что люминесцентные свойства всех полученных комплексов являются чувствительными к природе алкинильного лиганда, то есть к длине линкера между донором и акцептором. При этом фотофизические свойства комплексов не изменяются при варьировании фосфинового лиганда в гетеролептических соединениях.

Гомолептические комплексы проявляют более яркие фотофизические свойства в отличие от гетеролептических. При этом комплексы из обеих серий проявляют более яркие фотофизические свойства в твердой фазе, по сравнению с раствором, что, вероятно, связано с упаковкой в твердой фазе и проявлением ауофильных взаимодействий.

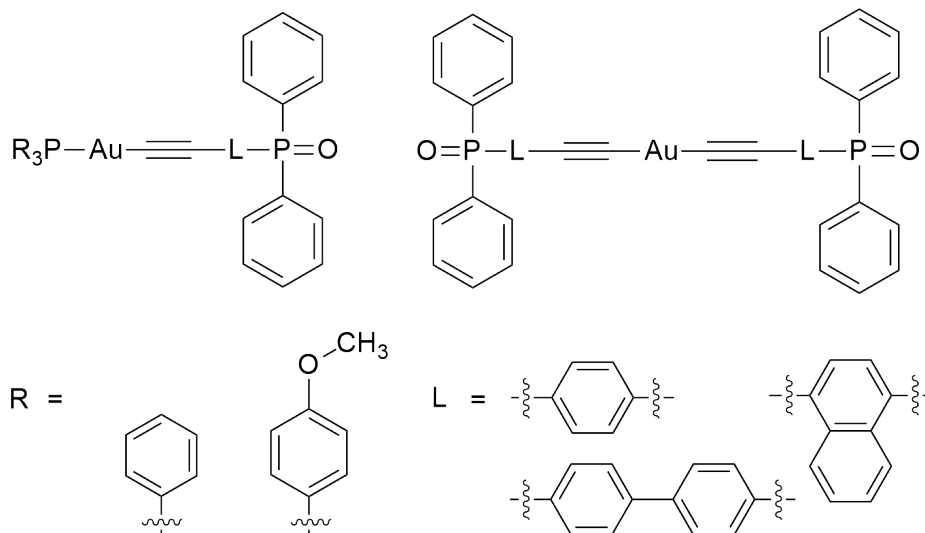


Рисунок 1. Схематическое изображение структуры комплексов

Выражаю благодарность Ресурсным центрам Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования вещества».

[1] *Inorg. Chem.* 2023, **62**, 5123–5133; [2] *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2022, **7**, 1249-1262.

КОМПЛЕКСЫ Pt(II) С NNC ПИНЦЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ, СПОСОБНЫЕ К АГРЕГАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ЭМИССИИ (AIE). ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Е.В. Дурова, Ю.Р. Шакирова

Санкт-Петербургский государственный университет
e-mail: st068755@student.spbu.ru

В последние годы наблюдается растущий интерес к синтезу, исследованию фотофизических свойств и применению фосфоресцирующих комплексов Pt(II). Их использование в биоимиджинге, фотокатализе и при создании фосфоресцирующих органических светодиодов предполагает повышенные концентрации излучателей, что делает целесообразной разработку комплексов, склонных к агрегационно-индуцированной эмиссии (AIE)¹.

Комплексы Pt(II) с пинцерными лигандами типа NNC и алкинильными монодентатными лигандами уже доказали свою эффективность в качестве излучателей². Их планарная архитектура объясняет способность комплексов образовывать агрегаты в основном или возбужденном состояниях.

В рамках данной работы были синтезированы фосфоресцирующие комплексы Pt(II) с NNC-лигандами, содержащими различные заместители в циклометаллированном и 2,6-диметил(фенил)изоцианидом фрагментах. Было показано, что полученные комплексы склонны к проявлению AIE, (Рис. 1).

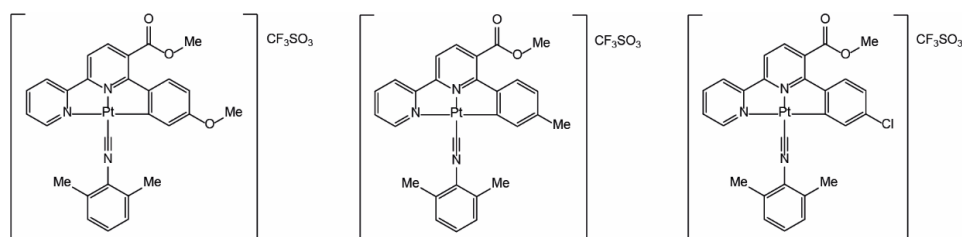


Рис. 1 Комплексы Pt(II) с лигандами типа NNC

На основе комплексов были созданы блок-сополимерные мицеллы по усовершенствованной методике. Мицеллы с метками [Pt(NNC)-Me] и [Pt(NNC)-Cl] были исследованы на цитотоксичность, после чего – опробованы в качестве агентов для визуализации в *in vitro* экспериментах на линии клеток CHO-K1. Также была обнаружена способность мицелл с метками [Pt(NNC)-Cl] обратимо изменять цвет в зависимости от температуры в присутствии небольших количеств ацетонитрила.

Конечные соединения были полностью охарактеризованы с помощью ESI-MS, ЯМР-спектроскопии 1D (¹H) и 2D (¹H-¹H-COSY), а структура комплекса [Pt(NNC)-Me] дополнительно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Люминесцентные свойства всех комплексов были изучены в растворе ацетонитрила и водно-органических растворах.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-73-20055-П).

[1] A. Haque, et al. *Chem Soc Rev*, 2019, **48**, 5547–5563.

[2] M. Li, et al. *Organometallics*, 2020, **39**, 1667–1671.

СИНТЕЗ И АП-КОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЭРБИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТА ИТТРИЯ

*Д.А. Еуров, Д.А. Кириленко, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов,
А.Н. Резницкий, А.Н. Смирнов, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
e-mail: eurov@gvg.ioffe.ru

Ап-конверсионное излучение редкоземельных ионов (РЗИ) широко используется в люминесцентной термометрии для бесконтактного измерения температуры [1]. Тем не менее, поиск новых материалов, содержащих РЗИ, для создания температурных датчиков с высоким пространственным и температурным разрешением, повышенной стабильностью и возможностью неинвазивного использования продолжается и остается движущей силой для дальнейших исследований. В данной работе развит метод синтеза наночастиц силикатов иттрия, активированных ионами Er^{3+} , демонстрирующих яркую ап-конверсионную фотолюминесценцию (ФЛ). В качестве матрицы использованы субмикронные сферические частицы SiO_2 с 3-нм порами [2]. Методом капиллярной пропитки в поры частиц введены оксиды иттрия и эрбия (0.5 ат.%) с последующим отжигом при $T=1050^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода в течение 3 часов, в процессе которого РЗ оксиды реагировали с SiO_2 . Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции показано, что в результате отжига формируются сферические монокристаллические частицы (со средним размером ≈ 210 нм) силиката иттрия, легированные эрбием (рис. 1а). Возбуждение ФЛ осуществлялось лазерным диодом на длине волны 808 нм. Исследовано ап-конверсионное излучение в зеленой области спектра, наиболее часто используемой в термометрических измерениях. В диапазоне 510-580 нм наблюдались интенсивные узкие линии лоренцевой формы (рис. 1б), обусловленные излучательными переходами из двух термически связанных уровней энергии Er^{3+} [$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (520-540 нм) и $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (545-560 нм)]. Экспериментально показано, что в интервале 210-520К равновесные заселенности уровней $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ подчиняются распределению Больцмана. Этот факт дает основание использовать отношение интенсивности термически связанных линий ФЛ, охваченных стрелками на рис. 1б, для измерения температуры.

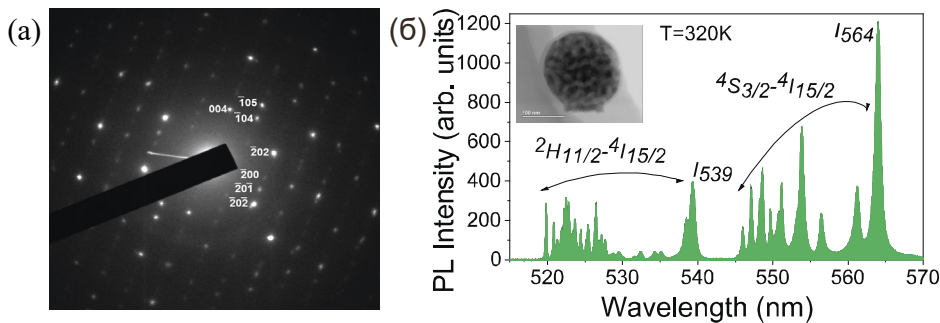


Рис.1. а) Микродифракция монокристаллической частицы силиката иттрия;
б) Спектр ап-конверсионной ФЛ. Вставка: ПЭМ изображение частицы.

Оценка абсолютной тепловой чувствительности $S_a = (I_{539}/I_{564}) * (\Delta E/kT^2)$ образцов дает при 320К значение 0.005, близкое к рекордным [1]. Работа выполнена с использованием средств госбюджета по теме госзадания FFUG-2024-0017.

[1] C. Wang, Y. Jin, R. Zhang, Q. Yao, Y. Hu, *J. Alloy. Compd.* **894**, 162494 (2022).

[2] E.Yu. Trofimova et al. *Nanotechnology*. **24**, 155601 (2013).

КОНЬЮГАТЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗИЛГУАНИНА И ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ МЕЧЕНИЯ ДНК ТИМУСА ТЕЛЁНКА

А.С. Ефимова^{1,2}, М.А. Устимова², О.А. Федорова²

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

e-mail: annkramskaya@gmail.com

Молекула O₆-бензилгуанина обладает высоким сродством к естественному белку алкилгуанинтрансферазе. Известно его применение в составе лекарственных противоопухолевых препаратов, а также в качестве субстрата для SNAP-мечения (один из методов флуоресцентной визуализации) [1,2].

В данной работе разработан метод синтеза конъюгатов бензилгуанина и стироловых красителей с помощью Cu-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения. Флуорофоры содержали пиридиниевый катион в качестве акцептора, фрагменты карбазола и дифениламина в качестве доноров.

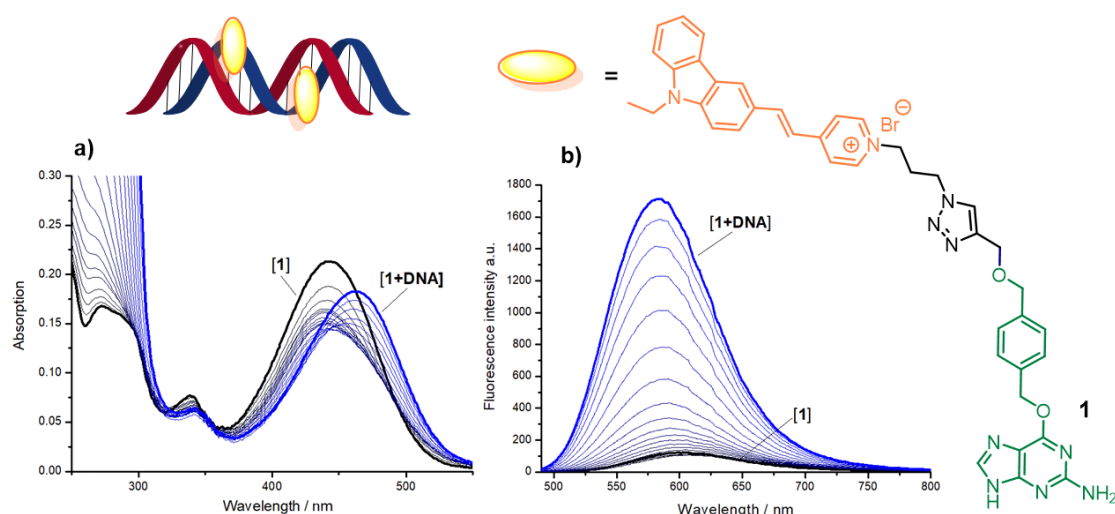


Рис. 1. Спектрофотометрическое (а) и флуориметрическое (б) титрование конъюгата **1** раствором дц-ДНК

Изучены оптические свойства конъюгатов в свободном виде и в комплексе с двухцепочечной ДНК тимуса телёнка. Определение механизма связывания конъюгатов с дц-ДНК осуществляли с помощью спектроскопии кругового дихроизма и измерения температуры плавления комплексов.

Проведены эксперименты по изучению цитотоксичности полученных конъюгатов в клетках.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-20158).

[1] Keppler A. et al. A general method for the covalent labeling of fusion proteins with small molecules in vivo. *Nat Biotechnol.* 2003, **21**, 1, 86–89.

[2] Dolan M.E, Pegg A.E. O₆-benzylguanine and its role in chemotherapy. *Clin Cancer Res.* 1997, **3**, 6, 837-847.

ТОМОГРАФИЯ И ТЕРМОМЕТРИЯ В ЖИВЫХ ТКАНЯХ НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ ВИНОГРАДНОЙ УЛИТКИ С ПОМОЩЬЮ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

Д.К. Жарков¹, А.В. Леонтьев^{1,2}, А.Г. Шмелев^{1,2}, Л.А. Нуртдинова^{1,2,3}, Е.О. Митюшкин^{1,2}, В.В. Андрианов^{2,3}, Л.Н. Муранова^{2,3}, Х.Л. Гайнутдинов^{2,3}, Р.Р. Заиров^{3,4}, С.В. Федоренко⁴, А.Р. Мустафина⁴, В.Г. Никифоров^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет

⁴Институт Органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН
e-mail: dzharkov@list.ru

В работе проведена визуализация живых нейронов виноградной улитки с помощью комплексов $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$, инкапсулированных в оболочку SiO_2 размером ~ 10 нм, методами конфокальной люминесцентной микроскопии. Препарат нервной системы представляет собой подглоточный комплекс ганглиев, состоящий из плевральных париетальных, pedalных висцеральных ганглий. Биопрепарат помещен в физраствор состава $\text{NaCl} - 80$ мМ, $\text{KCl} - 4$ мМ, $\text{CaCl}_2 - 7$ мМ, $\text{MgCl}_2 - 5$ мМ, $\text{NaHCO}_3 - 5$ мМ; кислотность $\text{pH} = 7.6 - 7.8$.

Комплексы $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ проявляют интенсивную люминесценцию в области 550-700 нм при возбуждении диодным лазером на длине волны 450 нм. Для градуировки температурной чувствительности спектральных свойств комплексы были помещены в физиологический раствор, температура которого менялась в пределах 20-50 градусов Цельсия. Для устранения влияния внешних условий эксперимента был использован ратиометрический метод, в котором исследовалась зависимость от температуры не интегральной интенсивности, а отношения интенсивности одной спектральной области спектра люминесценции к другой при определенной температуре.

Для трехмерной томографии поверхности биопрепарат был покрыт раствором комплексов и залит физиологическим раствором. Затем с помощью конфокального микроскопа были записаны 17 люминесцентных картин в разных фокальных плоскостях. Сканирование в плоскости проводилось с помощью гальвосканера, перемещение по глубине обеспечивалось пьезопозиционером с объективом. В результате была получена трехмерная картина поверхности живой нервной системы виноградной улитки. Одновременно с этим имеется возможность измерения температуры в любой точке. Она оказалась равной 22.5 ± 2 градуса Цельсия, что соответствует комнатной температуре.

Синтез люминесцентных комплексов был осуществлён, благодаря поддержке гранта РНФ № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012>; работы по конфокальной микроскопии проводились в рамках выполнения темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

МЕТОДИКА СИНТЕЗА АП-КОНВЕРСИОННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ОДНОФАЗНЫХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{KGd}_2\text{F}_7:\text{Yb:Er}$

А.С. Захарова^{1,2,3}, *С.В. Кузнецов*², *Д.В. Поминова*², *П.П. Фёдоров*²,
*В.В. Воронов*², *В.К. Иванов*^{1,3}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

*Anyazakharova2606@mail.ru

Эффективные ап-конверсионные люминофоры на основе фторидов применяются для защитной маркировки, увеличения КПД работы солнечных панелей и нанотермометрии *in vivo*. Твердые растворы в системе KF-GdF_3 являются малоизученными ввиду трудовоспроизводимых методик синтеза. Интерес к ним обусловлен тем фактом, что матрицы на основе системы KF-GdF_3 обладают более короткими фоновыми спектрами, чем используемые материалы на основе NaF-GdF_3 , что приводит к увеличению эффективности люминесценции. В настоящее время для получения данных материалов используют различные способы синтеза, которые требуют применения специального оборудования, больших временных затрат и использования различных органических растворителей. Наиболее простым, экологичным и технологичным методом синтеза неорганических фторидов является метод соосаждения из водных растворов. В связи с этим целью данной работы являлась разработка методики синтеза однофазных твёрдых растворов ап-конверсионных люминофоров $\text{KGd}_2\text{F}_7:\text{Yb:Er}$ методом соосаждения из водных растворов и их физико-химическая характеристика.

Было установлено, что для синтеза однофазных образцов необходимо покапельное добавление водного раствора фторида калия в водный раствор нитратов РЗЭ при использовании 25% избытка фторида калия с последующей промывкой от субпродуктов реакции 95% раствором изопропилового спирта. Отмытый осадок после отделения от раствора необходимо подвергать термообработке при 45°C и 525°C. Рентгенограммы синтезированных однофазных образцов были проиндцированы в кубической сингонии (*Fm-3m*). Растровая электронная микроскопия выявила агломераты со средним размером около 350 нм, которые при возбуждении на длине волны 974 нм и плотности мощности накачки 1 Вт/см² демонстрировали интенсивную ап-конверсионную люминесценцию эрбия в красной и зелёной областях спектра.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №22-13-00167).

ВИДИМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ТЕРБИЯ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ИТТЕРБИЯ

П.Г. Зверев, А.В. Нехороших, В.А. Конюшкин, Ю.В. Кочуков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
e-mail: zverev@lst.gpi.ru

В настоящее время существует большой интерес к созданию активных твердотельных лазерных сред, генерирующим излучение в видимом спектральном диапазоне. Полупроводниковые среды, генерирующие в синей и ближней ультрафиолетовой спектральных областях, дают непрерывное излучение, ограниченной мощности. Элементы из кристаллов, активированных ионами Tb^{3+} , могут давать мощное лазерное излучение на длинах волн из видимой области спектра [1]. Проблемой тербиевых элементов является низкое сечение поглощения излучения накачки на верхние $4f$ уровни. В докладе исследуется возбуждение ионов Tb^{3+} в кристаллах $CaF_2:TbF_3:YbF_3$ с помощью кооперативных процессов переноса возбуждения от двух ионов Yb^{3+} к одному иону Tb^{3+} при накачке излучением диодных лазеров с длиной волны 0,9 - 1 мкм.

На рисунке 1 показан спектр свечения кристалла $CaF_2:TbF_3:YbF_3$ при возбуждении лазером с длиной волны 955 нм. Спектр выявил широкую полосу люминесценции ионов Yb^{3+} в области 880-1100 нм и ряд узких линий иона Tb^{3+} на длинах волн 485, 540, 585, 620 и 640-680 нм. Эти полосы излучения соответствуют переходам иона Tb^{3+} с метастабильного уровня 5D_4 на нижележащие уровни 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 , 7F_3 и $^7F_{2,1,0}$, соответственно. Пиковая интенсивность полосы излучения ионов Yb^{3+} линейно зависела от мощности диодного лазера. В то время как пиковая интенсивность линий излучения ионов Tb^{3+} квадратично зависела от мощности диода из-за кооперативного процесса передачи энергии возбуждения. Полученные результаты показали, что кристалл $CaF_2:TbF_3:YbF_3$ может найти применение в качестве активного элемента лазеров видимого диапазона, накачиваемых широко распространенными лазерными диодами на основе арсенида галлия.

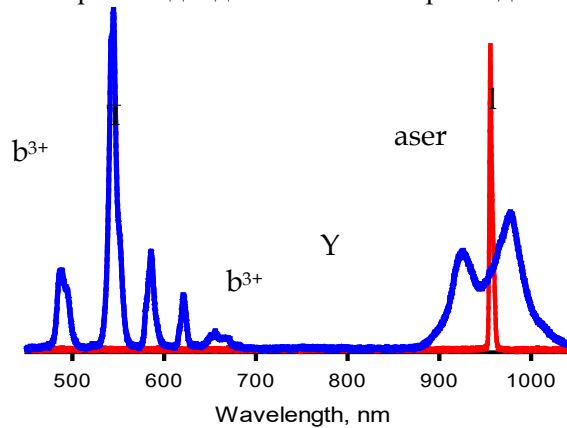


Рис. 1. Спектр свечения кристалла $CaF_2:TbF_3:YbF_3$ при возбуждении излучением с длиной волны 955 нм.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-29-00627).

[1] Metz P.W., Marzahl D.T. et al. *Laser & Photonics Reviews*, **10**, pp. 335-344 (2016).

PHOTOCONVERTIBLE POLYMER CAPSULES FOR CELL LABELING AND TRACKING

Zh. Kozyreva¹, P. Demina¹, D. Terentyeva¹, G. Sukhorukov^{1,3}, and O. Sindeeva¹

¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia;

² Saratov State University, Saratov, Russia;

³ Queen Mary University of London, London, UK.

e-mail: zhanna.kozyreva@skoltech.ru

Tracing the pathways of individual cells among the whole cell population is of high importance for understanding the behavior, migration, and fate of single cells. Optical labelling, which is usually used for this task, is a challenge and it mostly works with genetically modified cells induced to generate photoconvertible proteins [1]. Photoconvertible micron-sized capsules are capable of easy internalization and long retention inside the cells, which makes them a prospective alternative to genetic modifications. It is especially important in case of personalized stem cell therapy, since genetic modifications might raise the question of cell safety [2]. In this study, the possibility of widening the range of envisaged fluorescent dyes to serve as convertible labels was explored by using rhodamine B, rhodamine 6G, pyronin B, thiazine red, fluorescein, acridine yellow, and acridine orange. To increase the yield of capsule production, polyvinyl alcohol gel was used as a capsule medium during thermal treatment. Processing capsules in gel requires no filtration as does capsule treatment in water [3], and hence contributes to higher production numbers. Using confocal laser scanning microscopy, the capsules made with these dyes were extensively characterized for their photostability, fluorescence brightness, and photoconversion ability. Capsules entrapping rhodamine B and rhodamine 6G satisfied all the requirements for intracellular use for individual cell tracking. Cell studies were performed on mouse mesenchymal stem cells (mMSC), which demonstrated a high uptake of capsules and low cytotoxicity. The mMSC were tracked while they migrated to a glioma cell line.

This study was supported by the Russian Scientific Foundation (RSF grant 22-15-00292).

[1] Rebekka Wachter. Photoconvertible fluorescent proteins and the role of dynamics in protein evolution. *International Journal of Molecular Sciences*, **18**(8):1792, August 2017.

[2] Duc M. Hoang, Phuong T. Pham, Trung Q. Bach, Anh T. L. Ngo, Quyen T. Nguyen, Trang T. K. Phan, Giang H. Nguyen, Phuong T. T. Le, Van T. Hoang, Nicholas R. Forsyth, Michael Heke, and Liem Thanh Nguyen. Stem cell-based therapy for human diseases. *Signal Transduction and Targeted Therapy*, **7**(1), August 2022.

[3] Polina A. Demina, Olga A. Sindeeva, Anna M. Abramova, Ekaterina S. Prikhozhenko, Roman A. Verkhovskii, Ekaterina V. Lengert, Andrei V. Sapelkin, Irina Yu. Goryacheva, and Gleb B. Sukhorukov. Fluorescent convertible capsule coding systems for individual cell labeling and tracking. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**(17):19701–19709, April 2021.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА

И. Ильашенко¹, Н. Мартемьянов¹, А. Иценко¹, И. Вайнштейн^{1,2}

¹ НОЦ НАНОТЕХ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург

² Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург

e-mail: i.n.ilyashenko@urfu.ru

В настоящее время графитоподобный нитрид углерода ($g-C_3N_4$) широко изучается как перспективный материал, сочетающий органическую природу и полупроводниковые свойства, отсутствие токсичности и простоту синтеза. Известны применения $g-C_3N_4$ в процессах разложения воды и органических загрязнителей под воздействием солнечного света, а также при разработке новых устройств опто- и наноэлектроники. В этой связи получение нитрида углерода в виде тонких пленок, которое позволит, в частности, детально исследовать механизмы формирования их оптических и люминесцентных свойств, является актуальной задачей в области создания новых функциональных материалов.

В данной работе тонкие пленки графитоподобного нитрида углерода осаждались на пластинки кварцевого стекла методом термоконденсации. В результате на подложке формировались однородные пленки нитрида углерода. Поверхность пленок исследовалась с помощью конфокального микроскопа Axio CSM 700, Carl Zeiss, их средняя толщина составляла 200 нм. Структура пленок анализировалась методом рентгеновской дифракции, используя дифрактометр XRD-7000, Shimadzu.

Спектры оптического поглощения (ОП) пленок были измерены в диапазоне 190–900 нм с помощью спектрофотометра UV-2450, Shimadzu. Для порошка $g-C_3N_4$ были измерены спектры диффузного отражения, преобразованные методом Кубелки-Мунка для сравнения с данными ОП тонких пленок. Изучение спектров фотолюминесценции (ФЛ) образцов $g-C_3N_4$ в виде порошка и пленок было проведено при комнатной температуре с использованием спектрометра LS55, Perkin Elmer. Регистрация свечения и возбуждения ФЛ выполнялась в диапазоне 360–800 нм и 200–475 нм, соответственно.

Показано, что синтезированные пленки $g-C_3N_4$ эффективно поглощают оптическое излучение с длиной волны ниже 350 нм. Кроме того, слабое ОП наблюдается в области 350–400 нм. Максимумы исследуемой ФЛ лежат в спектральном диапазоне 400–600 нм. В сравнении с порошком указанные спектральные особенности характеризуются коротковолновым смещением максимумов и более узкими полосами свечения. Эффективное возбуждение процессов ФЛ наблюдается при длинах волн в диапазоне 210–350 нм. На основе сравнительного анализа с независимыми литературными данными для графитоподобного нитрида углерода в различных морфологических формах обсуждаются возможные механизмы оптического поглощения и излучательных процессов в исследуемых тонких пленках термически полимеризованного нитрида углерода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Программы развития УрФУ в соответствии с программой "Приоритет-2030".

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛОЦЕНТРА НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ RE(I) И RE(I)–IR(III)

К. Кисель, Ю. Шакирова

Санкт-Петербургский государственный университет
e-mail: k.kisel@spbu.ru

Благодаря процессам переноса энергии между хромофорными центрами биядерные комплексы переходных металлов на основе сопряженных органических систем потенциально применимы в таких сферах, как аккумуляция световой энергии, создание светоизлучающих материалов, сенсоров, фотокатализаторов, и т. д.

В рамках данного исследования было синтезировано и охарактеризовано семейство Re(I) гомо- и гетерометаллических комплексов, полученных с использованием несимметричных политопных лигандов с сопряженными фенантролиновым и пиридиновым/хинолиновым координирующими фрагментами. Наличие указанных дииминных хелатирующих функций, а также разработанный синтетический подход позволили получить ряд моноядерных (Re и Ir) и биядерных (Re-Re и Re-Ir) комплексов с различным способом координации металлических фрагментов $\{Re(CO)_3Cl\}$ и $\{Ir(NC)_2\}$.

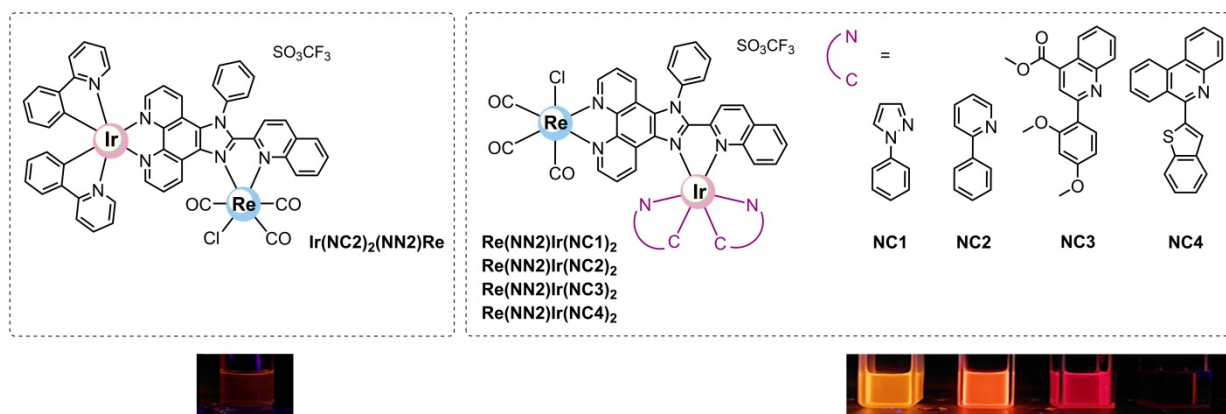


Схема 1. Схематическое изображение биядерных комплексов Re(I)-Ir(III) и соответствующая их растворам люминесценция при 20°C.

Полученные комплексы люминесцируют в широком спектральном диапазоне с максимумами полос испускания от 588 нм (оранжевая область) до 736 нм (темно-красная и ближняя ИК область). Моноядерные комплексы со свободной имидазол-хинолиновой/пиридиновой функцией и комплексы, полученные посредством введения иридиевого металлоцентра вида $\{Ir(NC)_2\}$ в структуру указанных фрагментов обладают высокими квантовыми выходами люминесценции (до 56% в дегазированном растворе). При этом координация имидазол-хинолинового/пиридинового фрагмента к ренийевым металлоцентрам вида $\{Re(CO)_3Cl\}$ приводит к снижению эффективности фосфоресценции на несколько порядков ($\ll 0,1\%$) за счет снижения константы скорости излучательных переходов при сохранении константы скорости безызлучательных переходов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-73-20055-П.

ВНЕДРЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ – УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК, ПЕРОВСКИТОВ, МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ ИЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ.

*Д.А. Корнеев¹, Н.В. Меньшутина¹, К.И. Рунина¹, И.Х. Аветисов¹,
Т.С. Власова¹, Ю.А. Тимкина², Д.А. Татаринов², И.В. Тайдаков³*

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева

² Университет ИТМО

³ФИАН им. Лебедева

e-mail: kdamuctr@gmail.com

В современном мире люминесцентные материалы находят применение в самых разнообразных сферах науки и отраслях промышленности. Так, люминесцентные металлоорганические комплексы металлов и углеродные точки применяются в создании OLED и QLED дисплеев нового поколения, тогда как перовскиты удобны для биовизуализации и получения солнечных панелей на их основе. В рамках данной работы были получены люминесцентные композиты из неорганических аэрогелей, содержащих различные люминесцентные материалы – перовскиты, углеродные точки и металлокомплексы европия (III).

Первоначально золь-гель методом приготавливались пористые матрицы из диоксида кремния, которые отмываются от остатков катализаторов и воды путём замены растворителя. Последней заменой растворителя в гель адсорбируются люминофорные материалы, после чего композит высушивается в среде сверхкритического флюида.

По результатам азотной порометрии установлено, что матрицы обладают развитой поверхностью, а в их объёме преобладают мезопоры. Спектрофлуориметрия образцов показывает интенсивные пики излучения в областях, характерных для чистых люминофорных материалов. При этом РФА анализ показывает лишь аморфное гало пористой матрицы и не способен установить кристаллическое состояние люминофоров в образце. Термическая стабильность полученных матриц, установленная методом ДСК, выше, чем таковая в литературных источниках – плавление начинается при 259 °С.

Таким образом, были получены люминесцентные композиты, пригодные для получения на их основе OLED дисплеев и средств биовизуализации.

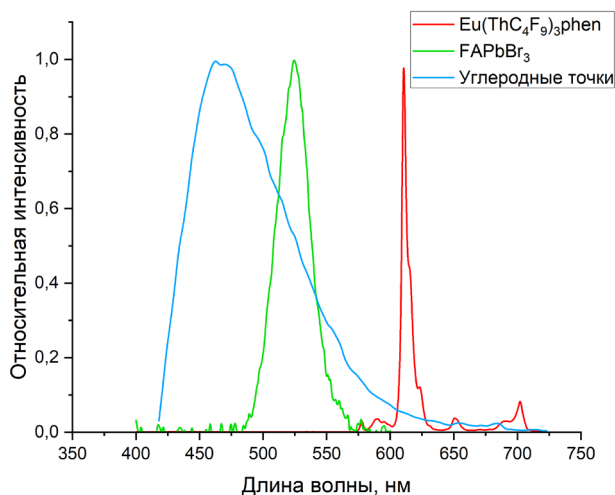


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции композитных материалов

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С 2-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗИЛИДЕН-N-(ПИРЕНИЛ)-ГИДРАЗОНОМ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ ДЛЯ БИОВИЗУАЛИЗАЦИИ И OLED

Е. Корнеева¹, А. Кирьянова¹, Д. Кошелев^{1,2}

¹Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: catherina.korneeva@student.msu.ru

Координационные соединения (КС) лантанидов сочетают высокие коэффициенты молярной экстинкции органических лигандов и особенности люминесценции лантанидов, к примеру, узкие полосы спектров люминесценции и большие времена жизни. КС лантанидов с основаниями Шиффа ранее показали высокие квантовые выходы ИК люминесценции иттербия (до 1,4 %), уникальную стабильность в растворе даже ДМСО и были протестированы в качестве эмиссионных слоёв OLED и люминесцентных термометров. Для улучшения характеристик получаемых OLED или термометров необходимо увеличить подвижность носителей зарядов и создать возможность радиометрического измерения на основе соотношения интегральных интенсивностей люминесцентных полос лиганд-лантанид. В настоящей работе для решения данной задачи были впервые получены и исследованы комплексы РЗЭ (Gd, Yb, Lu) с 2-тозиламинобензилиден-N-(пирен)-гидразоном в качестве лиганда (L), поскольку ожидается, что пирен-заместитель обладает собственной люминесценцией и подвижностью носителей зарядов благодаря сопряженной ароматической системе.

Синтез осуществляли по гидроксидной методике [1]. Состав полученных КС был охарактеризован совокупностью методов (термический анализ, РФА, МАЛДИ, ИК- и КР-спектроскопия). Было установлено, что термическая стабильность полученных КС выше, чем у молекулярного лиганда — КС начинает разрушаться при температуре выше 300 °С, тогда как лиганд при температуре около 275 °С. Измерение люминесцентных характеристик показало, что теоретический квантовый выход Yb(L)(HL) не превышает 6,5% (в растворе ДМСО) и в порошке составляет 4,2%, а время жизни достигает 10,1 мкс в порошке, 1,7 мкс и 15,6 мкс в растворах ТГФ и ДМСО, соответственно. Значение эффективности сенсibilизации составило 4% для порошка КС Yb и 24% для раствора Yb(L)(HL) в ТГФ. Энергия триплетного состояния лиганда в КС Yb составляет 19685 см⁻¹. Это позволило протестировать полученное КС Yb(L)(HL) в OLED и в температурных сенсорах, в которых значение чувствительности достигло 1% в интервале температур 50-150 °С. Тестирование OLED в гетероструктуре ITO/PEDOT/p-TPD/Yb(L)(HL)/TPV/LiF/Al показало удельную мощность порядка 2 мВт/см² при 13 В, 10 мВт/см² при 17 В. При этом были продемонстрированы различные соотношения полос люминесценции лиганда и иттербия, что свидетельствует о влиянии температуры на люминесцентные свойства.

[1] Koshelev D.S. et al. NIR-emitting ytterbium complexes with a large Stokes shift for detection of sulfide // J. Lumin. Elsevier B.V. (263), 2023. P. 120054.

ЗЕЛЁНАЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ INGAN/GAN НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МПЭ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

К. Котляр^{1,2}, Т. Шугабаев¹, А. Баранов¹, В. Гридчин^{1,2}, Г. Цырлин^{1,2}

¹ Алфёровский университет

² Санкт-Петербургский государственный университет

e-mail: konstantin21kt@gmail.com

Традиционно светодиодные кристаллы представляют собой набор слоёв полупроводниковых материалов. По причине сложности синтеза слоёв материалов соответствующих зелёной области излучения (например, нитрида индия-галлия) существует проблема “green gap” – создания высокоэффективных зелёных лазеров и светодиодов [1]. Отдельным направлением применения таких излучателей является «оптические линии связи». Зелёный свет попадает в окно прозрачности для передачи данных в водной среде без оптоволокна (490-500 нм для чистой воды) и следовательно зелёные излучатели перспективны как элемент систем навигации и для систем мониторинга состояния океана, морей, рек, дна. В нашей работе, для создания зелёных излучателей мы переходим к использованию трёхмерных наноструктур [2] - нитевидных нанокристаллов InGaN/GaN синтезируемых на дешёвых кремниевых подложках методом молекулярно-пучковой эпитаксии. За счёт 1-D геометрии синтезируемых структур возможен бездефектный синтез вставок InGaN, с высоким составом по In, в GaN нитевидных нанокристаллах. Сформированный экспериментальный образец излучателя на основе массива таких ННК: p-GaN/InGaN/n-GaN синтезированных на кремнии – демонстрирует электролюминесценцию на длине волны 510 нм, что показано впервые. Предварительные измерения показали стабильность излучения в диапазоне температур 4 – 300 К, сдвиг длины волны составляет 3 нм. Проводится обсуждение проблем технологии формирования контактов к таким структурам и полученных оптоэлектронных характеристик образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ (проект № 95446496) и гранта УМНИК-ФОТОНИКА (проект № 14ГУЭС18/90767).

[1] Matthias Auf der Maur, Unraveling the "Green Gap" problem: The role of random alloy fluctuations in InGaN/GaN light emitting diodes, *Physical Review Letters*, Vol. **116**, No. 2, 2015

[2] Fanlu Zhang et al., High-speed multiwavelength InGaAs/InP quantum well nanowire array micro-LEDs for next generation optical communications, *Opto-Electronic Science*, Vol. **2**, No. 5, 2023

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НОВОГО КОМПЛЕКСА BODIPY С ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМ ПРЕПАРАТОМ ПЛАТИНЫ

А. Крестова, А. Кернер, Е. Борисовская, Е. Молчанов, К. Ксенофонтова

Ивановский государственный химико-технологический университет
rector@isuct.ru

Препараты платины, являющиеся действенными химиотерапевтическими агентами, имеют ряд побочных эффектов на организм. В связи с этим важно исследовать процессы распределения и метаболизма препаратов платины *in vivo*. Для этих целей отлично подходят люминесцентные красители на основе борфторидных комплексов дипиррометена (BODIPY), которые обладают рядом практически ценных свойств, выгодно выделяющих их на фоне других органических флуорофоров. Таким образом, получение и исследование свойств комплексов BODIPY с противоопухолевыми препаратами платины имеет большое значение для диагностики и лечения онкологических заболеваний.

На первом этапе работы был проведен синтез комплекса 1,3,5,7-тетраметил-8-(2-пиридинил)-4,4-дифтор-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацена с цисплатином (*cis*-Pt-2P-BDP) (рисунок 1) с последующей идентификацией методами методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

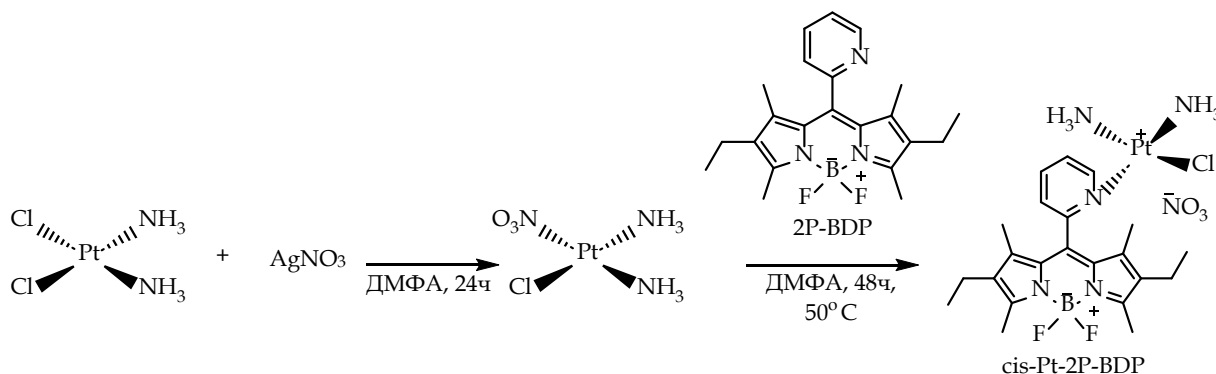


Рис. 1. Схема синтеза объекта исследования

На втором этапе работы были получены спектры поглощения, спектры флуоресценции и спектры люминесценции синглетного кислорода, а также определены молярные коэффициенты поглощения, квантовые выходы флуоресценции, времена жизни возбужденного состояния и квантовые выходы генерации синглетного кислорода *cis*-Pt-2P-BDP в различных органических растворителях и моделирующих внеклеточные жидкости организма растворах.

Таким образом, синтезированный комплекс BODIPY с цисплатином является перспективным соединением для целей тераностики онкологических заболеваний в силу уникальности его фотофизических свойств, цитотоксичности и водорастворимости.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00337, <https://rscf.ru/project/22-73-00337/> с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОРОШКИ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА СТРОНЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО БАРИЕМ, ЕВРОПИЕМ И ПРАЗЕОДИМОМ

С. Кузнецов, Ю. Ермакова, А. Александров

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва
e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Фториды кальция, стронция и бария обладают высокой изоморфной емкостью по отношению к редкоземельным элементам, достигающей до 50 мол.%, что приводит к возможности использования данных порошков в качестве просветляющих покрытий, люминесцентных сенсоров, ИК- и рентгеновизуализаторов. В ряду CaF_2 - SrF_2 - BaF_2 фторид бария обладает наименьшей энергией фононов матрицы, что благоприятно для достижения высоких величин светового выхода, однако синтез порошков твердых растворов флюоритовой структуры $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ методами растворной химии невозможен по причине образования в продуктах реакции BaF_2 и $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$. Альтернативным подходом является синтез твердых растворов $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{R}_y\text{F}_{2+y}$, так как происходит уменьшение энергии фононов матрицы за счет замены стронция на более тяжелый катион бария.

Целью работы было исследование синтеза нанопорошков твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$, $\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.15}\text{F}_{2.15}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ с переменным содержанием бария, определение областей существования однофазных твердых растворов и выявление составов, демонстрирующих наибольшую интенсивность рентгенолюминесценции.

Методом соосаждения из водных растворов были синтезированы твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ при $x = 0-1$. Определены границы существования однофазных твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ в концентрационных диапазонах от $x = 0-0.60$ и $x = 0.95-1.00$. В концентрационном диапазоне $x = 0.7-0.9$ выявлена двухфазная область. При легировании европием диапазон существования однофазных твердых растворов $\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.15}\text{F}_{2.15}$ расширяется вплоть до 70 мол.%. Анализ спектров рентгенолюминесценции позволил выявить концентрационную зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от содержания бария, которая имеет вид зависимости с максимумом для состава $\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.50}\text{Eu}_{0.15}\text{F}_{2.15}$. Интенсивность рентгенолюминесценции данного состава в несколько раз выше, чем у составов без бария или с низким содержанием бария.

Синтез твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ приводил к образованию однофазных твердых растворов флюоритовой структуры, для которых были зарегистрированы спектры рентгено- и фотолюминесценции.

Синтезированные наночастицы по размеру и интенсивности люминесценции пригодны для формирования рентгеновизуализационных композитов типа алмаз-наночастицы.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-13-00401).

СТОКСОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ YSAG:Yb:Er

С. Кузнецов^{1,2}, В.А. Тарала¹, Ф.Ф. Малявин¹, Е.А. Бражко¹

¹Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Твердые растворы на основе иттрий-скандий-алюминиевых гранатов, легированные катионами иттербия и эрбия (YSAG:Yb:Er) являются перспективными материалами для создания твердотельных лазеров с диодной накачкой. Как правило, катионы скандия в матрице граната создают дефекты замещения, что приводит к разупорядочению кристаллического поля, к уширению полос поглощения и люминесценции катионов редкоземельных элементов. В связи с этим, целью исследования была идентификация влияния катионов скандия в додекаэдрической (Sc(c)) и октаэдрической (Sc(a)) позициях кристаллической решётки YSAG:Yb:Er на смещение штарковских полос люминесценции катионов иттербия и эрбия.

Для репрезентативного изучения влияния катионов скандия на люминесцентные свойства YSAG:Yb:Er были исследованы образцы оптически прозрачной керамики: CA4 – $\{Y_{2.34}Yb_{0.45}Er_{0.09}Sc_{0.12}\}[Al_{1.92}Sc_{0.08}]Al_3O_{12}$ – с малой концентрацией $[Sc(c)]=[Sc(a)]=4$ ат.%; CA20 – $\{Y_{1.86}Yb_{0.45}Er_{0.09}Sc_{0.60}\}[Al_{1.6}Sc_{0.4}]Al_3O_{12}$ – $[Sc(c)]=[Sc(a)]=20$ ат.%; A50 – $\{Y_{2.26}Yb_{0.45}Er_{0.09}Sc_{0.20}\}[Al_{1.0}Sc_{1.0}]Al_3O_{12}$ – $[Sc(a)]=50$ ат.%, а $[Sc(c)]=6,67$ ат.%; C50 – $\{Y_{0.96}Yb_{0.45}Er_{0.09}Sc_{1.50}\}[Al_{1.8}Sc_{0.2}]Al_3O_{12}$ – $[Sc(c)]=50$ ат.% и $[Sc(a)]=10$ ат.%. Концентрации катионов Yb^{3+} (15 ат.%) и Er^{3+} (3 ат.%) во всех образцах были одинаковыми. Образцы керамики были изготовлены методом неактивного вакуумного спекания компактов из нанокристаллических монофазных порошков заданного состава. Анализ спектров люминесценции образцов (рис. 1) показал, что внедрение катионов скандия в додекаэдрическую позицию кристаллической решетки граната приводит к сужению спектров люминесценции катионов Yb^{3+} . В тоже время было обнаружено, что спектры люминесценции катионов Er^{3+} уширяются с одновременным смещением штарковских полос в красную область спектра. В случае внедрения катионов скандия в октаэдрическую позицию зарегистрированы обратные эффекты. При сопоставимых концентрациях катионов Sc(c) и Sc(a) эффекты смещения штарковских полос люминесценции взаимно компенсируются.

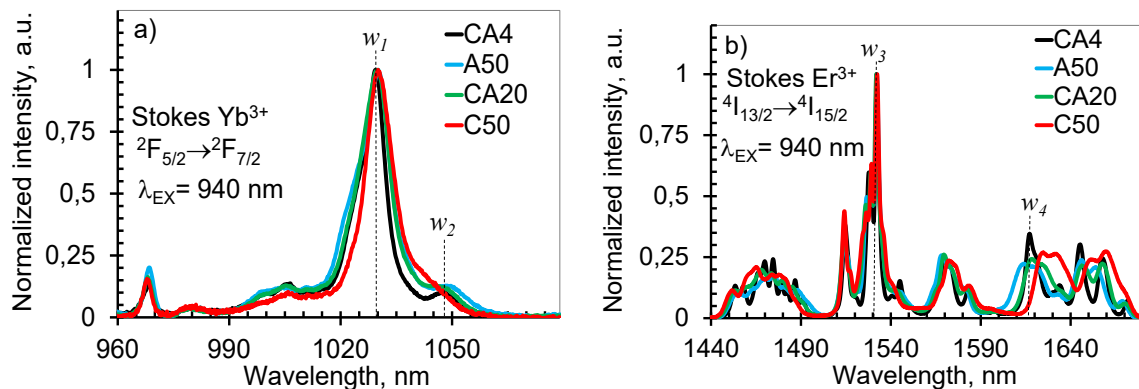


Рис. 1. Спектры люминесценции образцов YSAG:Yb:Er

На основании проведенных исследований сделано заключение, что катионы Sc(c) и Sc(a) оказывают неэквивалентное влияние на кристаллическое поле твердого раствора YSAG:Yb:Er.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-23-00088).

ДИНАМИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ КВАНТОВЫМ ВЫХОДОМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ С ПОМОЩЬЮ МАТЕРИАЛА С ФАЗОВОЙ ПАМЯТЬЮ

О. Кущенко¹, Д. Гец¹, М. Рыбин^{1,2}, Д. Явсин², С. Макаров^{1,3}, И. Шишкин¹, А. Синельник¹

¹Университет ИТМО

²Институт Иоффе

³Харбинский инженерный университет

e-mail: olga.kushchenko@metalab.ifmo.ru

В последние годы галогенидные перовскиты активно изучаются ввиду их перспективности в фотонике, оптоэлектронике и фотовольтаике [1]. Такими данный класс материалов делают их уникальный набор свойств, таких как простота и дешевизна изготовления, высокий квантовый выход, возможность управления длиной волны люминесценции во всем видимом диапазоне [2]. Одним из основных параметров, характеризующих фотолюминесценцию (ФЛ) перовскитов, является внешний квантовый выход фотолюминесценции (известный как PLQY). Данный параметр определяет эффективность ФЛ и определяется как отношение количества испущенных фотонов к поглощенным. Возможность управления квантовым выходом можно было бы рассматривать как дополнительную степень свободы для оптоэлектронных устройств. На данный момент управление PLQY галогенидных перовскитов было достигнуто с помощью инженерии дефектов, пассивации или управления морфологией [3]. Однако, все эти методы направлены на увеличение квантового выхода на этапе синтеза и не позволяют добиться динамического управления параметрами ФЛ.

Для решения данной задачи в этой работе мы объединили галогенидные перовскиты с материалом с фазовой памятью, известным как GST225. Данный материал является сплавом германия, сурьмы и теллура и обладает двумя стабильными фазами (аморфной и кристаллической), которые имеют различные оптические свойства. Благодаря этому фазы GST225 по-разному влияют на ФЛ галогенидного перовскита.

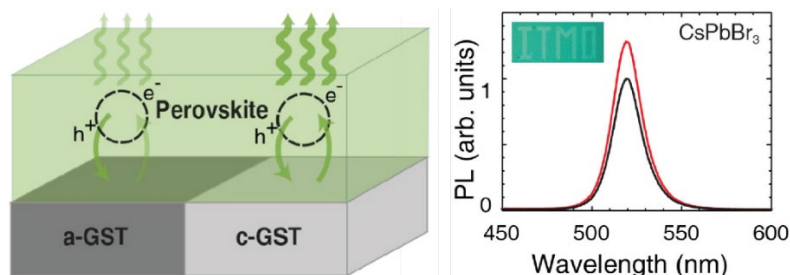


Рис. 1. Принцип управления квантовым выходом фотолюминесценции галогенидных перовскитов (слева), спектр фотолюминесценции CsPbBr₃ перовскита на кристаллическом (красная кривая) и аморфном (черная кривая) GST225 (справа) [4]

В ходе данной работы, переключая фазу GST225 из аморфной в кристаллическую и обратно, мы добились «переключения» значения квантового выхода ФЛ галогенидного перовскита вплоть до 35%. Также мы показали, данный концепт для трех галогенидных перовскитов: CsPbBr₃, CsPbBr₂Cl, CsPbBr₂I. Более того, мы добились переключения фазы GST225 без разрушения перовскита, что делает наш концепт перспективным для создания устройств для активной фотоники.

Работа выполнена при поддержке программы «Приоритет 2030».

[1] Kovalenko M. V., Protesescu L., Bodnarchuk M. I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals //Science. – 2017. – Т. 358. – №. 6364. – С. 745-750.

[2] Protesescu L. et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut //Nano letters. – 2015. – Т. 15. – №. 6. – С. 3692-3696.

[3] Jin H. et al. It's a trap! On the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites //Materials Horizons. – 2020. – Т. 7. – №. 2. – С. 397-410.

[4] Kushchenko O. M. et al. All optically switchable active photonics based on the halide perovskite GST platform //Laser & Photonics Reviews. – 2023. – Т. 17. – №. 8. – С. 2200836.

ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ LuAG: Ce ОТ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ

В.А. Лапин, А.А. Кравцов, Л.В. Тарала, Е.В. Медяник

Северо-Кавказский федеральный университет
e-mail: viacheslavlapin@yandex.ru

Лютеций-алюминиевый гранат, легированный церием (LuAG: Ce), является перспективным люминесцентным материалом с широкой полосой люминесценции в желто-зеленой области спектра, обладающий высокой яркостью. Интенсивность люминесценции, а также положение максимума спектров люминесценции находятся в зависимости от концентрации церия в $\text{Lu}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$, а также от температуры вакуумного спекания. Цель проведенных исследований – изучение влияния концентрации церия и условий получения оптической керамики LuAG: Ce на люминесцентные свойства материала. В данной работе были синтезированы порошки LuAG: Ce составов $\text{Lu}_{2.98}\text{Ce}_{0.02}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (S1) и $\text{Lu}_{2.93}\text{Ce}_{0.07}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (S2), из которых посредством вакуумного спекания в температурном диапазоне 1600-1800 °С были изготовлены образцы люминесцентной керамики и исследованы их свойства.

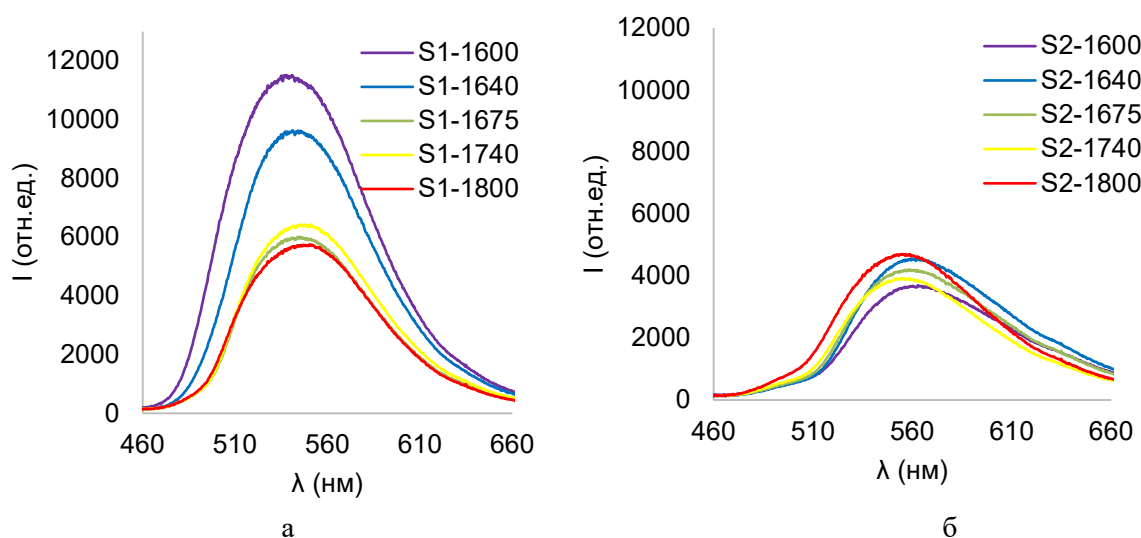


Рис. 1. Спектры люминесценции образцов керамики составов S1 (а) и S2 (б)

На всех спектрах люминесценции всех образцов присутствует широкая полоса, обусловленная $5d1 \rightarrow 2F7/2$ и $5d1 \rightarrow 2F5/2$ переходами катионов церия. Наиболее яркая люминесцентная керамика LuAG: Ce в рамках изученных составов может быть получена при концентрации церия 0,02 ф.ед. и при температуре вакуумного спекания 1600 °С (без высокотемпературного отжига в воздушной среде). При увеличении температуры спекания происходит смещение максимума интенсивности люминесценции в красную область спектра и значительное падение интенсивности люминесценции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00081 (<https://rscf.ru/project/23-23-00081/>), с использованием научного оборудования центра коллективного пользования СКФУ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ФАЗОВОЙ ПАМЯТЬЮ НА СПОНТАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ПЕРОВСКИТА

Д. Литвинов, А. Синельник, М. Рыбин

Университет ИТМО

e-mail: daniil.litvinov@metalab.ifmo.ru

Основная задача современной оптики - это активное управление характеристиками излучения, включая интенсивность и направленность. Недавно были исследованы и разработаны светоизлучающие материалы, такие как перовскиты [1] на основе свинца, например, CsPbBr₃. Существует несколько методов для изменения интенсивности излучения перовскитов, включая инженерию дефектов и оптимизацию морфологии. Однако эти способы не позволяют динамически модулировать люминесценцию, ограничивая применение в активной фотонике. Для расширения возможностей, перовскиты комбинируют с материалами с фазовой памятью (PCM) [2], которые изменяют свои оптические характеристики благодаря переходу между аморфными и кристаллическими фазами.

Мы рассмотрели слоистую структуру (рис. 1 (a)), состоящую из подложки, PCM, перовскита и воздуха. В качестве PCM были использованы соединения Ge₂Sb₂Te₅ (GST) и Sb₂Se₃ (SbSe), а также шесть различных перовскитов, спектры излучения которых покрывали весь видимый диапазон. В данной системе был рассчитан фактор Парселла [3], показывающий усиление спонтанного излучения, в зависимости от толщины слоёв PCM и перовскита. Более того мы показали спектры интенсивности фотолюминесценции перовскитов в зависимости от фазы PCM.

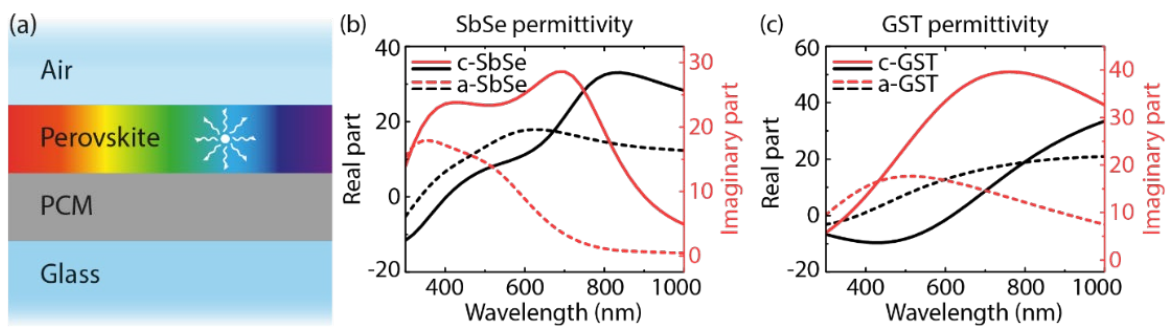


Рис.1. Схематическое представление структуры (a) и дисперсионные зависимости PCM (b, c).

В ходе анализа результатов была обнаружена сильная зависимость фактора Парселла от толщины слоя PCM и перовскита. Также было показано, что система со слоем SbSe имеет более сильную модуляцию интенсивности до 50%, тогда как система со слоем GST имеет модуляцию около 15%.

Работа выполнена при поддержке программы «Приоритет 2030».

[1] Chen W., et.al., *Advanced Materials*, **33**, 2004446 (2021)

[2] Wuttig M., et.al., *Nature Materials*, **6**, 824–32 (2007)

[3] Rybin M., et.al., *Science Reports*, **6**, 1 (2016)

ТУШЕНИЕ ДОЛГОЖИВУЩЕЙ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ТРОЙНОГО КОМПЛЕКСА НАФТАЛИН – β -ЦИКЛОДЕКСТРИН – ЦИКЛОГЕКСАН КИСЛОРОДОМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Д.Е. Махров^{1,2}, *Д.С. Ионов*^{1,2}, *И.В. Ионова*¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт»

² Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)

e-mail: makhrov_denis2000@mail.ru

Супрамолекулярные комплексы включения «гость – хозяин» на основе β -циклодекстрина (β -CD), обладающие длительной (порядка секунд) фосфоресценцией при комнатной температуре (ФКТ), в последнее время представляют большой научный и практический интерес [1, 2], в частности, могут найти применение в качестве чувствительных материалов различных датчиков, например, кислорода и температуры [3].

В данной работе проводилось исследование нового хемосенсорного материала, содержащего тройные комплексы нафталин– β -циклодекстрин–циклогексан (Naph@ β -CD@CyH) (рис. 1, а). В результате получена зависимость времени жизни ФКТ материала (рис. 1, б) от концентрации кислорода в газовой фазе, представленная на рис. 1 (в) и линейная в координатах Штерна-Фольмера:

$$\tau_0/\tau = 1 + K_{SV}\sigma_{O_2}, \quad (1)$$

где K_{SV} – константа Штерна-Фольмера, τ_0/τ – отношение времен жизни ФКТ в отсутствие кислорода к времени жизни ФКТ при заданной концентрации O_2 , $\sigma(O_2)$ – объемная доля кислорода в газовой смеси.

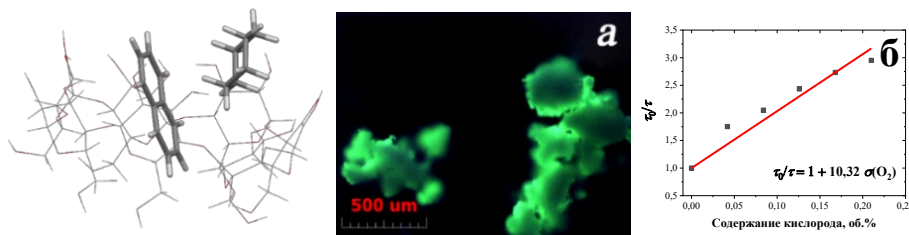


Рис.1 (а) Рассчитанная структура тройных комплексов Naph@ β -CD@CyH; (б) микрофотография фосфоресцирующего материала; (в) зависимость τ ФКТ от концентрации O_2 в координатах Штерна-Фольмера ($\lambda_{ex} = 275$ нм).

Время жизни ФКТ комплекса в отсутствие O_2 составило $1,803 \pm 0,001$ с, а при содержании 21 об.% – $0,611 \pm 0,002$ с. Константа Штерна-Фольмера K_{sv} (1) составила $10,32 \pm 0,03$, а константа тушения фосфоресценции $k_q = 5,72 \pm 0,03$ с⁻¹. Предел обнаружения кислорода – 0,03 об.%.

Предложенный материал на основе чисто органических компонентов, обладающий длительным временем жизни ФКТ, а также простотой и низкой стоимостью получения, открывает новые перспективы для создания эффективных датчиков кислорода.

[1] X. Yan *et al.*, Recent Advances on Host–Guest Material Systems toward Organic Room Temperature Phosphorescence, *Small*. – 2022. – vol. **18**. p.2104073.

[2] М.А. Filatov, in Quenched-phosphorescence Detection of Molecular Oxygen: Applications in Life Sciences, ed. D.B. Papkovsky and R.I. Dmitriev, *The Royal Society of Chemistry*. – 2018. – pp. 91-116.

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Tm^{3+} И Ho^{3+}

Т.М. Миннебаев¹, А.С. Низамутдинов¹, А.А. Шавельев¹, В.В. Семашко¹

¹Институт физики, Казанский федеральный университет
e-mail: timurminnebaev271@gmail.com

Интерес к ионам Tm^{3+} и Ho^{3+} основан на возможности достижения лазерной генерации в инфракрасном спектральном диапазоне - в области 1,8 мкм в случае монолегированных кристаллов и области 2 мкм в случае двойной активации кристаллов. Эти лазеры имеют широкий диапазон применения, включая лазерную хирургию и зондирование окружающей среды с помощью технологии LIDAR, что обусловлено сильным поглощением воды в этой области длин волн [1].

Достижение лазерного излучения в кристаллах, легированных ионами Tm^{3+} или Ho^{3+} затруднено из-за сильных процессов кросс-релаксации, поэтому лазерная генерация на длине волны 2 мкм часто достигается с помощью схемы сенсibilизации для ионов Tm^{3+} как донора, и ионов Ho^{3+} как акцептора, на переходах $^3\text{F}_4 - ^3\text{H}_6$ и $^5\text{I}_7 - ^5\text{I}_8$, соответственно. Эффективность лазерного излучения обусловлена кросс-релаксационным переносом энергии между ионами тулия и гольмия [2]. В то же время смешанные кристаллы в качестве матриц-хозяев для ионов-активаторов могут обеспечить уширение спектральных линий, что может привести к повышению эффективности передачи энергии и уширению полосы усиления.

В настоящей работе исследованы спектральные характеристики и характеристики затухания люминесценции концентрационной серии смешанных кристаллов $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$, выращенных методом Бриджмена и легированных ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} . Представлены и обсуждены спектральные характеристики исследуемых кристаллов в зависимости от поляризации. Спектры поглощения и люминесценции состоят из электронных переходов $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ в области 750-915 нм, и $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ в области 1600-2100 нм ионов Tm^{3+} , а также $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ и $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} , при этом наблюдалось некоторое уширение спектральных линий. Измеренные спектральные данные и кинетики люминесценции позволили оценить Фёрстеровский радиус и эффективности переноса энергии для системы ионов Tm^{3+} - Ho^{3+} в смешанных кристаллах $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$.

Работа выполнена в рамках субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету по государственному заданию № FZSM-2023-0012.

1. Lombard, L., et al. "Eyesafe coherent detection wind lidar based on a beam-combined pulsed laser source." *Optics letters* **40.6** (2015): 1030-1033.
2. Özen, G., and S. Salihoglu. "Tm-to-Ho resonant and nonresonant energy transfer in LiYF_4 ." *Optics communications* **180.4-6** (2000): 323-328.

ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА ИОНАМИ Eu(III), Yb(III) И Sm(III) В ИОНООБМЕННЫХ СЛОЯХ В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

Л.Ю. Миронов, М.Д. Санникова, Д.В. Марасанов, Е.М. Сгибнев, А.А. Слобожанинов

Университет ИТМО
e-mail: leonid_mironov@itmo.ru

Неорганические люминофоры на основе кластеров серебра обладают яркой белой люминесценцией, что делает их перспективными материалами для создания белых светодиодов. Распространенным подходом для изменения цветовой температуры излучения является соактивация люминофора ионами лантаноидов, при этом наблюдается безызлучательный перенос энергии от кластеров серебра на ионы Ln^{3+} [1, 2]. В данной работе было исследовано тушение кластеров серебра, сформированных методом ионного обмена с последующей термообработкой, в силикатных стеклах, активированных 0.1 – 1.0 мол.% Ln_2O_3 , где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{La}$. Показано, что введение оксидов лантаноидов в состав стекла приводит к сокращению квантового выхода и времени жизни люминесценции кластеров серебра. Также было обнаружено, что присутствие редкоземельных ионов в составе стекла затрудняет формирование кластеров серебра. Таким образом, параметры тушения люминесценции кластеров серебра ионами Eu^{3+} , Yb^{3+} и Sm^{3+} были определены относительно стекол, содержащих оксид лантана, поскольку ионы La^{3+} не имеют подходящих электронных состояний для тушения люминесценции кластеров серебра. Установлено, что в присутствии ионов Eu^{3+} , Yb^{3+} и Sm^{3+} наблюдается сокращение времени жизни как флуоресценции кластеров серебра, так и фосфоресценции. Также показано, что в спектрах возбуждения люминесценции Eu^{3+} и Yb^{3+} проявляются полосы поглощения кластеров серебра. Для пар кластер серебра – ион $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ были рассчитаны критические расстояния переноса энергии R_0 по индуктивно-резонансному механизму, которые составили 0.4 и 0.5 нм соответственно. Малые значения R_0 и нерезонансное тушение люминесценции кластеров серебра ионами Yb^{3+} указывают на формирование кластеров серебра в непосредственной близости от примесных ионов Ln^{3+} .

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-10055). Измерения времени жизни флуоресценции были проведены в ресурсном центре «Оптические и лазерные методы исследования вещества», Санкт-Петербургский государственный университет.

1. Marasanov D. V. et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **22** (2020) 23342.
2. O. Soriano-Romero et al. *Optical Materials*. **123** (2022) 111833.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ СОЕДИНЕНИЙ С СИНЕЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

М.С. Михайлов¹, С.А. Пономаренко^{1,2}

¹Институт Синтетических Полимерных Материалов
имени Н. С. Ениколопова РАН

²Московский Государственный Университет, Химический Факультет
e-mail: m.mikhailov@ispm.ru

Органические светоиспускающие диоды являются незаменимой технологией для различных дисплеев и систем освещения, поскольку они эффективны, ультратонки, легки и гибки, а также обладают многоцветным излучением. Среди данных материалов особый интерес представляют соединения с термически активированной замедленной флуоресценцией (ТАЗФ), поскольку их эффективность светоиспускания может достигать 100%. На Рис.1 представлены структуры широко распространенных соединений с высокоэффективной синей электролюминесценцией [1, 2].

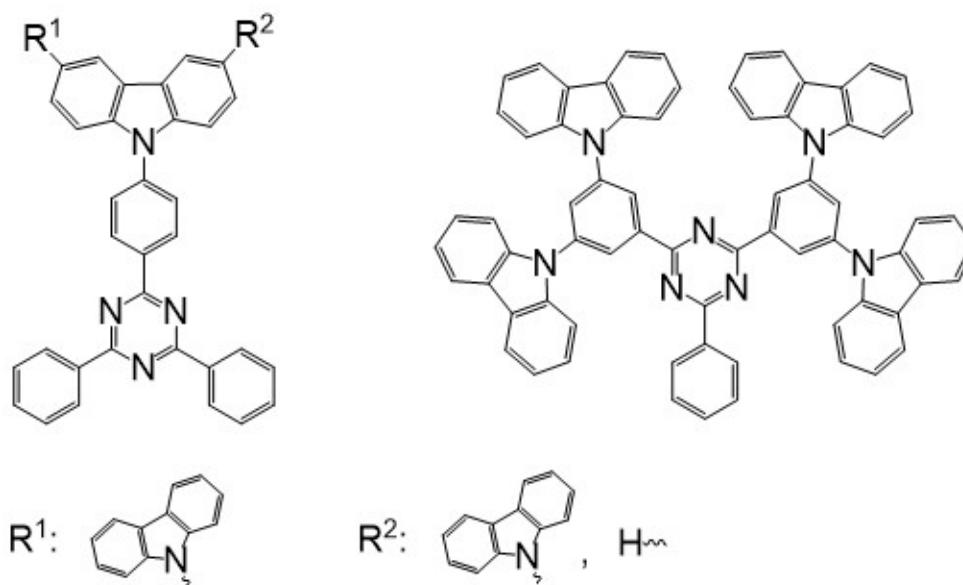


Рис. 1

Однако способы их получения не настолько эффективны, чтобы удовлетворить растущий спрос. В этой работе мы разработали новые эффективные методы получения данных соединений.

Работа выполнена в рамках проекта FFSM–2022–0004.

[1] Hirata, S., Sakai, Y., Masui, K. et al. Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence. *Nature Mater* **14**, 330–336 (2015).

[2] Hwang, S. H. et al. Stable blue thermally activated delayed fluorescent organic light-emitting diodes with three times longer lifetime than phosphorescent organic light-emitting diodes. *Advanced materials*, **27(15)**, 2515–2520 (2015).

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ Ar НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Cr/4H-SiC ФОТОДЕТЕКТОРОВ

К. Орехова, Е Калинина, М. Кудояров, М. Пойрова, В. Забродский, Ш. Юсупова

Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
e-mail: evk@mail.ioffe.ru

Эффективное наблюдение УФ возможно только из космоса с его повышенной радиационной активностью и перепадами температур. УФ 4H-SiC-детекторы работают эффективно до 600°C как “солнечно-слепые” в диапазоне 10-400 нм и не требуют принудительного охлаждения. Эти факторы значительно снижают габариты и энергозатраты аппаратуры. Особый интерес представляет облучение 4H-SiC приборов тяжелыми ионами, поскольку оно моделирует структурные повреждения, создаваемые осколками ядерного деления, фатальными для полупроводниковой электроники. УФ-детекторы создавались термовакуумным напылением Cr барьеров Шоттки на 4H-SiC структуры с CVD эпитаксиальным слоем толщиной 5 мкм и $N_d - N_a = (1-50) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

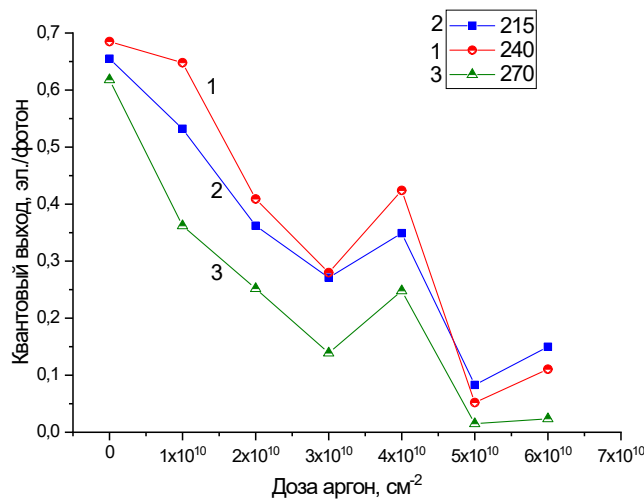


Рис. 1. Спектры квантового выхода Cr/4H-SiC фотодетектора, снятые после каждого из 6-и облучений ионами Ar дозой $1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для трех длин волн: 1 - 240 нм; 2 - 215 нм; 3 - 270 нм

В работе исследовалось влияние пошагового (6 раз) облучения ионами Ar с энергией 53 МэВ дозой $1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ на спектры квантового выхода (КВ) и КЛ Cr/4H-SiC детекторов. Характер изменения спектров КВ для прямого оптического перехода вблизи точки Γ (Рис. 1, кривая 1) и не прямых переходов вблизи точки M зоны Бриллюэна (кривые 2, 3) от дозы облучения ионами Ar объясняется с помощью рентгеновских измерений и связан с геттерированием радиационных дефектов структурными нарушениями [1]. Спектры КЛ от дозы облучения ионами Ar позволяют предположить влияние некоторых создаваемых радиационных дефектов на КВ Cr/4H-SiC фотодетекторов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-12-00003)

[1] Е.В. Калинина, М.Ф. Кудояров, И.П. Никитина, Е.В. Дементьева, В.В. Забродский. *ФТП* **56** (2), 254, 2022.

ТЕРАНОСТИКИ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ НА ОСНОВЕ КОНЬЮГАТОВ БАКТЕРИОХЛОРИНА И НАФТАЛИМИДА

*М.А. Павлова*¹, *П.А. Панченко*¹, *Д.А. Притъмов*², *М.А. Грин*², *О.А. Федорова*¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

² МИРЭА – Российский технологический университет

e-mail: pavlova_m@ineos.ac.ru

Тераностика – это современный подход к лечению онкологических заболеваний, основанный на применении препаратов, которые способны выполнять в организме как функцию терапии, так и диагностики. Данная работа посвящена синтезу и изучению фотофизических и биологических свойств тераностиков, представляющих собой конъюгаты фотосенсибилизатора бактериохлорина и флуорофора на основе 1,8-нафталимида (рис.1), избирательное возбуждение каждого из компонентов конъюгата должно обеспечивать переключение между режимами диагностики и терапии.

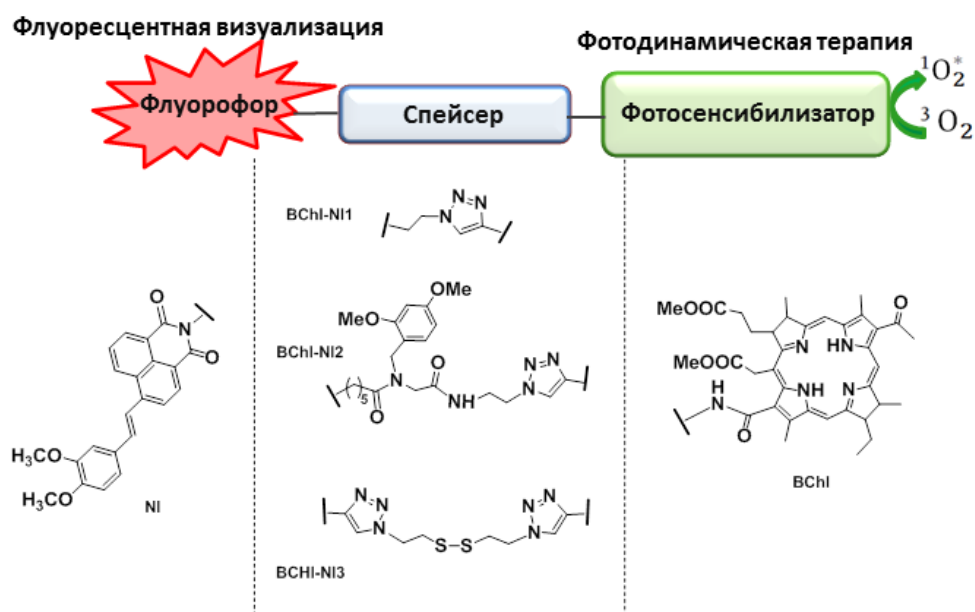


Рис. 1. Схема тераностика и структуры полученных соединений.

Дизайн молекулы конъюгатов был направлен на минимизацию процесса фотоиндуцированного переноса энергии от нафталимидного фрагмента к фотосенсибилизатору, так как этот процесс приводит к тушению эмиссии флуорофора. В ходе работы были получены конъюгаты BChl-NI1-3 (рис.1) с тремя типами спейсеров, разделяющих хромофоры: с коротким линкером из двух метиленовых групп и триазольного фрагмента, с пептидным линкером и со спейсером, содержащим дисульфидную связь, расщепляющуюся внутри клеток. Флуоресцентные свойства полученных соединений исследовали в растворе и на культуре клеток, фотодинамическую активность конъюгатов оценивали *in vitro* и *in vivo* и сравнивали с характеристиками исходного фотосенсибилизатора.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-20158).

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $(\text{Lu}, \text{Y})_2\text{SiO}_5$, ВОЗБУЖДАЕМОЙ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ДИАПАЗОНЕ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТА

В. Панкратов

Институт физики твёрдого тела, Латвийский университет
e-mail: vpank@latnet.lv

Твердый раствор ортосиликатов лютеция и иттрия, легированный церием, $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$ ($(\text{Lu}, \text{Y})_2\text{SiO}_5$ или LYSO) является одним из наиболее перспективных сцинтилляторов благодаря уникальному сочетанию свойств, необходимых для современных приложений. Однако до сих пор имеется существенный пробел в фундаментальных знаниях о заключительной стадии процессов релаксации энергии в этом материале, что имеет решающее значение для оценки характеристик сцинтиллятора для современных приложений, таких как новый детектор для компактного мюонного соленоида в ЦЕРНе. Одним из наиболее важных факторов, влияющих на работу сцинтиллятора, является эффективность передачи энергии от кристаллической решетки к центру люминесценции (Ce^{3+}). Как правило, процессы переноса энергии включают процессы миграции носителей заряда к центрам люминесценции и, следовательно, зависят от температуры. Таким образом, целью настоящей работы является изучение температурных зависимостей люминесцентных свойств собственных и примесных центров в монокристаллах LYSO.

В данной работе с помощью люминесцентной спектроскопии исследованы монокристаллы LYSO, легированные церием, в интервале температур от 7 до 300 К. Для возбуждения люминесценции использовалось синхротронное излучение в области вакуумного ультрафиолета. Эксперименты проводились на оконечной станции *Finestlumi* [1] на линии *FinEstBeAMS* [2] синхротрона MAX IV (Лунд, Швеция).

Важно отметить, что была обнаружена новая, ранее неопубликованная полоса люминесценции при 250 нм. Спектры возбуждения этой полосы, её температурное поведение, а также временные характеристики позволяют нам отнести это излучение к синглетной компоненте автолокализованного экситона в LYSO [3]. Кроме того, было обнаружено, что рост интенсивности люминесценции Ce^{3+} выше 50 К коррелирует с термическим тушением экситонных полос излучения, что подтверждает экситонный механизм переноса энергии от решетки к иону Ce^{3+} .

Также показано, что оба типа центров Ce^{3+} (семи и шести координационных) возбуждаются при любой используемой в данной работе энергии. Сделан вывод, что независимо от координации Ce^{3+} происходят одни и те же процессы переноса энергии от основной решетки к примесным ионам [4].

[1] V. Pankratov, R. Pärna, M. Kirm et al., *Rad. Measur.* **121** (2019) 91

[2] K. Chernenko, A. Kivimäki, R. Pärna et al., *J. Synchrotron Rad.* **28** (2021) 1620

[3] V. Pankratova, K. Chernenko, D. Bocharov et al., *Crystals* (in press)

[4] V. Pankratova, K. Chernenko, A.I. Popov, V. Pankratov, *Opt. Mat. X* (in press)

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БИСХРОМОФОРНЫХ КОНЬЮГАТОВ, ДНК И КУКУРБИТ[7]УРИЛА

П.С. Перевозчикова^{1,2}, Е.Ю. Черникова¹, О.А. Федорова^{1,2}, Ю.В. Федоров¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

e-mail: polina-krasnoperova@mail.ru

Одним из актуальных направлений в настоящее время является изучение взаимодействия низкомолекулярных лигандов с ДНК с точки зрения медицинского и биологического применения. Такие исследования помогают понять механизм действия лекарственных средств, а также внести вклад в создание различных меток для биовизуализации. Молекулярные контейнеры, например, кукурбит[7]урил (CB[7]), представляют значительный интерес для разработки систем направленной доставки лекарственных препаратов. Кроме того, инкапсулирование лигандов снижает их токсическое воздействие, а также улучшает их растворимость и защищает от биодegradации. Создание мультикомпонентных систем на основе ДНК, кукурбит[7]урилла и органических соединений позволяет не только контролировать взаимодействие между ними, но может также приводить к значительным изменениям свойств и функций первоначальных компонентов [1].

В данной работе были синтезированы бисхромофорные конъюгаты на основе стирилового красителя и различных фотоактивных компонентов **1a-b** и **2** (Рис. 1), а также изучено их комплексообразование с ДНК тимуса теленка и кукурбит[7]урилом. С помощью комбинации UV/Vis и флуоресцентной спектроскопий, спектроскопии кругового дихроизма, а также MALDI-TOF масс-спектрометрии было продемонстрировано, что эти соединения обладают свойством к связыванию с макромолекулами с образованием супрамолекулярных ансамблей [2].

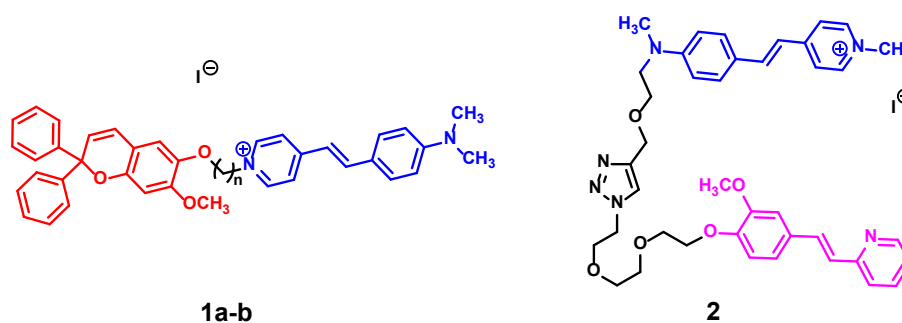


Рис. 1. Структурные формулы бисхромофорных конъюгатов **1a-b** и **2**

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-20158).

[1] Chernikova E.Y., Berdnikova D.V. *Chem. Commun.* 2020, **56**, 15360-15376.

[2] Perevozchikova P.S., Chernikova E.Y., Shepel N.E., Fedorova O.A., Fedorov Y.V. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2023, **286**, 121971.

ПЕРВОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЛАНТАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ФЕНАНТРОЛИНДИАМИДОВ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

В. Петров,² А. Орлова,¹ И. Инь,¹ П. Лемпорт,² В. Ненайденко,² В. Уточникова¹

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах

² МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

e-mail: vs.petrov25@gmail.com

Люминесцентная термометрия – уникальный неинвазивный и высокоточный метод измерения температуры. Её использование позволяет зафиксировать локальные отклонения температуры в реакционной смеси, что важно для проведения многих экзотермических реакций.

В качестве материалов для люминесцентной термометрии широко используются комплексные соединения лантанидов [1]. При этом варьирование лиганда позволяет настраивать физические и химические свойства системы.

Фенантролиндиамиды активно исследуются в качестве лигандов для связывания *f*-элементов [2], однако возможность их применения в люминесцентной термометрии остается малоизученной.

В настоящей работе на основе лиганда **L** [3] мы получили комплексы с хлоридами Eu и Yb (рис. 1а), детально исследовали их структуру и показали возможность их применения в люминесцентной термометрии на примере реакции Анри между 4-фторбензальдегидом и нитрометаном.

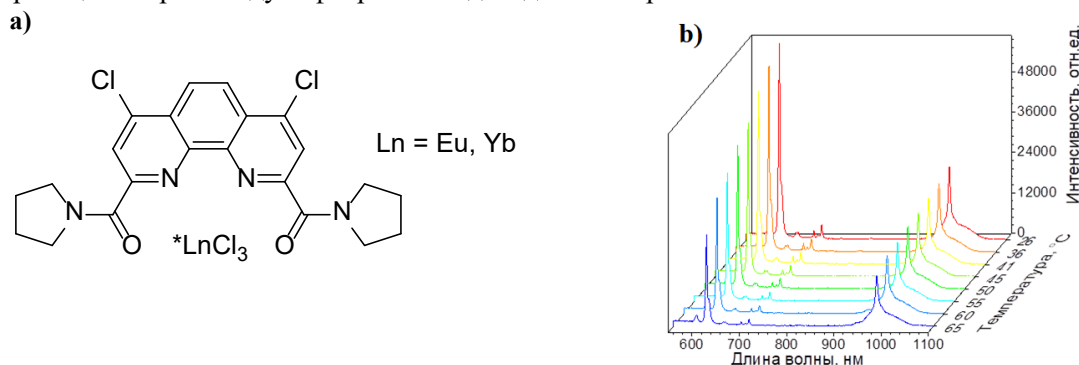


Рис. 1. (а) Комплексы лиганда **L** с хлоридами Eu и Yb; (б) температурная зависимость люминесценции.

В качестве термометрической системы исследовали смеси комплексов **LEuCl₃** и **LYbCl₃** различного состава. Сопоставимые интенсивности люминесценции ионов Eu и Yb в смеси комплексов состава 4:96 мольн. % позволили использовать их в качестве температурнозависимого параметра (рис. 1б). Чувствительность измерения температуры таким методом достигала 2.75%K⁻¹.

Показано, что изменение интенсивностей люминесценции при проведении реакции связано только с изменением температуры. Планируется дальнейшее изучение комплексов фенантролиндиамидов в люминесцентной термометрии.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-10067).

[1] Dramićanin, M. D. *J. Appl. Phys.*, 2020, **128**, 040902.

[2] Xu, L. et al. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, **496**, 215404.

[3] Lemport, P. S. et al. *RSC Adv.*, 2020, **10** (44), 26022–26033.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ(III) С РЯДОМ ЗАМЕЩЕННЫХ β -ЕНАМИНДИОНОВ

*И. Поздняков*², *К. Смирнова*¹, *Е. Санжсенакова*¹, *В. Доценко*³, *Е. Лидер*¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН

³Кубанский государственный университет

e-mail: ipozdnyak@kinetics.nsc.ru

В работе представлены люминесцентные свойства комплексов европия(III), самария(III), тербия(III) и диспрозия(III) с производными β -енаминдиона, с общей формулой $[LnL_2(NO_3)_3]_n$ в поликристаллическом состоянии (Рис. 1) [1,2]. Кристаллические структуры лигандов и комплексов установлены методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что перенос энергии с лиганда на ион лантанида(III) происходит по «антенному» механизму, эффективность этого процесса определяется структурными свойствами лиганда и энергией его триплетного уровня. Определены времена жизни возбужденных состояний и квантовые выходы люминесценции лигандов и комплексов. Показано, что величина квантового выхода люминесценции меняется в ряду лигандов *мета*-OCH₃ < незамещенный < *пара*-Cl < *пара*-OCH₃. Для комплексов европия также определена эффективность сенсбилизации, которая может достигать 44% для соединения с *пара*-Cl производным.

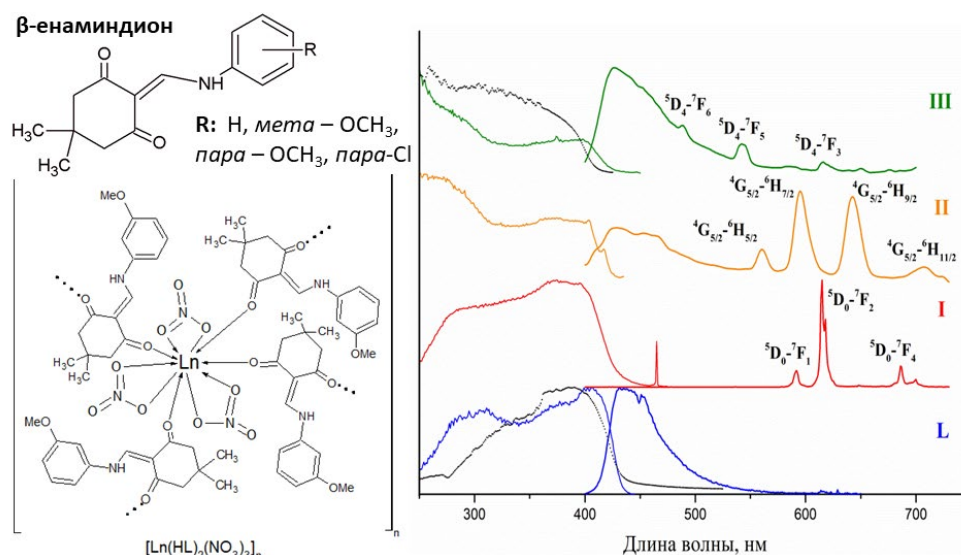


Рис. 1. Структурные формулы лигандов и исследуемых комплексов (слева). Спектры диффузного отражения (пунктирные линии), возбуждения и люминесценции для *пара*-Cl-замещенного лиганда (L) и комплексов европия(III) (I), самария(III) (II) и тербия(III) (III) на его основе (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-73-10207).

[1] Smirnova K.S., et.al. *Inorg. Chim. Acta*, **525** (2021) 120490

[2] Smirnova K.S., et.al. *Polyhedron*, **227** (2022) 116122

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ ЗОНД НА ОСНОВЕ НАФТАЛИМИДА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНОВ РТУТИ (II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ЖИВЫХ КЛЕТКАХ

*А.С. Полякова¹, П.А. Панченко¹, А.В. Ефременко²,
А.В. Феофанов², Ю.В. Федоров¹, О.А. Федорова¹*

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119991, Вавилова 28, Москва, Россия. E-mail: pavel@ineos.ac.ru

²Институт биоорганической химии имени М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН
e-mail: ania.poliakova@mail.ru

Качественное и количественное определение катионов ртути в растворах и клетках живых организмов в настоящее время является актуальной задачей. Для ее решения часто применяют органические флуоресцентные хемосенсоры, способные при связывании с ионом металла демонстрировать изменение длины волны максимума и интенсивности полосы в эмиссионном спектре¹.

В настоящей работе в качестве фотоактивной составляющей использовался 4-стирил-1,8-нафталимидный хромофор, обладающий длинноволновой флуоресценцией². В роли рецепторной единицы был выбран азадитиа-15-краун-5-эфир, который обладает высокой селективностью по отношению к катионам ртути (II) в водном растворе³.

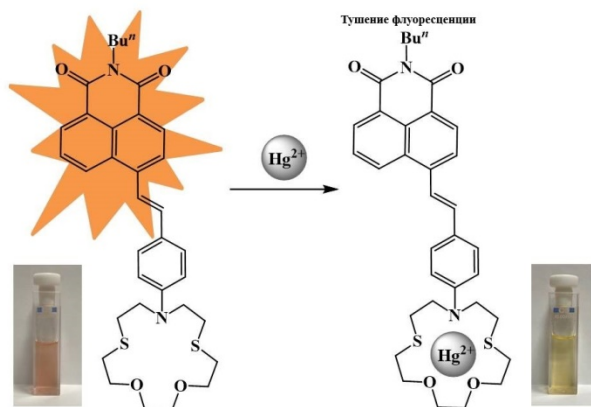


Рис. 1.

Было показано, что оптический отклик стирилнафталимида на присутствие катионов ртути (II) заключается в гипсохромном сдвиге длинноволновой полосы поглощения и уменьшении интенсивности сигнала в эмиссионном спектре, связанным с образованием нефлуоресцирующего комплекса. Данное соединение может быть использовано в качестве селективного колориметрического и флуоресцентного хемосенсора на Hg²⁺ в водном растворе, а также для качественного флуориметрического определения указанного иона в живых клетках.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 20-73-10186-П).

[1] M. Bahta, N. Ahmed, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 2018, **357**, 41.

[2] K. Chen, Z. Gao, J. Sun, X. Hou, J. Chen, Chem. Commun., 2020, **56**, 13037.

[3] P. A. Panchenko, A. S. Polyakova, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova, Russ. Chem. Bull., 2021, **70**, 1939.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ, А ТАКЖЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

Л. Родина¹, Л. Целых², В. Уточникова²

¹Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: lubarod2012@gmail.com

Большинство известных бесконтактных термометров с диапазоном измерения до 400°C обладают низкой чувствительностью. Координационные соединения европия и тербия являются наиболее перспективными материалами для высокотемпературной бесконтактной термометрии, поскольку материалы на их основе обладают яркой люминесценцией с неизменными узкими полосами, высокой чувствительностью и термической стабильностью. В качестве сенсорного отклика используется соотношение наиболее интенсивных полос люминесценции тербия и европия или изменение времён жизни их возбужденного состояния. Облегчить нанесение люминофоров на поверхность и увеличить стабильность соединений можно путём создания композитных материалов. Таким образом, целью данной работы является подбор соединений и матриц под условия, описанные ранее, а также разработка методики получения композитных материалов на их основе для высокотемпературной люминесцентной термометрии.

Объектами исследования выбраны термостабильные до 450°C бензол-1,2,4,5-тетра- и -1,3,5-трикарбоксилаты европия и тербия. В качестве полимерных матриц были выбраны акрилонитрил бутадиен стирол (ABS), полилактид (PLA), полистирол (PS), а также три фотоотверждаемые полиимидные смолы (PI4050, PI4072, PI2050) и полиимид P84.

Дегидратированные бензол-1,2,4,5-тетра- и -1,3,5-трикарбоксилаты и композитные материалы на их основе обладают высоко интенсивной люминесценцией как европия, так и тербия, и имеют высокие квантовые выходы до 70%. Кроме того, их температурная чувствительность проявляется как в изменении интенсивности люминесценции, так времен жизни люминесценции. ABS, PLA, PS, PI4050, PI4072, PI2050 не влияют на спектр люминесценции, а полиимид P84 тушит люминесценцию комплексов, поэтому была разработана оригинальная методика получения композитного материала на его основе.

Композитные материалы на основе ABS, PLA и PS проявляют температурно-зависимую люминесценцию до 160°C, а на основе полиимидных смол – до 270°C. Композитные материалы на основе сополиимида P84 обладают температурно-зависимой люминесценцией до 500°C, при этом стабильны на всём диапазоне температур. Время жизни люминесценции обратимо снижается с 0.85 мс до 0.25 мс для композита, содержащего тетракарбоксилат европия, и с 0.95 мс до 0.35 мс содержащего тетракарбоксилат тербия.

Таким образом, в качестве основы высокотемпературного люминесцентного термометра до 500°C могут быть рекомендованы тетра- и трикарбоксилаты европия и тербия и композитные материалы на их основе и полиимида P84.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 20-73-10053).

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ АДРЕСНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ ФОТОТЕРАПИИ HER2-ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ОПУХОЛЕЙ

Т. Рожникова, В. Шипунова

Институт биофизики будущего, МФТИ, Физтех, Москва
e-mail: rozhnikova.tv@phystech.edu

Химиорезистентность раковых клеток приводит к низкой эффективности традиционной онкотерапии. Мировое сообщество активно работает над разработкой эффективных методов лечения, включая использование наноматериалов для специфического воздействия на раковые клетки. Разнообразие размеров и форм наночастиц, а также их большая поверхность по сравнению с объемом делают их эффективным инструментом в терапии онкологических заболеваний. Особый интерес представляют наночастицы, обладающие локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ЛППР), в частности, наночастицы серебра, которые изучаются в данном исследовании в контексте фототерапии и диагностики.

В данном исследовании были синтезированы химическим методом и покрыты полиэтиленгликолем для стабилизации наночастицы серебра. При помощи модификации наночастиц скаффолдовым полипептидом аффибоди, который способен селективно связываться с рецептором HER2, возможна реализация адресной доставки наночастиц к клеткам-мишеням. Наночастицы, обладающие ЛППР, действуют как фотосенсибилизатор, из-за их более высокого оптического поглощения в определённой области спектра. Это приводит к передаче энергии света от источника излучения к опухолевой ткани в форме тепловой энергии, что способно вызывать нагрев и гибель раковых клеток, чувствительных к повышенным температурам. Примечательно, что металлические наноструктуры могут также увеличивать или уменьшать степень резонансного переноса энергии. Флуорофоры в возбужденном состоянии взаимодействуют со свободными электронами в металле, так называемыми поверхностными плазмонными электронами, которые, в свою очередь, оказывают благоприятное воздействие на флуорофор, например, предотвращают его самозатухание.

В данном исследовании были синтезированы серебряные наночастицы с диаметром от 10-15 до 90-100 нм, обладающие пиком локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) в синей области спектра. Планируется оптимизировать размеры серебряных наночастиц и использовать их для усиления и локализации флуоресценции, что может быть применено в микроскопии и медицинской визуализации.

Исследование частично поддержано Минобрнауки России, соглашение 075-03-2024-117, проект FSMG-2023-0015 (флуоресцентная спектроскопия) и РНФ, проект № 22-73-10141 (доставка к HER2-положительным клеткам).

ИНДИКАТОРЫ «ОТПЕЧАТКИ ПАЛЬЦЕВ» С ВРЕМЯРАЗРЕШЁННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ДЛЯ МАРКИРОВКИ ДОКУМЕНТОВ И ТОПЛИВ

Д.О. Сагдеев, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет
e-mail: demsagdi@yandex.ru

Наряду с подделкой документов, фальсификация и кража моторных топлив и масел является одной из главнейших проблем современной промышленности и экономики. В качестве одного из факторов защиты от фальсификации и кражи служит добавление в топливо красителей с целью его маркировки.

В настоящей работе рассмотрено использование для защиты топлив и документов композиций из нескольких квантовых точек с разным временем жизни люминесценции и использование времяразрешённой люминесцентной спектроскопии для идентификации продукта.

Изменять время жизни люминесценции квантовых точек возможно путём их допирования ионами переходных металлов. Разница во временах излучения компонентов позволяет разложить спектр люминесценции по временам, что повышает надёжность защиты маркера.

На рисунке 1 показаны спектры флуоресценции и фосфоресценции бензина, содержащего индикатор, состоящий из обычных квантовых точек «ядро-оболочка» CdSe/CdS/ZnS с пиком флуоресценции при 535 нм и квантовых точек Cd_{0,9}Mn_{0,1}S/ZnS, обладающих фосфоресценцией с пиком при 610 нм.

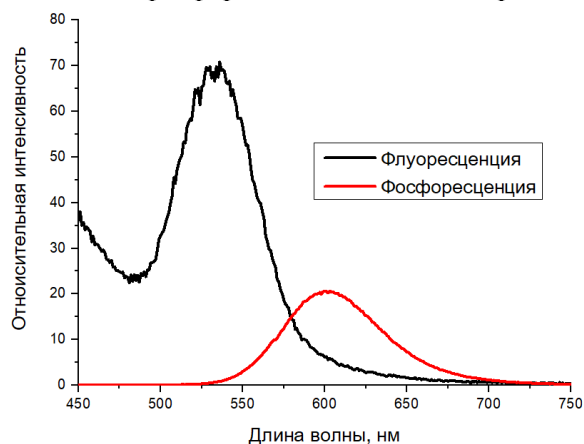


Рис. 1. Спектр люминесценции дисперсии индикатора, в бензине АИ-92.

Предельная концентрация обнаружения индикатора в фосфоресцентном режиме составляет порядка 0,04 мг/л, что сопоставимо со значениями коммерческих аналогов – органических красителей [1].

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-73-01030) и гранта Благотворительного фонда В. Потанина #фондпотанина25, договор № ПЮФП25-0009/24 от 17.01.2024.

[1] Sagdeev D. O., Shamilov R. R., Galyametdinov Y. G. *Physica Scripta*. 2023, **98** (10), 105101.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АПТАМЕРНЫЙ АНАЛИЗ МИКОТОКСИНОВ

А.В. Самохвалов¹, А.А. Миронова¹, С.А. Еремин², Б.Б. Дзантиев¹, А.В. Жердев¹

¹ Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН

² МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: a.samohvalov@fbras.ru

Способность флуорофоров деполаризовать поглощаемый плоскополяризованный свет позволяет регистрировать лиганд-рецепторные взаимодействия и выявлять низкомолекулярные лиганды. Поляризация флуоресценции (ПФ) успешно используется в сочетании с антительной рецепцией, обеспечивая простое и быстрое тестирование. Однако применительно к активно разрабатываемым в последние годы олигонуклеотидным рецепторам – аптамерам – возможности традиционных схем тестирования ограничены из-за их небольших размеров (10-20 кДа) по сравнению с антителами (150 кДа). Изменения ПФ при комплексообразовании конъюгатов лиганд-флуорофор с аптамерами менее выражены. В связи с этим представляемое исследование направлено на разработку и характеристику новых форматов ПФ аптамерного анализа. В работе изучены сочетания микотоксинов охратоксина А (ОТА) и афлатоксина В1 (АФВ1) – токсичных контаминант сельскохозяйственной продукции - со специфичными аптамерами. Получены производные ОТА и АФВ1 с флуоресцеином для регистрации ПФ при $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 490/520 нм. Схема анализа основана на конкуренции между нативным (содержащимся в тестируемой пробе) и меченым лигандом за аптамер. Предложена схема для определения равновесных констант диссоциации комплексов лиганд-аптамер – составили 36 ± 6 нМ и 82 ± 10 нМ, для ОТА и АФВ1, соответственно. Для снижения пределов обнаружения (ПрО) ПФ аналитических систем предложена концепция молекулярных «якорей» – включение аптамеров в комплексы с высокомолекулярными носителями. Это позволяет увеличить разницу ПФ свободного и связанного флуорофора, благодаря этому сдвинуть оптимальные концентрации участвующих в конкуренции реагентов и выявлять аналиты в меньших концентрациях. Сопоставлена детекция ОТА с использованием аптамера и его конъюгатов с белками (стрептавидин, комплекс стрептавидин-иммуноглобулин) и наночастицами (золото, латекс). Для ОТА наилучшие результаты получены при связывании биотинилированного аптамера с комплексом стрептавидин-иммуноглобулин, ПрО снизился в шесть раз, 2,8 нМ (1,1 мкг/кг), позволяя контролировать превышение предельно допустимой контаминации в пробах вина. Аналогичная работа проводится для АФВ, для которого ПрО без усиления составил 26,7 нМ (8,3 мкг/кг). Время анализа – 15 минут. Полученные результаты демонстрируют перспективность сочетания аптамеров и поляризации флуоресценции для детекции низкомолекулярных соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 23-74-01080).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ НАКОПЛЕНИЯ АДРЕСНЫХ МАГНИТНО-ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ОПУХОЛИ ОТ ВВОДИМОЙ ДОЗЫ, СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ И ВРЕМЕНИ ЦИРКУЛЯЦИИ

А. Светлакова, В. Коваленко, В. Шипунова

Институт биофизики будущего, МФТИ, Физтех, Москва
e-mail: svetlakova.av@phystesh.edu

Технология использования наночастиц для доставки фотодинамических агентов является перспективным направлением для терапии и диагностики в современной онкологии. Использование фотоактивируемых красителей, активируемых при ближнем ИК-свете (700-900 нм) открывает возможности для биоимиджинга опухолей, а также их лечения при помощи фотодинамического воздействия. В свою очередь наночастицы могут являться носителями для контролируемого высвобождения низкомолекулярных соединений, таких как сенситизаторы или химиопрепараты. Синтезированные на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA) биосовместимы и биodeградируемы, а включение в них магнетита позволяет усилить адресность наночастиц посредством магнитной адресной доставки [1]. Но несмотря на перспективность данного направления, использование наночастиц имеет свои ограничения. В частности, быстрое выведение наночастиц из организма значительно снижает эффективность наночастиц и не позволяет им накопиться в опухоли. Данная работа направлена на синтез наночастиц на основе PLGA-матрицы, нагруженной магнетитом и ближним ИК-красителем, а также декорированной гуманизированным моноклональным антителом, которое избирательно взаимодействует с доменом рецептора эпидермального фактора роста человека 2 (HER2), который сверхэкспрессируется на клетках рака молочной железы. В данной работе изучали зависимость накопления наночастиц в опухоли от вводимой дозы наноагентов, их способа введения и времени циркуляции. Методом МРQ-цитометрии были количественно исследованы параметры накопления адресных наноструктур в HER2-положительных опухолях и показано, что накопление адресных наноструктур (процент от введённой дозы) значительно зависит от вводимой дозы, однако в среднем не превышает 0,6-0,7%, нам же удалось улучшить данный показатель до 1,3%. В ходе дальнейших исследований планируется разработать методы, позволяющие увеличить накопление адресных наноструктур в области опухоли.

Исследование частично поддержано Минобрнауки России, соглашение 075-03-2024-117 проект FSMG-2023-0015 (тесты in vivo) и РФФ, проект № 22-73-10141 (синтез и характеристика наноструктур)

[1] A.S. Sogomonyan, S.M. Deyev, V.O. Shipunova, "Internalization-Responsive Poly (lactic-co-glycolic acid) Nanoparticles for Image-Guided Photodynamic Therapy against HER2-Positive Breast Cancer", *ACS Applied Nano Materials*, vol. 6(13), pp. 11402–11415, 2023.

WHEY PROTEIN ISOLATE-BASED FLUORESCENT MICROGELS FOR THE TARGETED TREATMENT OF URINARY SYSTEM DISEASES

*O. Sindeeva*¹, *D. Terentyeva*¹, *M. Saveleva*², *O. Gusliakova*², *E. Prikhozhenko*²,
*O. Kulikov*³, *D. Gorin*¹, *O. Mayorova*^{2,*}

¹Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia;

²Saratov State University, Saratov, Russia.

e-mail: o.sindeeva@skoltech.ru, oksanaamayorova@gmail.com

Diseases affecting the urinary system, such as urinary tract infections and kidney diseases, are closely interrelated. When left untreated or progressing into a chronic form, localized diseases in one organ of the urinary system can adversely affect the entire system. In this regard, the development of an approach to targeted and complex treatment of the organs of the urinary system, especially the bladder and kidneys, is an extremely urgent task. The study showed the potential of whey protein isolate (WPI)-stabilized fluorescent emulsion microgels for targeted drug delivery in urinary organ therapy [1]. Investigation of stability using confocal microscopy revealed time-dependent degradation of the microgels starting at 72 h. Cytotoxicity studies revealed cell type-dependent responses, showing increased sensitivity in Hek239 and Jurkat cells. A biodegradation assay underscored the role of macrophages in the destruction process of microgel particles. The efficiency of targeting the microgels for urinary system components of the urinary system (kidney or bladder) was assessed by biodistribution using fluorescence tomography and different delivery methods. Systemic administration demonstrated long-term (minimum 5 days) selective accumulation not only in the liver but also in the kidneys. Renal artery injection of microgels resulted in an expected local increase in fluorescence in the target kidney in the first minutes after injection. In contrast, at 1 and 3 h there was an atypical accumulation of the Cy7 fluorescent signal in the opposite kidney. However, at 1 and 5 d the fluorescent signal predominated in the target kidney again and was higher in comparison with systemic administration. Intravesical administration made it possible to maintain a high local concentration of Cy7 in the bladder in the first 3 h. Histological analysis validated the safety of WPI-based microgels using different methods of administration. By fine-tuning the physicochemical properties and delivery methods, the developed microgels offer an adjusted therapeutic approach with reduced side effects. They presenting new prospects for the treatment of urinary system disorders with using both systemic administration and minimally invasive endoscopic approach.

The work was financed by the Fund (project No. 21-75-10042, <https://rscf.ru/en/project/21-75-10042/>).

[1] Mariia S. Saveleva, Mikhail E. Lobanov, Olga I. Gusliakova, Valentina O. Plastun, Ekaterina S. Prikhozhenko, Olga A. Sindeeva, Dmitry A. Gorin, and Oksana A. Mayorova. Mucoadhesive Emulsion Microgels for Intravesical Drug Delivery: Preparation, Retention at Urothelium, and Biodistribution Study. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **15**, 25354–25368, May 2023.

ОБРАТИМАЯ ФОТОДЕГРАДАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

*А.А. Слобожанинов, Д.В. Марасанов,
Е.М. Сзибнев, М.Д. Санникова, Л.Ю. Миронов*

Университет ИТМО, Санкт-Петербург
e-mail: aaslobozhaninov@itmo.ru

Кластеры серебра – один из наиболее перспективных наноматериалов для применения в таких задачах, как создание источников белого света или новых устройств оптической памяти, поскольку они обладают высоким квантовым выходом люминесценции и широким спектром люминесценции [1]. Целью данной работы является исследование фотодеградации люминесценции кластеров серебра в силикатном стекле под действием УФ излучения. Для формирования кластеров была использована матрица стекла состава $15\text{Na}_2\text{O}-5\text{ZnO}-3\text{Al}_2\text{O}_3-70.5\text{SiO}_2-6.5\text{F}$ [2]. Были исследованы кинетики фотодеградации (рис 1а) и восстановления люминесценции кластеров (рис 1б). Облучение образцов привело к значительному снижению интенсивности люминесценции кластеров. Повторная термообработка образцов привела к частичному восстановлению люминесценции. Таким образом, фотодеградация люминесценции кластеров серебра обратима. Предполагается, что фотодеградация кластеров обусловлена фотоиндуцированным переносом электрона.

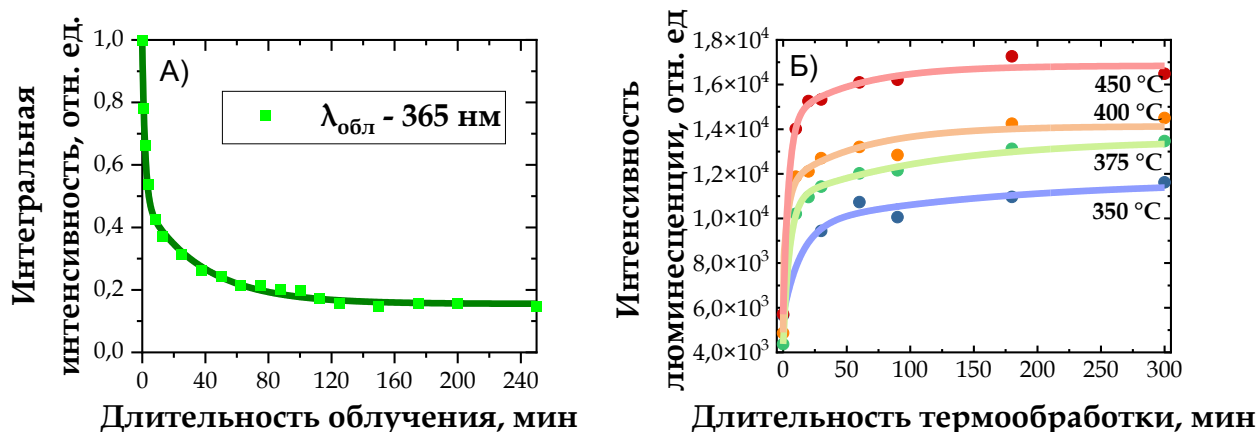


Рис. 1. А) Кинетика фотодеградации люминесценции кластеров серебра при облучении на 365 нм.
Б) Кинетика восстановления интенсивности люминесценции кластеров серебра после термообработки

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-10055).

- [1] Marasanov D. V. et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **22** (2020) 23342.
[2] Mironov L. Y. et al. *ChemPhotoChem*. **7** (2023) e202200320.

НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В СВОЕМ СОСТАВЕ ФЕНИЛЬНЫЕ, ТИОФЕНОВЫЕ И 2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ И РАЗЛИЧНЫЕ КОНЦЕВЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

*Д.Е. Стаканова^{1,2}, В.В. Попова¹, О.В. Борщев¹, Н.М. Сурин¹,
Е.А. Свидченко¹, С.А. Пономаренко¹*

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

e-mail: d.stkn@mail.ru

Люминофоры как функциональные материалы успешно применяются во многих областях науки и техники. Производные 2,1,3-бензотиадиазола играют важную роль среди таких материалов благодаря их уникальным оптическим и электронным свойствам. Люминесцентные свойства таких молекул можно регулировать с помощью различных донорных заместителей [1].

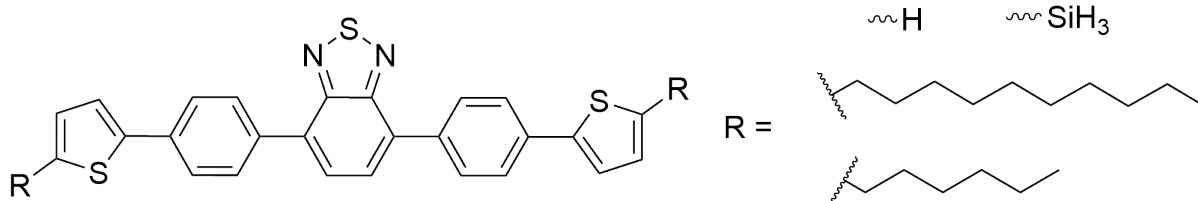


Рис. 1. Химическая структура полученных соединений

Основной целью работы является исследование взаимосвязи химической структуры и свойств данных систем. В связи с этим была синтезирована серия сопряженных соединений на основе 2,1,3-бензотиадиазола, которые содержат в своей структуре донорные тиофеновые и бензольные фрагменты, а также различные концевые заместители. Была разработана оптимальная методика получения данных соединений в условиях Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания (Сузуки), а также исследованы спектральные характеристики полученных соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-13-00255).

[1] Skorotetsky M.S., Krivtsova E.D., Borshchev O.V., Surin N.M., Svidchenko E.A., Fedorov Y.V., Pisarev S.A., Ponomarenko S.A. *Dyes and Pigments*. 2018, **155**, 284-291.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ И ПРИРОДЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА НОВЫХ ФЛУОРОФОРОВ ПИРИДО[2,3-В]ИНДОЛЬНОГО РЯДА

*О.С. Тания*¹, *М.И. Валиева*^{1,2}, *Е.С. Старновская*^{1,2},
Д.С. Кочук^{1,2}, *Г.В. Зырянов*^{1,2}, *О.Н. Чупахин*^{1,2}

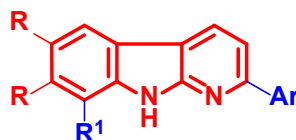
¹ Кафедра органической и биомолекулярной химии, Уральский федеральный университет

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,

E-mail: olga.tania@urfu.ru

Пиридоиндолы (карболины или азакарбазолы) – это класс соединений, представляющий значительный интерес не только из-за широкого спектра биологической активности, но и благодаря многообещающим опто-электронным свойствам [1-3].

В настоящей работе синтезирован новый ряд флуорофоров на основе пиридо[2,3-*b*]индольного акцепторного домена с различными электронодонорными заместителями. На основании полученных результатов фотофизических исследований для флуорофоров **1-4** наблюдался положительный сольватохромизм, доказанный с использованием математической модели Липперта-Матага. При этом производные пиридоиндолов D-A-D типа, содержащие два арильных донорных заместителя, демонстрировали дуальную природу эмиссии из локально-возбужденного состояния (LE-состояния) и состояния внутримолекулярного переноса заряда (ICT-состояние), которое индуцировало сине-зеленое излучение в растворе. Это также подтверждалось двухэкспоненциальным временем жизни флуоресценции исследуемых проб.



**9 образцов
выходы 20-84%**

#	R	R ¹	Ar	λ_{abs} , nm	λ_{em} , nm	Φ^a , %	τ_{av} , ns	$\Delta\mu$, D
1	F	H	Пиридин-2-ил	248, 323	411	72.9	7.2	8.9
2	F	H	Хинолин-2-ил	209, 251, 339	428	72.4	5.5	9.3
3	H	4-C ₆ H ₄ NH ₂	Пиридин-2-ил	239, 270, 322	410, 554	1.5	2.2	16.0
4	H	4-C ₆ H ₄ NEt ₂	Пиридин-2-ил	242, 291, 324	405, 596	0.6	2.4	14.9

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-13-00318).

[1] B. Sk, P. K. Thakre, R. S. Tomar, A. Patra, *Chem. Asian J.* **2017**, 12, 2501 – 2509.

[2] C. W. Lee, J. Y. Lee, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1616–1621.

[3] S. Samala, P. Pallavi, R. Kumar, R. K. Arigela, G. Singh, R. S. Ampapathi, A. Priya, S. Datta, A. Patra, B. Kundu, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14344 –14350.

СОЗДАНИЕ ХИРАЛЬНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$, ОБЛАДАЮЩИХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ С КРУГОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

*Ю.А.Тимкина¹, Е.А. Батуева¹, И.Д. Скурлов¹, Д.А. Татаринов¹,
Е.В. Ушакова^{1,2}, А.П. Литвин^{1,3}*

¹ Международное научно-образовательное учреждение физики наноструктур, университет ИТМО

² Department of Materials Science and Engineering, and Centre for Functional Photonics (CFP),
City University of Hong Kong

³ School of Materials Science & Engineering, Jilin University
e-mail: yu.a.timkina@itmo.ru

Перовскиты являются активно исследуемым материалом с уникальными оптическими свойствами, что позволяет использовать их для создания фотовольтаических устройств, светодиодов и приемников излучения. Однако, создание хиральных нанокристаллов (НК) с кристаллической структурой типа перовскит, обладающих люминесценцией с круговой поляризацией и высокими коэффициентами диссимметрии поглощения и фотолюминесценции, является нетривиальной задачей.

В данной работе были получены хиральные НК перовскита состава $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$, обладающие люминесценцией с круговой поляризацией (circular polarized luminescence, CPL). Хиральность обеспечивается за счет присоединения к поверхности НК хирального лиганда – R-(+)-, (S)-(-)- α -метилбензиламина (R-/S-methylbenzylamine, R-/S-MBA), для чего синтезированные НК CsPbCl_3 , диспергированные в толуоле, обрабатывали хиральной солью R-/S-MBA:Br. Сохранение структуры и формы НК подтверждено электронной микроскопией и рентгеноструктурным анализом. Сигналы кругового дихроизма наблюдаются на длинах волн 467 и 416 нм, что соответствует первому и второму экситонному переходу, а соответствующие значения коэффициента диссимметрии g_{abs} составляют $7,0 \cdot 10^{-5}$ и $9,4 \cdot 10^{-5}$. На Рис. 1 представлены спектры CPL полученных хиральных образцов. Спектры сигналов CPL имеют зеркальную симметрию, соответствующую солям R-/S-MBA:Br, а их положение соответствует спектрам фотолюминесценции НК. Коэффициенты диссимметрии фотолюминесценции g_{lum} составляют $\pm 3,4 \cdot 10^{-2}$ для обоих образцов.

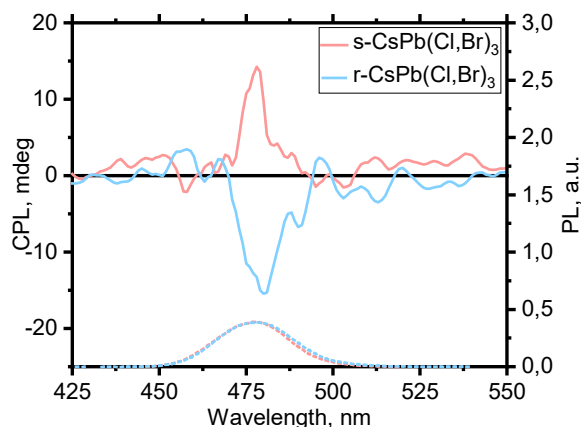


Рис. 1. Спектры круговой поляризации люминесценции (CPL) хиральных НК перовскита $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-10131).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ БИССТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ С КУКУРБИТ[7]УРИЛОМ И ДНК

М.А. Устимова, Е.Ю. Черникова, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
e-mail: ustimova.maria@yandex.ru

Флуоресцентные супрамолекулярные ансамбли представляют собой перспективный класс функциональных систем благодаря легко настраиваемым свойствам флуоресценции и хорошей реакции на внешние раздражители. В рамках данного исследования был синтезирован новый бисстириловый краситель **1** (рисунок 1), способный участвовать в комплексообразовании с молекулой кукурбит[7]урилы (CB[7]) и ДНК тимуса телят.

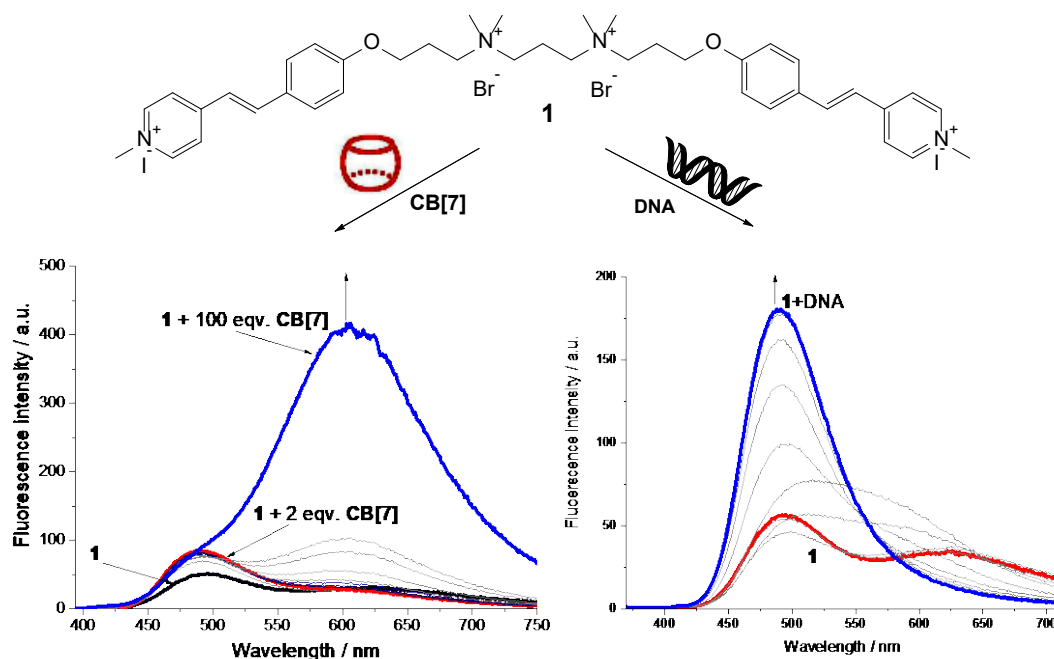


Рис. 1. Структура бисстирилового красителя **1** и спектры флуоресценции красителя **1** в присутствии CB[7] и ДНК тимуса телят.

В данной работе были проведены исследования, направленные на изучение капсулирования красителя **1** с CB[7], а также взаимодействия красителя с биомолекулой ДНК. Методами абсорбционной, флуоресцентной, КД- и ЯМР- спектроскопии были изучены физико-химические свойства красителя **1** в составе бинарных и тройных комплексов с молекулами ДНК и CB[7]. Проведенные исследования позволили выявить структурные фрагменты в составе красителя, влияющие на формирование архитектуры супрамолекулярного ансамбля.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-23-00594).

СОЗДАНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МИКРОФЛЮИДНОЙ СИСТЕМЫ С G-КВАДРУПЛЕКС/ГЕМИНОВЫМ КОМПЛЕКСОМ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА

*П.В. Филатов, М.В. Неклесова, А.Г. Бондаренко, А.В. Палехова,
Д.А. Горбенко, Д.Р. Дададжанов*

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург
e-mail: filatov@scamt-itmo.ru

Своевременное выявление изменений в концентрации активных форм кислорода – маркеров окислительного стресса в клетке – представляет собой способ медицинского скрининга метаболических, психоневрологических, онкологических, сердечно-сосудистых и других заболеваний [1].

Для анализа содержания активных форм кислорода в образце используются электрохимические методы, электронный спиновый резонанс, масс-спектрометрия, спектрофотометрия, высокопроизводительная жидкостная хроматография и флуоресцентная спектроскопия [1]. Однако высокая стоимость и необходимость в высококвалифицированном персонале делают актуальным разработку других способов детекции активных форм кислорода.

Возможным решением является использование микрофлюидных сенсоров, позволяющих проводить быстрый и дешевый анализ в компактном формате. Более того, приборы на основе микрофлюидики обладают возможностью создания закрытой системы, что позволяет добиваться более стабильных условий протекания реакции и детекции сигнала. Для повышения чувствительности и точности таких приборов возможно введение в состав системы различных амплифицирующих сигнал агентов, таких как гуаниновый квадруплекс (G4).

G-квадруплекс (G4) — это вторичная структура ДНК, образованная последовательностью, богатой гуанином [2], которая способна образовывать комплекс с геминем (Hem). G4/Hem комплекс обладает пероксидазной активностью: в присутствии перекиси водорода, которая является представителем активных форм кислорода, происходит окисление различных субстратов, сопровождающееся хемилюминесценцией в случае люминола и люцигенина.

Чувствительность систем обнаружения на основе G4/Hem комплекса можно повысить за счет их модификаций [3, 4]. Примером модификации является включение в систему золотых или серебряных наночастиц (НЧ), которые не изменяют состав реакционной смеси и усиливают люминесценцию за счет плазмонного резонанса, свойственного данным НЧ.

В данной работе предложен хемилюминесцентный сенсор на основе G4/Hem комплекса и плазмонных НЧ, интегрированный в микрофлюидный формат. G4/Hem комплекс, хорошо показавший себя для детекции пероксида водорода [5], ранее не использовался в сочетании с микрофлюидными технологиями и НЧ для обнаружения активных форм кислорода.

Таким образом, использование комбинации плазмонных усилителей в системе с G4/Hem комплексом в закрытых МФ системах может стать новой ступенью в создании диагностических устройств.

Это исследование было поддержано грантом Российского научного фонда N 23-72-00045.

[1] Duanghathaipornsuk S. et al. Detection technologies for reactive oxygen species: fluorescence and electrochemical methods and their applications // *Biosensors*. – 2021. – Т. 11. – №. 2. – С. 30.

[2] Jana J., Weisz K. Thermodynamic Stability of G-Quadruplexes: Impact of Sequence and Environment // *ChemBioChem*. – 2021. – Т. 22. – №. 19. – С. 2848-2856.

[3] Grijalvo S. et al. Tuning G-quadruplex nanostructures with lipids. Towards designing hybrid scaffolds for oligonucleotide delivery // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – Т. 22. – №. 1. – С. 121.

[4] Mao X. et al. Efficient Biocatalytic System for Biosensing by Combining Metal–Organic Framework (MOF)-Based Nanozymes and G-Quadruplex (G4)-DNAzymes // *Analytical Chemistry*. – 2022. – Т. 94. – №. 20. – С. 7295-7302.

[5] Zhu Q. et al. Determination of Hydrogen Peroxide and Silver Ions Using G-Quadruplex/Hemin Catalyzed Luminol Chemiluminescence // *Analytical Letters*. – 2022. – Т. 55. – №. 8. – С. 1179-1191.

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ДИФЕНИЛ-1,3-ПРОПАДИОНА

М.В. Филиппов,^{a,б} Ю.Н. Кононевич,^б Д.С. Ионов,^б А.М. Музафаров,^б

^a Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, Москва

E-mail:maksim_filippov_000@mail.ru

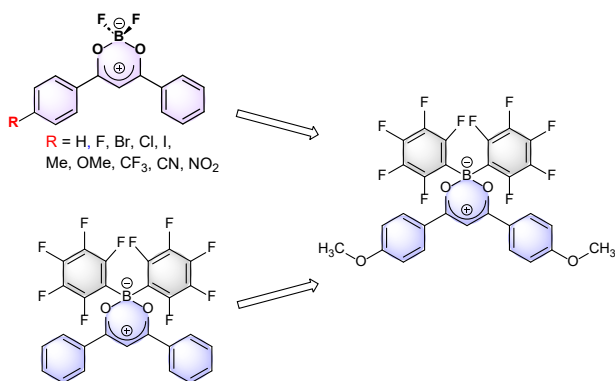
^б Институт Элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской Академии Наук, Москва

^в Центр фотохимии, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Российская академия наук, Москва

В последнее время большое внимание привлекают борные комплексы производных 1,3-дифенил-1,3-пропандионов, обладающие интенсивной флуоресценцией как в растворе, так и в кристаллах, однако основным недостатком этих комплексов является низкая гидролитическая стабильность, ограничивающая их применение, например, для клеточной визуализации. На данный момент отсутствуют систематические работы по изучению взаимосвязи между структурой и гидролитической стабильностью соединений данного класса, что представляет собой большой практический интерес.

В данной работе была изучена кинетика реакции гидролиза ряда производных DBMBF₂ при различной температуре. Сопоставив природу заместителя в фенильном кольце и значения констант скорости гидролиза, было установлено, что донорные заместители увеличивают стабильность комплексов, тогда как для акцепторных заместителей наблюдается обратный эффект.

Использование пентафторфенильных заместителей при атоме бора значительно повышает устойчивость комплексов благодаря их гидрофобности, что было показано ранее [1]. Таким образом, введение донорных групп в комплексы, содержащие пентафторфенильные циклы, позволило увеличить их гидролитическую стабильность на несколько порядков по сравнению с незамещенным DBMBF₂ (табл.1).



Соединение	$k \times 10^6$ (с ⁻¹), 60 °С
DBMBF ₂	919 ± 3
DBMBF ₂ -OCH ₃	193.9 ± 0.8
DBMBF ₂ -CN	9060 ± 50
DBMB(C ₆ F ₅) ₂	32.6 ± 0,1
CH ₃ O-DBMB(C ₆ F ₅) ₂ -OCH ₃	0.44 ± 0.06

Таблица 1. Константы скорости реакции гидролиза борных комплексов.

Также было показано, что ряд метоксипроизводных DBMB(C₆F₅)₂ проявляет сольватохромизм, который объясняется внутримолекулярным переносом заряда в первом возбужденном состоянии.

[1] *High Energy Chemistry*, 2021, Vol. 55, No. 5, pp. 368–374.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АП-КОНВЕРСИОННОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИМЕРА 9,10-ДИФЕНИЛАНТРАЦЕНА И ПОРФИРИНАТА ПЛАТИНЫ

А.Г. Хчоян^{1, 2}, *А.С. Белова*²,
*В.Н. Гутров*³, *Д.С. Ионов*³, *Ю.Н. Кононович*², *А.М. Музафаров*^{2, 4}

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

³ Центр фотохимии ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

⁴ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

e-mail: khchoyan.arevik@mail.ru

Органические люминофоры на основе функциональных производных 9,10-дифенилантрацена (DPA) находят применение в качестве органических светоизлучающих диодов (ОСИД), металлоорганических структур (МОС), а также в фотокаталитических и биологических областях. Кроме того, производные DPA применяются в качестве излучателей в системах с ап-конверсионной люминесценцией, в результате которой последовательное поглощение двух или более фотонов приводит к испусканию света с более короткой длиной волны, чем длина волны возбуждения [1]. В настоящее время одним из процессов, разработанных для генерации данного вида люминесценции, является ап-конверсия на основе триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) [2].

В данной работе были изучены фотофизические свойства димера di-DPA, в структуре которого два фрагмента 9,10-дифенилантрацена привиты на дифункциональный гексаметилтрисилоксан (рис. 1).

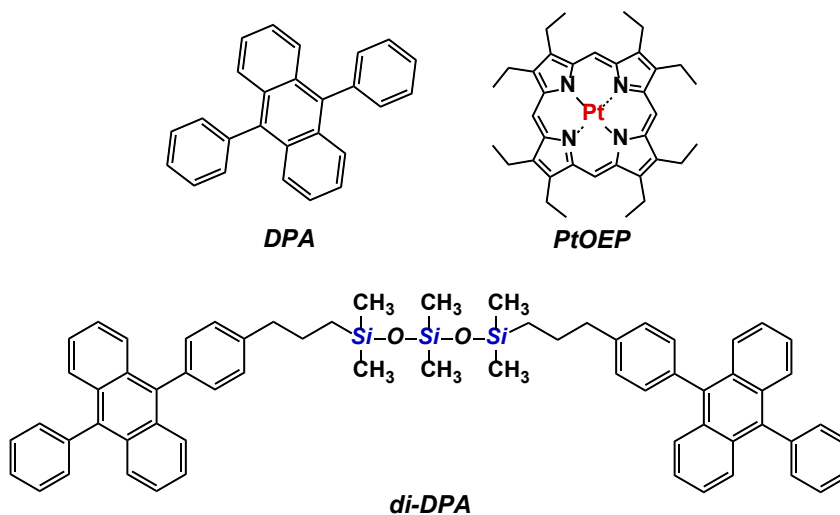


Рис. 1. Структуры 9,10-дифенилантрацена, димера di-DPA, а также PtOEP

Методом импульсного фотолиза исследованы свойства ап-конверсионных систем, в которых сенсбилизатором являлся октаэтилпорфирилат платины (II) (PtOEP), в качестве излучателей применялись как DPA, так и di-DPA.

[1] Aulin, Y. V., Van Seville, M., Moes, M., & Grozema, F. C. *RSC advances*, 2015, **5** (130), 107896-107903.

[2] Greay, V., Dzebo, D., Lundin, A., Alborzpour, J., Abrahamsson, M., Albinsson, B., & Moth-Poulsen, K. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3** (42), 11111-11121.

**ОБРАТИМАЯ И НЕОБРАТИМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ НА
ОСНОВЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЕНЗОАТОВ Tb И Eu**

Л.О. Целых, В.Ю. Кожевникова (Худолеева), В.В. Уточникова

Химический факультет, МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: tcelykhlo@my.msu.ru

Температура является наиболее часто измеряемым параметром во всех природных и инженерных системах. В то же время большинство известных датчиков температуры неприменимы для измерения движущихся объектов или при ограниченном доступе к поверхности и на микроуровне. Бесконтактная люминесцентная термометрия является решением таких проблем благодаря своей быстрой реакции, высокому тепловому и пространственному разрешению и высокой температурной чувствительности. Комплексы тербия-европия являются перспективными люминесцентными материалами благодаря своим узким полосам люминесценции, Стоксову сдвигу, длительным времена жизни и яркой люминесценции, а также возможности использования соотношения полос люминесценции ионов двух металлов в качестве отклика, что устраняет необходимость в дополнительной калибровке готового датчика. Тем не менее, люминесцентные материалы на основе комплексов лантанидов, сенсорная реакция которых основана только на эффективности температурно-зависимой передачи энергии, имеют низкие значения температурной чувствительности. Способом повышения чувствительности может стать введение дополнительного процесса, зависящего от температуры, который при этом происходит с разной эффективностью для Tb³⁺ и Eu³⁺.

Мы предположили, что, поскольку координированные к лантанидам молекулы воды гасят люминесценцию Tb³⁺ и Eu³⁺ с разной эффективностью, дегидратация при нагревании существенно повлияет на спектр люминесценции.

Для проверки этой гипотезы были использованы гидратированные гетерометаллические бензоаты. Водная суспензия Tb_{0.97}Eu_{0.03}(bz)₃(H₂O)_n достигла максимальной температурной чувствительности 55 %/С при 65°С, что является максимальным значением для люминесцентных термометров. При этом чувствительность обусловлена процессами отщепления и присоединения молекул воды, которые происходят в различных температурных диапазонах при нагревании и охлаждении суспензии. Порошки бензоатов тербия-европия обладают температурной чувствительностью в диапазоне 25-400°С. При этом максимальная температурная чувствительность наблюдается именно при структурных изменениях в комплексах - при дегидратации (50-100°С). За счёт гидрофобных свойств лиганда дегидратация происходит необратимо и порошки Tb_{1-x}Eu_x(bz)₃(H₂O)₂ можно использовать в качестве сенсора на перегрев более 80 °С в процессах, где невозможен контроль температуры в реальном времени.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 20-73-10053).

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦИРКОНА, АКТИВИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ И ВАНАДИЕМ

А.А. Шакирова, Б.Е. Бураков, Е.В. Дементьева, Т.Б. Попова, М.В. Заморянская

ФТИ им. А. Ф. Иоффе
e-mail: azaliya.s@inbox.ru

В данной работе исследовались особенности люминесценции кристаллов циркона активированного европием и ванадием $ZrSiO_4:Eu$ и $ZrSiO_4:Eu,V$. Цирконы - хорошо исследованные кристаллы, которые обладают тетрагональной сингонией и принадлежат пространственной группе I41. При легировании цирконов Eu^{3+} возникают точечные дефекты, которые сильно влияют на люминесценцию [1,2]. Исследование механизмов люминесценции данных материалов приведет к лучшему пониманию природы люминесценции трехвалентный RE^{3+} .

Исследуемые кристаллы $ZrSiO_4:Eu$ и $ZrSiO_4:Eu,V$ были синтезированы методом флюса. Полученные образцы были исследованы методами рентгеноспектрального микроанализа и локальной катодолуминесценции (КЛ).

Люминесценция кристаллов цирконов неоднородна, наблюдается зональность (Рис. 1). Для $ZrSiO_4:Eu$ неоднородность люминесценции определяется распределением точечных дефектов, а не содержанием европия, для $ZrSiO_4:Eu,V$ на люминесценцию европия влияет содержание ванадия. Было определено, что наибольшая интенсивность европия наблюдается при содержании ванадия 0,1 ат.%. Исследование спектров КЛ европия показало, что европий занимает минимум три неэквивалентных позиции.

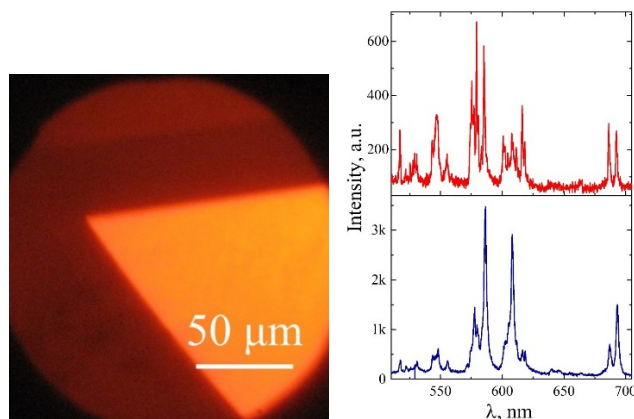


Рис. 1. $ZrSiO_4:Eu,V$: слева – КЛ изображение; справа – КЛ спектр при температуре 77 К в разных зонах.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-23-00465).

[1] Wu M. et al. Energy transfer of wide band long persistent phosphors of Sm^{3+} -Doped $ZrSiO_4$ // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – Т. **251**. – С. 123086.

[2] Gaft M. et al. Laser-induced Eu^{3+} luminescence in zircon $ZrSiO_4$ // *Journal of luminescence*. – 2000. – Т. **87**. – С. 1032-1035.

НАНОЛЮМИНОФОР $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ В КАЧЕСТВЕ НАНОТЕРМОСЕНОРА

*А.Г. Шмелев*¹, *Л.А. Нуртдинова*^{1,2}, *А.В. Леонтьев*¹, *Д.К. Жарков*¹,
Р.Р. Заиров^{2,3}, *С.В. Федоренко*³, *А.Р. Мустафина*³, *В.Г. Никифоров*¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН

²ФГАОУ ВО “Казанский (Приволжский) федеральный университет”

³Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН
e-mail: sgartjom@gmail.com

В последнее время особый интерес вызывает измерение различных физических полей в нано- и микро-масштабе. Наиболее простой пример это измерение температуры. В отличие от макромасштабов, где одним из самых простых и точных методов является контактное измерение температуры, в микромасштабе теплоёмкость или геометрические размеры зонда могут существенно изменить измеряемый параметр или даже уничтожить сам объект измерения.

Очевидным выбором становятся бесконтактные методы измерения. Самый простой метод — измерение интенсивности или длины волны излучения ИК диапазона. Однако дифракционный предел и проблемы с фокусировкой и детектированием излучения в диапазоне 3-7 мкм приводят к невозможности использовать этот прямой подход для бесконтактного измерения температуры микрообъектов.

Таким образом, при выборе бесконтактного метода измерения температуры выбор падает на люминесцентные методы. Для повышения пространственного разрешения можно использовать сложные методы конфокальной микроскопии, или же пойти противоположным путём и использовать микро- и нанобъекты, излучение которых можно возбудить и собрать более простыми установками. Соответствующие люминесцентные метки можно разделить на три класса: люминесцирующие белки которые непосредственно присоединяются к исследуемому объекту, классические (даунконверсионные) наночастицы и апконверсионные наночастицы которые размещаются рядом с исследуемым объектом или связываются различными методами.

В предыдущей работе [1] мы попытались использовать одновременно два комплекса: $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ [2] и $\text{NaYF}_4:\text{Eu},\text{Gd}$ [3]. Комплекс рутения использовался как датчик, параметры люминесценции которого сравнивались с люминесценцией ионов европия. В данной работе мы исследовали возможность использования только наночастиц с комплексами рутения.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-42-10012 <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>).

1. Нуртдинова Л.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. Физ.*, 2023, **87**, 12, с. 1730–1734
2. Fedorenko S. et al. // *Nanoscale*, 2019, **11**, 34, P. 16103.
3. Kolesnikov I.E. et al. // *New J. Chem.*, 2021, **45**, P. 10599.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УСИЛЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ВБЛИЗИ АНИЗОТРОПНЫХ НАНОЧАСТИЦ С НЕСКОЛЬКИМИ ПЛАЗМОННЫМИ МОДАМИ ПРИ ДВУХФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

М.А. Шокова, В.Е. Боченков

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

Известно, что при взаимодействии наночастиц благородных металлов со светом с длиной волны в видимом диапазоне возможно возбуждение локализованного поверхностно-плазмонного резонанса (ППР), приводящее к появлению вблизи поверхности металла областей с повышенной интенсивностью электромагнитного поля. В свою очередь, это может значительно повлиять на процессы возбуждения и релаксации молекул флуорофоров, находящихся вблизи наночастиц [1]. В зависимости от степени спектрального перекрытия между полосой ППР и полосой поглощения либо испускания флуорофора можно достичь увеличения констант скоростей возбуждения или испускания.

В последнее время активно изучаются металлические наноструктуры с несколькими плазмонными модами для одновременного перекрытия с полосами поглощения и испускания белка, причем для этого необходимо пространственное совпадение областей повышенного электрического поля для обеих мод [2]. При однофотонном возбуждении вклады усиления однофотонного поглощения и испускания в усиление сигнала примерно одинаковы.

С практической точки зрения значительный интерес вызывает возможность двухфотонного возбуждения флуоресценции светом ближнего ИК-диапазона.

В данной работе с помощью численного моделирования методом конечных разностей во временной области (FDTD) было изучено усиление флуоресценции красного флуоресцентного белка eqFP670 вблизи наночастицы серебра с формой нанобруса и соотношением длины к толщине 1:1.55. Данная частица имеет две плазмонные моды, близкие по энергии к полосе двухфотонного поглощения (1180 нм) и к полосе испускания (670 нм) хромофора eqFP670 (рис.1б). Рассчитанный спектр экстинкции наночастицы серебра представлен на рис.1а. Рассчитанный коэффициент усиления флуоресценции при двухфотонном возбуждении оказался равен 10^3 .

Показано, что при двухфотонном возбуждении основной вклад в усиление интенсивности флуоресценции вносит локальное усиление электромагнитного поля на длине волны двухфотонного поглощения флуорофора.

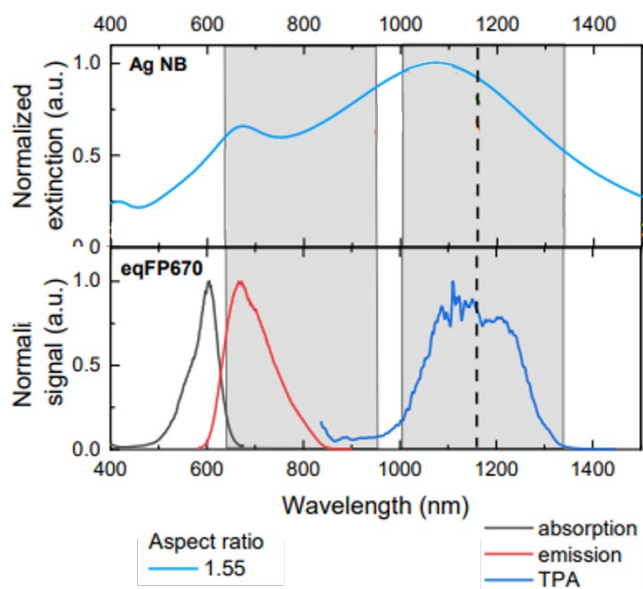


Рис.1. а) Рассчитанный спектр экстинкции нанобрусков Ag с соотношением длины и ширины 1.55; б) Спектры поглощения при одно-(черный) и двухфотонном возбуждении (синий) и спектр испускания (красный) белка eqFP670.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-13-00126.

- [1] Олейников В.А., Соловьева Д.О., Зайцев С.Ю. Нанобиогибридные структуры на основе плазмонных или флуоресцентных наночастиц и ретиналь-содержащих белков // Успехи биологической химии. 2020, т. 60. с. 411-444.
[2] Bochenkov, V., Lobanova, E., Shakhov, A., Astafiev, A., Bogdanov, A., Timoshenko, V., Bochenkova, A. Plasmon-enhanced fluorescence of EGFP on short-range ordered Ag nanohole arrays // Nanomaterials. 2020, №10. p. 2563-2574.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МОНАЦИТОПОДОБНЫХ ОРТОФОСФАТОВ РЗЭ

Ю.В. Щапова, Л.И. Богданова, З.А. Михайловская, С.Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого
e-mail: shchapova@igg.uran.ru

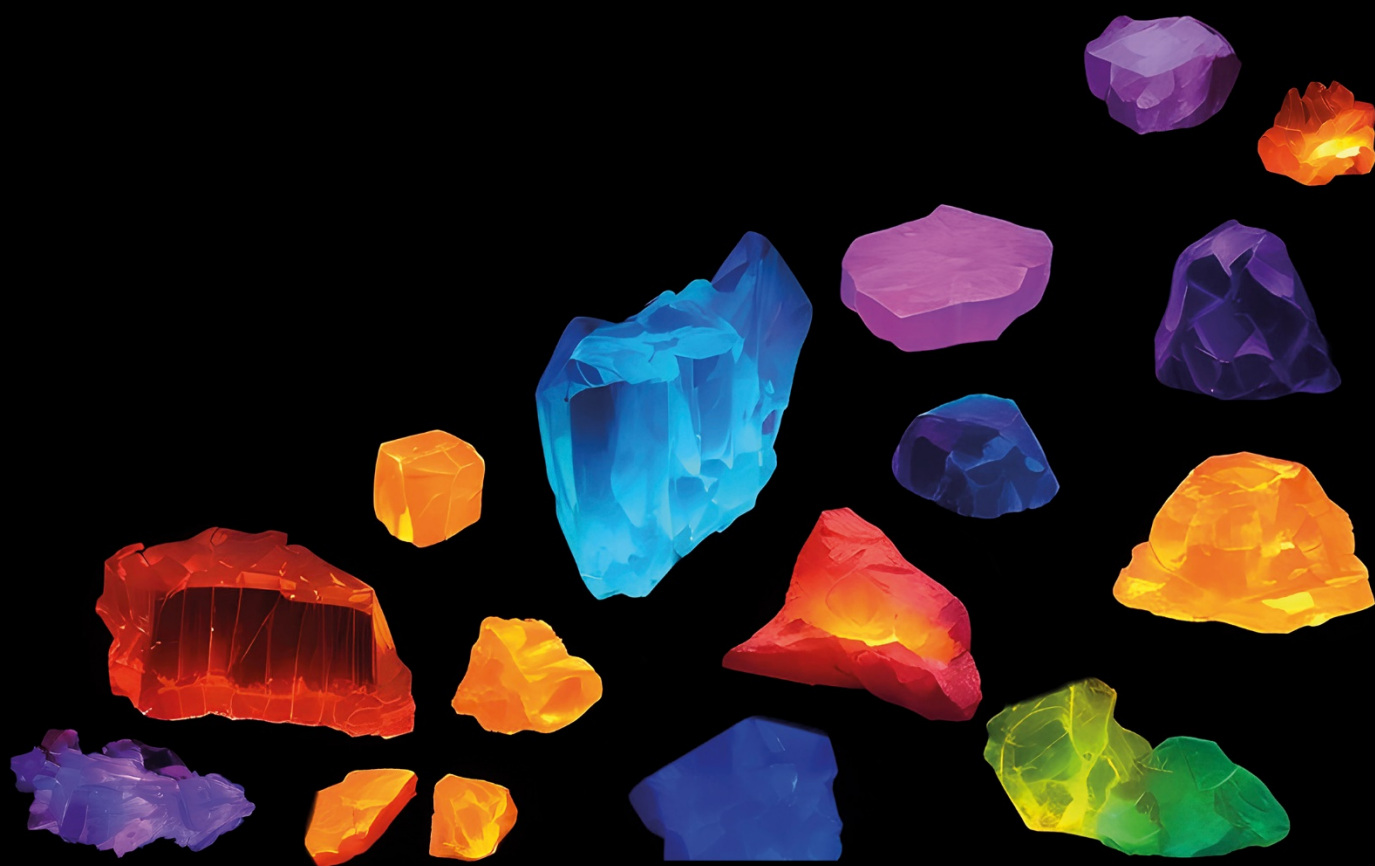
Ортофосфаты легких РЗЭ (La - Gd) со структурой монацита (*пр.гр. P2₁/n*) характеризуются высокой механической, термической, химической, радиационной стойкостью и обладают высокой изоморфной емкостью, что позволяет допировать их как редкоземельными (Er³⁺, Yb³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺, Ce³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ и др.), так и другими катионами (Mn²⁺, Pb²⁺, Zr⁴⁺ и др.). Указанные свойства фосфатов делают их одними из перспективных люминофоров с перестраиваемым спектром и цветом фотолюминесценции за счет варьирования типа и концентрации ионов-активаторов и сенсibilизаторов. Свойства основной фосфатной матрицы также имеют важное значение в процессах передачи возбуждения и величины выхода фотолюминесценции. В настоящей работе рассмотрено влияние химического состава на структуру и фотолюминесцентные свойства многокомпонентных монацитоподобных матриц. Методом соосаждения с последующим отжигом (прекурсоры – нитраты исходных РЗЭ, дигидрофосфат аммония, *pH*=2, температуры отжига 230, 500, 800, 1000, 1200 °С) синтезированы керамики переменного состава твердых растворов (La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy)PO₄, а также LaPO₄: Pb²⁺, Zr⁴⁺. Однофазная моноклинная структура соединений подтверждена данными рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Проанализированы спектры свечения Nd³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺ в зависимости от состава матрицы (спектрометр Horiba LabRam HR 800 Evolution, возбуждение лазерным излучением с длиной волны 488 нм, T=77К, спектральное разрешение ~ 0,1 нм, пространственное разрешение ~ 2 мкм). На примере эмиссионных переходов Nd³⁺ (⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2}) показано закономерное смещение свечения в низкоэнергетическую область и уширение спектральных линий с ростом среднего значения силы ионного поля катиона в соединениях: $\sum_i C_i \frac{Q_i}{R_i^2}$, где C_i – атомная доля, Q_i – формальный заряд, R_i – ионный радиус катиона i. Степень структурного разупорядочения матриц - твердых растворов ортофосфатов – количественно охарактеризована с использованием значений ширины валентных мод колебаний PO₄-тетраэдров в спектрах комбинационного рассеяния света, а также значений ширины эмиссионных линий Nd³⁺; последние ранее эффективно использовались в качестве структурных зондов радиационного разупорядочения природных U,Th-содержащих цирконов и монацитов [1]. Обсуждается роль катионов Pb²⁺ и Zr⁴⁺ в спектрах свечения ортофосфата LaPO₄: Pb, Zr.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН.

[1] Lenz C., Talla D., Ruschel K., Škoda R., Götze J., Nasdala L. Factors affecting the Nd³⁺(REE³⁺) luminescence of minerals. *Mineral. Petrol.* 2013. **107**. 415 – 428.



ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ



ПРОИЗВОДНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕИНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕЗОГЕНЫ

Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В.

Ивановский государственный университет
e-mail: ob_akopova@mail.ru

Одной из задач современной химии является получение новых органических соединений с перспективными для применения свойствами, в том числе люминесцентными. С помощью молекулярного дизайна структуру, а, следовательно, и свойства соединений можно целенаправленно изменять [1]. Большой интерес вызывают представители гетероциклической природы [1-3], и среди них особое место занимают производные флуоресцеина (**I**) и его аналога – эозина (**II**), у которых впервые в 2011 году была обнаружена замедленная флуоресценция [1]. Она характеризуется высоким квантовым выходом, который влияет на повышение эффективности работы приборов на основе таких гетероциклических соединений [1]. Придание структурам **I** и **II** жидкокристаллических свойств [3] поможет расширить области их практического применения. С этой целью, пользуясь прогностическим методом молекулярных параметров (ММП) [2], разработанным нами ранее для поиска соединений с колончатым (Col) мезоморфизмом, были протестированы модифицированные структуры **III** и **IV**.

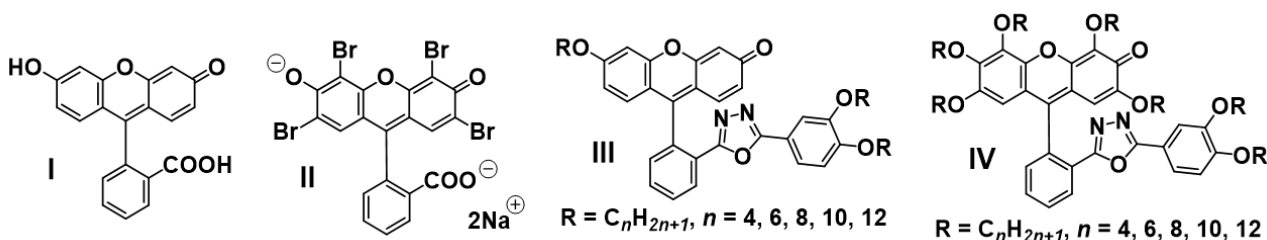


Рисунок. Флуоресцеин **I**, эозин **II** и их производные **III** и **IV**

Моделирование и оптимизация молекулярных структур выполнены в программе HyperChem 8.0, ММ⁺. Расчет молекулярных параметров и прогноз возможности проявления Col-мезоморфизма представителями гомологических серий **III** и **IV** проведены с использованием программы *CMP ChemCard* [2]. По данным прогноза соединения **IV** более склонны к проявлению Col-мезоморфизма (таблица).

Таблица. Результаты прогноза Col-мезоморфизма соединениями **III** и **IV**

Соединение	Номер гомолога, <i>n</i>				
	4	6	8	10	12
III	±	±	±	±	–
IV	–	+	+	+	+

Разработана стратегия синтеза соединений **III**, **IV** с целью проверки данных прогноза.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ № FZZM-2023-0009.

[1] Yang Z., Mao Z., Xie Z. at all. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46** (3), 915.

[2] Usol'tseva N.V., Akopova O.B., Smirnova A.I. et al. *Phase Transit.*, 2017, **90**, 800.

[3] Tober N., Rieth T., Lehmann M., Detert H. *Chem. Eur. J.*, 2019, **25** (67), 15295.

СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТОВ $\text{Na}_{1-x}\text{Tb}_{x/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

Е.А. Асабина¹, В.А. Седов¹, Д.В. Дейнеко², В.И. Петьков¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

²МГУ имени М.В. Ломоносова

e-mail: elena.asabina@inbox.ru

Интерес к фосфатам структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP/NASICON) объясняется перспективой их применения в качестве высокотехнологичных керамик, стойких к повышенным температурам и перепадам температур. В последние годы NZP-фосфаты, включающие редкоземельные элементы, изучаются в качестве люминесцирующих материалов, устойчивых к разрушающим факторам окружающей среды.

В настоящей работе проведен синтез, исследование строения и люминесцентных свойств фосфатов состава $\text{Na}_{1-x}\text{Tb}_{x/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$).

Образцы синтезированы методом Печини (финальная температура отжига – 670°C) и изучены методами порошковой рентгенографии (Shimadzu XRD-6000), ИК-спектроскопии (Shimadzu FTIR-8400S), сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (JEOL JSM-7600F). Спектры возбуждения (ВФЛ) и излучения (ФЛ) фотолюминесценции получены с помощью спектрофлуориметра Agilent Cary Eclipse.

Крайние члены изученного ряда относятся к одному структурному типу (NZP), но различаются симметрией ячейки. Фосфат $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}c$, $\text{Tb}_{1/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1$) – в пр. гр. $R\bar{3}$. Согласно полученным результатам, в системе $\text{Na}_{1-x}\text{Tb}_{x/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ наблюдался диморфизм с образованием NZP-твердых растворов различной симметрии: $0 \leq x \leq 0.4$ ($R\bar{3}c$) и $0.5 \leq x \leq 1.0$ ($R\bar{3}$).

Для подтверждения результатов проведено структурное исследование фосфата $\text{Tb}_{1/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. Основу его структуры составляет каркас $\{[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^{-}\}_{3\infty}$, в котором атомы Ti скоординированы шестью атомами кислорода от PO_4 -тетраэдров. Внутри колонок полиэдров находятся октаэдрически координированные полости, которые расщепляются на два типа позиций: один из них на $2/3$ заселен катионами Tb^{3+} , а другой тип остается вакантным.

Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 543$ нм) и излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм) фотолюминесценции демонстрируют стандартные переходы ионов Tb^{3+} . Ввиду достаточно большой концентрации ионов Tb^{3+} переходов с уровня $^5\text{D}_3$ не зарегистрировано за счет эффекта кросс-релаксации. На спектрах ФЛ доминирует полоса при в области 530-550 нм, соответствующая переходу $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$. При повышении концентрации Tb^{3+} в твердом растворе концентрационного тушения зафиксировано не было. Так, интегральная интенсивность ФЛ для $\text{Na}_{1-x}\text{Tb}_{x/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ при переходе от $x = 0.7$ к $x = 1.0$ возрастает в 10 раз.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-23-00044), <https://rscf.ru/project/23-23-00044/>.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦЕРИЯ И СРЕДЫ СПЕКАНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ YAG: Ce³⁺

Д.П. Бедраков, Ф.Ф. Малявин, В.А. Лапин, Е.А. Бражко

Северо-Кавказский федеральный университет
e-mail: dima.bedrakov@mail.ru

Керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного катионами церия (YAG: Ce³⁺), является перспективным материалом для создания высокоэффективных светоизлучающих устройств белого света. Керамика YAG: Ce³⁺ обладает превосходными механическими и оптическими свойствами, а также высокой теплопроводностью (около 10 Вт/м·К), что обеспечивает долговременную работу устройства без ухудшения люминесцентных свойств. Внимание исследователей направлено на смещение излучения YAG: Ce³⁺ в длинноволновую область так как интенсивность излучения в красной области спектра очень мала. Одним из способов достижения данной задачи является увеличение концентрации легирующей примеси Ce³⁺ в гранате (YAG). В данной работе была получена и исследована высоколегированная керамика YAG: Ce³⁺, с концентрацией церия от 0,05 до 0,6 ф.ед. Целью работы являлось исследование влияния концентрации церия и среды спекания (в среде Ar-H₂ и в вакууме) на спектрально-люминесцентные характеристики керамики YAG: Ce³⁺.

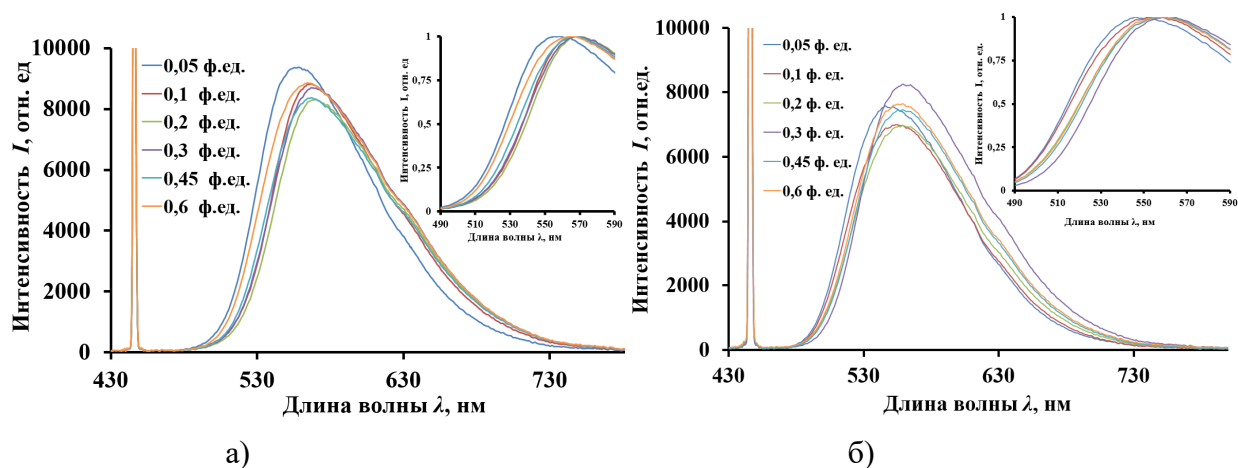


Рисунок 1 – Спектры люминесценции образцов, полученных в среде Ar-H₂ (а) и в вакууме (б). Длина волны возбуждения 445 нм.

Показано, что образцы керамики YAG: Ce³⁺, полученные при спекании в среде аргона и водорода, обладают более высокой интенсивностью люминесценции по сравнению с образцами, синтезированными в вакууме. Посредством увеличения концентрации церия от 0,05 до 0,2 ф. ед. продемонстрирована возможность смещения длины волны максимума интенсивности люминесценции (λ_{max}). При спекании в восстановительной среде Ar-H₂ смещение λ_{max} составило от 546 нм до 570 нм, а при спекании в вакууме – от 546 до 559 нм. Было установлено, что использование концентраций церия более 0,2 ф. ед. является не эффективным по причине отсутствия дальнейшего смещения длины волны максимума интенсивности люминесценции в красную область спектра.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (FSRN-2022-0015) с использованием научного оборудования центра коллективного пользования СКФУ.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭРБИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ ZBLAN

М.Н. Бреховских, Л.А. Ваймугин, В.В. Винокурова

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Функциональные оптические материалы на основе фторцирконатных стекол в системе ZBLAN (ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF), активированных ионами РЗЭ, имеют значительные перспективы применения в качестве активных сред, люминесцирующих в ИК-диапазоне.

Синтез стекол состава $58ZrF_4-(20-x)BaF_2-xBaCl_2-2LaF_3-3AlF_3-17NaF+yErF_3$ ($x = 0, 14.4, 20$; $y = 0, 0.3, 1, 4$) проведен высокотемпературным методом в атмосфере аргона.

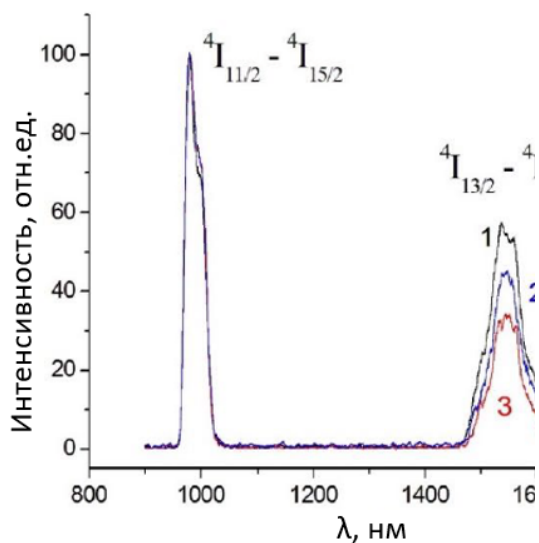


Рис. 1. Спектры люминесценции хлор-фторцирконатных стекол с 4% ErF_3 :
1 – фторидное стекло, 2 -14.4% $BaCl_2$,
3 – 20% $BaCl_2$

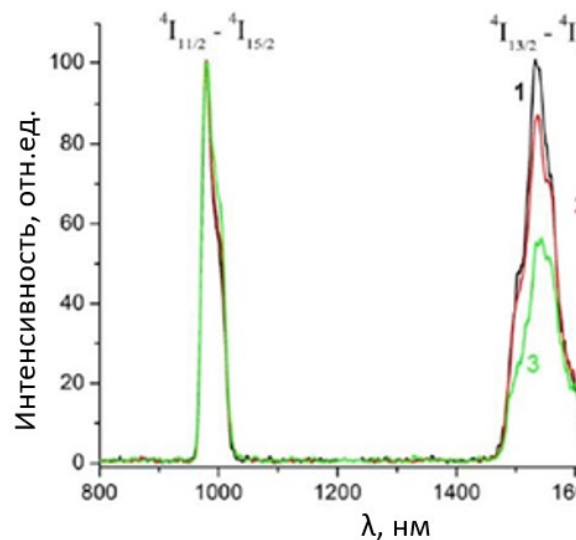


Рис. 2. Спектры люминесценции Er^{3+} во фторцирконатном стекле: 1 – 0.3% ErF_3 ,
2 – 1% ErF_3 , 3 - 4% ErF_3

Обнаружено, что на соотношение между интенсивностями переходов с разных уровней ($^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$) влияет состав матричного стекла и концентрация эрбия. На рис. 1 и 2 приведены соответственно спектры люминесценции ионов Er^{3+} в стеклах ZBLAN с разными концентрациями $BaCl_2$ (0-20 мол.%) и ErF_3 (0.3-4 мол.%), обусловленные переходами с нижних возбужденных уровней $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ на основной уровень $^4I_{15/2}$.

Из рис. 1 и 2 следует, что увеличение концентрации Er^{3+} и Cl^- вызывает ослабление полосы 1.5 мкм относительно полосы 980 нм. Это указывает на уменьшение скорости безызлучательной релаксации с уровня $^4I_{11/2}$ на уровень $^4I_{13/2}$. Уменьшение скорости безызлучательной релаксации с $^4I_{11/2}$ при увеличении концентраций Er^{3+} и Cl^- должно приводить к усилению полосы 2.7 мкм, которая также обусловлена переходом с уровня $^4I_{11/2}$.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-23-00586).

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ И ФТОРГАФНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦЕРИЯ

*М.Н. Бреховских*², *С.Х. Батыгов*¹, *Л.В. Моисеева*¹, *В.В. Винокурова*², *Л.А. Ваймугин*²

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Высокоплотные сцинтилляторы, легированные ионами Ce^{3+} , с малыми временами высвечивания (порядка 10 нс) представляют большой интерес в качестве датчиков для позитронных томографов в медицинской диагностике, ускорителей элементарных частиц, ядерного мониторинга. Фторцирконатные (ZBLAN) и фторгафнатные (HBLAN) стекла, являющиеся хорошо известными оптическими материалами для использования как в УФ, так и в видимом, ближнем и среднем ИК областях электромагнитного спектра, могут оказаться перспективным сцинтиллирующим материалом.

Синтезировали стекла в системах $\text{ZrF}_4(\text{HfF}_4)\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$, легированные 2 мол.% CeF_3 . Изучали спектры люминесценции стекол при возбуждении ртутной лампой при комнатной и температуре жидкого азота.

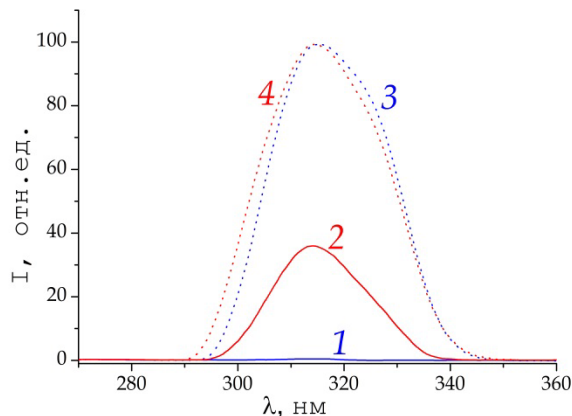


Рис. 1. Спектры люминесценции ZBLAN-2%Ce (1, 3) и HBLAN-2%Ce (2, 4) при 300 К (1, 2) и 80 К (3, 4)

УФ-излучение возбуждает в HBLAN-Ce при комнатной температуре люминесценцию Ce^{3+} , обусловленную излучательными межконфигурационными $5d - 4f$ переходами в ионе Ce^{3+} , в полосе с максимумом на 315 нм (рис. 1, спектр 2). Охлаждение до 80 К приводит к значительному усилению этой полосы (рис. 1, спектр 4), что указывает на тушение люминесценции Ce^{3+} в HBLAN при 300 К. В ZBLAN-Ce люминесценция Ce^{3+} при комнатной температуре почти полностью потушена (рис. 1, спектр 1), а при температуре жидкого азота (рис. 1, спектр 3) интенсивность люминесценции Ce^{3+} сравнима с интенсивностью его люминесценции в HBLAN-Ce. Тушение Ce^{3+} может быть вызвано ионизацией с возбужденного $5d$ уровня, при этом более сильное тушение в ZBLAN-Ce может указывать на то, что в ZBLAN уровень церия расположен ближе к зоне проводимости, чем в HBLAN вследствие меньшей ширины запрещенной зоны в ZBLAN.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 23-23-00586).

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА

*М.Н. Бреховских¹, В.В. Винокурова¹, Л.В. Моисеева², С.Х. Батыгов²,
Н.Ю. Кирикова³, В.А. Кондратьюк³, В.Н. Махов³*

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

³Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН

e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Стекла, легированные ионами d-элементов, представляют огромный интерес с точки зрения их оптических и спектроскопических свойств. Среди ионов переходных металлов ион хрома особенно привлекателен благодаря широкому и интенсивному спектру как поглощения, так и люминесценции. В свою очередь, стёкла на основе фторидов тяжёлых металлов имеют широкое применение в лазерной технике, в качестве сцинтилляторов, а также элементов ИК оптики.

Синтезированы стекла в системе ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF (ZBLAN), в том числе с частичным замещением фтора хлором, легированные ионами Cr^{3+} . Проведены исследования люминесценции в диапазоне температур 80 – 295 К в зависимости от состава стекла при замещении BaF_2 на $BaCl_2$.

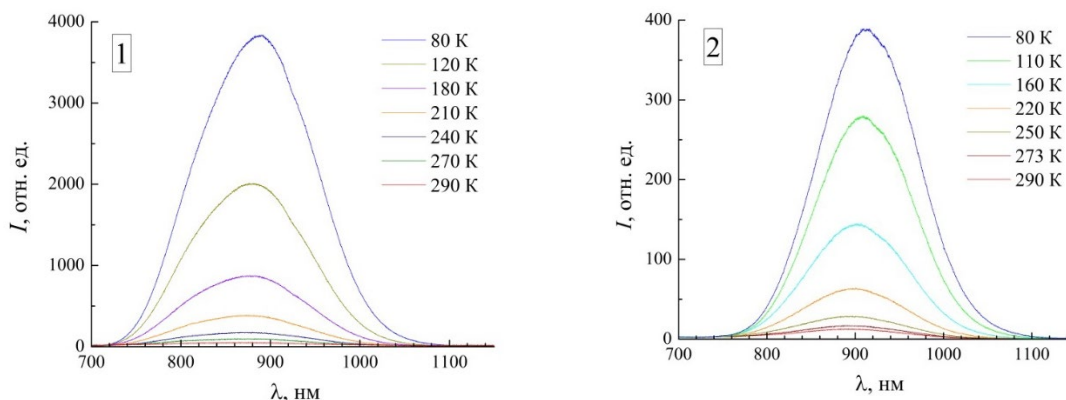


Рис. 1. Температурные зависимости спектров люминесценции стекол при возбуждении светодиодом 455 нм в диапазоне температур 80 – 295 К:

1 – $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF \cdot 0.5CrF_3$,

2 – $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF \cdot 0.5CrF_3$

Измерения спектров люминесценции показали наличие у фторидного и фторид-хлоридного стекол достаточно широких полос люминесценции в области 900 нм, хотя при комнатной температуре люминесценция сильно потушена. Наблюдается длинноволновый сдвиг полосы люминесценции при замещении в составе стекол ионов F^- на Cl^- от 888 нм до 908 нм (при 80 К) для фторидного и фторид-хлоридного стекол соответственно (рис. 1).

Полученные спектральные данные подтверждают, что ионы хрома входят в структуру двух типов синтезированных образцов стекол: во фторидные и фторид-хлоридные составы стекол, и демонстрируют широкополосную люминесценцию, обусловленную переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} , характерную для слабой величины кристаллического поля, воздействующего на ионы Cr^{3+} .

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦЕРИЯ И ЕВРОПИЯ

М.Н. Бреховских¹, Н.М. Хайдуков¹, Н.Ю. Кирикова², В.А. Кондратьев², В.Н. Махов²

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Высокотемпературным твердофазным синтезом получены керамические образцы сложных фторидов как производных от CaF_2 , активированных ионами церия и европия. В частности, была получена новая полиморфная модификация фторида $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ со структурой кубического пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, параметр кубической решетки 10.172 Å). Ионы Ce^{3+} и Eu^{2+} замещают в структуре этих соединений ионы Ca^{2+} . При этом легирующие ионы Ce^{3+} образуют несколько оптических центров с различными спектральными и кинетическими свойствами $5d - 4f$ люминесценции Ce^{3+} из-за необходимости компенсации заряда, механизмы которой могут быть различными. Для создания люминофора с конкретными свойствами $5d - 4f$ люминесценции Ce^{3+} условия синтеза должны тщательно контролироваться, что является довольно трудной задачей для таких сложных соединений.

Ионы Eu^{2+} в исследованных фторидных матрицах испускают широкополосную люминесценцию, обусловленную межконфигурационными излучательными переходами $4f^65d - 4f^7$, причем в отличие от ионов Ce^{3+} легирование ионами Eu^{2+} не требует зарядовой компенсации, и ионы Eu^{2+} обычно образуют в данных матрицах, в частности, в кубическом пирохлоре $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$, оптические центры только одного типа, что обеспечивает достаточно узкую ширину полосы $4f^65d - 4f^7$ люминесценции. Помимо широкополосной $4f^65d - 4f^7$ люминесценции ионы Eu^{2+} в синтезированных фторидных матрицах испускают и узкополосное свечение, связанное с внутриконфигурационными переходами $4f^7 - 4f^7$ из нижнего возбужденного $4f^7$ состояния ${}^6P_{7/2}$ в основное состояние ${}^8S_{7/2}$. Узкополосная люминесценция не наблюдается при возбуждении в низкоэнергетические (высокоспиновые) $4f^65d$ состояния иона Eu^{2+} , т.е. имеет более высокоэнергетичный порог возбуждения, чем широкополосная $4f^65d - 4f^7$ люминесценция.

Предложена модель, объясняющая наблюдаемый эффект возбуждением в более высокоэнергетические низкоспиновые $4f^65d$ состояния иона Eu^{2+} с последующим учетом правил отбора по спину для безызлучательных переходов. Легированные Eu^{2+} сложные фториды демонстрируют довольно хорошую термическую стабильность люминесценции. В частности, температура термического тушения $T_{1/2}$ люминесценции $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1,0 ат.%) и $\text{KCaAl}_2\text{F}_9:\text{Eu}^{2+}$ (1,0 ат.%) составляет 504 и 573 К соответственно, что может представлять интерес для практического применения данных люминофоров в светодиодных лампах.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-23-00586).

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ И ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОБЪЕМНЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ ФОРМ ОБРАЗЦОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ЕГО СТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ

Е.Н. Вазирова¹, И.И. Мильман^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

² Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

e-mail: e.n.vazirova@gmail.com

Представлены результаты экспериментальных исследований радиационно-стимулированной деградации (РИД) оптических, электрических и парамагнитных свойств объемных и пленочных форм образцов политетрафторэтилена и его структурной модификации. В качестве источников ионизирующего излучения использовались электроны с энергиями 10 МэВ, 100 кэВ, гамма-излучение изотопа Со-60, тормозное излучение энергией квантов 40 кэВ. Методами оптической спектроскопии (ОП) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлена связь исследуемых свойств с поглощенной дозой ионизирующего излучения. С ее ростом растет оптическая плотность и выход концентрации стабильных парамагнитных центров, некоторые из которых одновременно является и оптически активными центрами, проявляющиеся в термически стимулированной термолюминесценции и радиолюминесценции в области 280 -600 нм. Особенности РИД коррелируют с оптической шириной запрещенной зоны исследуемых объектов, установленной по данным ОП. Практическое применение полученных результатов нашло отражение в работе [1], в которой предложен метод оптического контроля РИД пленок политетрафторэтилена и его структурной модификации, широко используемых в электронном приборостроении, медицине, космической и ядерной индустрии, и работе (2), в которой предложен новый материал в качестве детектора для ЭПР дозиметрии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-38-90239).

1. Е. Н. Вазирова, Р. М. Абашев, И. И. Мильман, А. И. Сюрдо. Оптический контроль деградации пленок политетрафторэтилена и его модификации при электронном облучении. Дефектоскопия. № 12, 2023. 45 – 50.
2. Патент № 2792633. Российская Федерация. Способ дозиметрии фотонных и корпускулярных ионизирующих излучений: № 2022108248: заявл. 29.03.2022: опубликовано 22.03.2023 / И. И. Мильман, А. И. Сюрдо, Р. М. Абашев, Е. Н. Вазирова, заявитель ИФМ УрО РАН.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ И $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$

*И. Иванова¹, Н. Зайцева^{1,2}, Р. Самигуллина¹, А. Брюзгина¹, Е. Добрыненко¹,
Т. Красненко¹*

¹Институт Химии Твердого Тела УрО РАН

²ФГБОУ ВО УГГУ

e-mail: ivanova_iiv@outlook.com

Параметры кристаллической решетки твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ линейно возрастают с ростом концентрации марганца до $x = 0,13$. Введение 4 мол.% магния в $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ понижает параметр a и объем элементарной ячейки V , параметр c при любых одинаковых концентрациях марганца совпадает. При этом размеры элементарной ячейки твердых растворов замещения изменяются в соответствии с размером и концентрацией замещающих ионов ($r(Mn^{2+}) = 0,80 \text{ \AA}$, $r(Mg^{2+}) = 0,71 \text{ \AA}$, $r(Zn^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$).

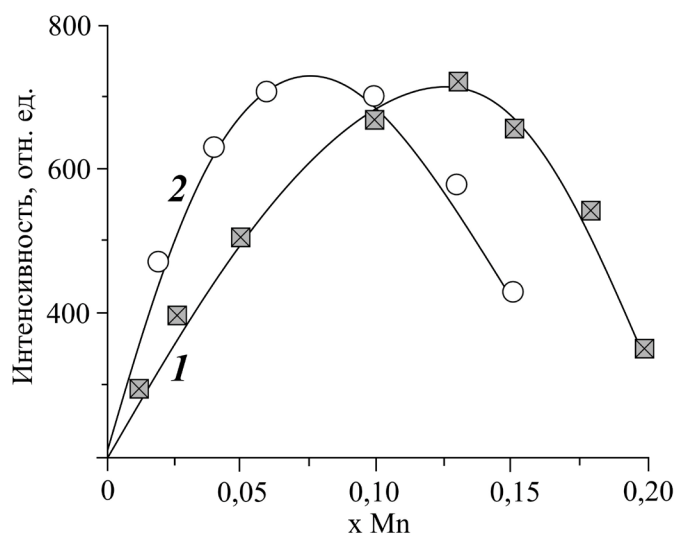


Рис. 1. Концентрационные зависимости интенсивности люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (1) и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (2), $\lambda_{ex} = 260 \text{ нм}$

Концентрационные зависимости интегральной светимости твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ приведены на рис. 1. Сопоставление концентрационных кривых показывает, что введение ионов магния в катионную подрешетку марганец-замещенного виллемита приводит к смещению максимума интенсивности люминесценции в область меньших значений x , а максимальная интенсивность достигается при $x = 0,13$ и $0,06$ для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$, соответственно. Интенсивность свечения $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ выше при $x \leq 0,06$, чем для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ при одинаковых концентрациях иона-активатора. Введение содопанта Mg^{2+} с меньшим, чем у цинка, радиусом может способствовать сокращению области деформаций регулярной структуры виллемита, тем самым уменьшая потери на безызлучательные переходы и увеличивая интенсивность люминесценции основного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН
(грант №_АААА-А19-119031890026-6).*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ BODIPY

Т. Кокурина¹, К. Ксенофонтова^{1,2}, Ю. Марфин²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Тихоокеанский государственный университет

e-mail: kokurina-t@mail.ru

В последнее время производные 4,4-дифтор-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацена (BODIPY) вызывают особый интерес благодаря своим уникальным свойствам и широкому спектру применения.

В ходе настоящей работы был синтезирован и идентифицирован методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии новый флуоресцентный рН-сенсор на основе BODIPY – 4-(1,3,5,7-тетраметил-4,4-дифтор-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацен-8-ил)-гваякол (van-BODIPY) (рис. 1).

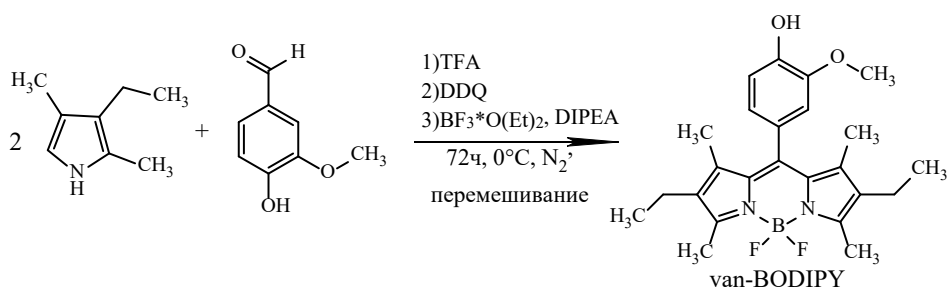


Рис. 1. Схема синтеза van-BODIPY

Были изучены спектральные, фотофизические и сольватохромные свойства van-BODIPY при варьировании молекулярного окружения: изменении природы органического растворителя или рН среды, добавки антирастворителя или раствора модельного белка. Было установлено, что van-BODIPY не проявляет чувствительности к полярности окружения, но изменяет свои спектральные характеристики при смене кислотности среды. Было обнаружено, что van-BODIPY демонстрирует сенсорный отклик на щелочную среду, что сопровождается полным (но обратимым) тушением флуоресценции при достижении рН порядка 10 (рис. 2). Данное свойство van-BODIPY является примечательным, так как количество описанных в литературе производных BODIPY, являющихся чувствительными к щелочной среде, крайне мало.

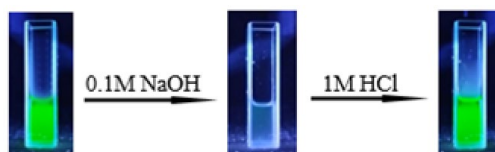


Рис. 2. Сенсорный отклик van-BODIPY на кислотность среды

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-10167) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ВЛИЯНИЕ ФОТОЛИЗА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КУРКУМИНОИДОВ ДИФТОРИДА БОРА В РАСТВОРАХ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Н.А. Любых¹, Е.В. Федоренко¹, А.Г. Мирочник¹

¹Институт химии ДВО РАН
23yeezy@gmail.com

β -Дикетонааты дифторида бора – известный класс борорганических красителей, обладающих яркой люминесценцией в растворах и кристаллах [1]. Для использования люминофоры часто помещают в полимерную матрицу. Цель работы – исследование полимерных композиций (ПЛК) на основе полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА) допированных 2,2-дифторо-4-(4'-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборином (1).

В спектрах люминесценции исходного куркуминоида дифторида бора в растворах и ПЛК наблюдается одна интенсивная полоса люминесценции в красной области спектра. При облучении растворов и ПЛК нефилтрованным светом ртутной лампы в течение двух часов в спектрах люминесценции и поглощения растворов и ПЛК на основе ПММА появляются новые полосы поглощения и люминесценции в голубой области спектра (250-300 нм), интенсивность красной люминесценции снижается, раствор и ПЛК обесцвечиваются; в ПЛК на основе ПС существенных изменений спектров люминесценции и поглощения не происходит, пленка сохраняет свой исходный цвет (Рис. 1). Реакция проходит быстрее в полярных растворителях. На рисунке 1 показано, что при облучении раствора 1 после 30 мин облучения в спектре люминесценции появляется новая интенсивная полоса флуоресценции фотопродукта, при этом спектр поглощения смещается гипсохромно. Исследовалась фотостабильность ПЛК при двух концентрациях люминофора 0,01 и 0,005%.

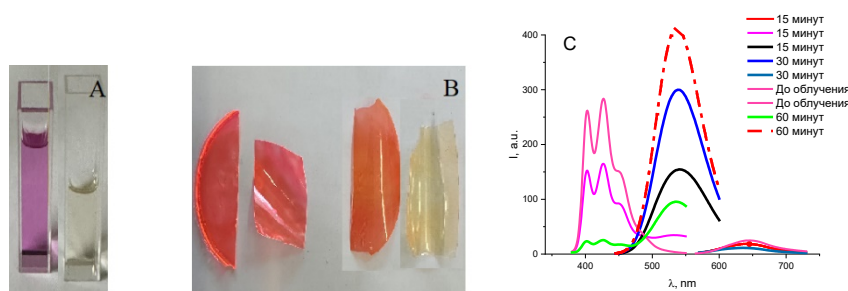


Рис. 1 Растворы куркуминоида дифторида бора (А) и ПЛК на основе ПС (слева) и ПММА (справа) (В) до и после облучения; С – спектры возбуждения люминесценции и люминесценции раствора до и после облучения

Пленки с концентрацией 0.01% остались стабильными в течении всего времени облучения. ПЛК с концентрацией 0.005% на основе ПММА подвергаются фотолизу с образованием ярко люминесцирующего фотопродукта, а ПЛК на основе ПС более стабильна. Таким образом, скорость фотолиза куркуминоида 1 в составе ПЛК, как и в растворах, зависит от полярности среды и значительно замедляется в неполярных системах

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 23-23-00461.

[1] Mechanoﬂuorochromism, thermofluorochromism, solvatochromism, and solid-state luminescence of difluoroboron o-hydroxy-, p-benzoyloxydibenzoylmetanates/ E.V. Fedorekno [et al.] - DOI 10.1016/j.dyepig.2018.07.022// *Dyes and Pigments*. – 2018. – Vol. 159. – P. 557-572.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.А. Макаренко, В.А. Бухрякова

НИЦ «Курчатовский институт», Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА) г. Москва
Научно-исследовательский институт – филиал АО «Гознак», г. Москва
e-mail: Buhryakova_V_A@goznak.ru

Получение композиционного гидрогелевого материала в виде водной суспензии и масштабирование процесса является одной из практически востребованных в профильных областях малотоннажной химии задач. Выбор композиционного гидрогелевого материала и функциональных наполнителей, а также принцип получения на основе использования совмещенных процессов, обеспечивающих гидродинамику и диспергирование обеспечивает единый цикл получения функциональных суспензий при обеспечении заданной дисперсности.

Необходимо отметить, что люминесцентная защита относится к физико-химическим способам защиты документов и широко используется в ценных бумагах, в частности при введении люминофоров в бумагу-основу на этапе ее производства.

Введение люминофоров в бумагу в дисперсном виде сопряжено с технологическими трудностями, поэтому на практике при получении реакционной массы использовали полиакриламидные гидрогели, а в качестве инициатора полимеризации применяли персульфат аммония-тетраметилэтилендиамин. Функциональные наполнители придавали композиционному материалу заданные свойства и повышали прочностные параметры изделия. На практике люминофоры могут быть введены с помощью специальных носителей, которые, в конечном счете, и образуют элемент защиты: полимерных нитей и волокон различной морфологии, конфетти, микроволокон, капсул, частиц гидрогеля [1 – 3]. Однако, при введении ряда органических люминофоров на основе бензоилбензоата, β-дикетонов, теноилтрифторацетона, наблюдалось, что в водной суспензии частиц гидрогеля со временем могут происходить два параллельных процесса: химическое взаимодействие люминофоров с остаточными компонентами гидрогеля и/или другими наполнителями, приводящее к разрушению люминесцентного комплекса, и частичное физическое подрастворение и вымывание люминофора из частиц гидрогеля.

Разработка технологии получения полиакриламидного гидрогеля на основе совмещенных процессов позволило изолировать люминофор от воздействия внешней среды и защитить от вымывания. Масштабирование процесса осуществлялось на разработанной комплексной установке для производства частиц композиционного гидрогелевого материала, содержащая реактор с рубашкой и тихоходным перемешивающим устройством, узлы диспергирования, сепарации. В отдельный блок вынесен двухзонный диспергатор, что позволяет контролировать степень измельчения и управлять процессом в целом.

В качестве защитных маркеров использовали 8% органический люминофор ОРЛЮМ 520; 20% неорганический люминофор ФАМ-810/1000-1; 20% неорганический люминофор К-77 и 0.8% Ф(а) СД-546-1. В результате получены зависимости изменения медианного размера частиц от частоты вращения диспергатора, времени диспергирования; стадийности процесса.

Установлено, что для более эффективного диспергирования предпочтительнее использовать акрилатные гидрогели, а эффект защитного эффекта «звездное небо» в бумаге обеспечивается за счет введения в качестве функционального наполнителя органического люминофора Орлюм-520 [4].

1. Патент RU 2536215 от 20.12.2014 / Способ изготовления защищенной бумаги. Защищенная бумага и ценный документ, патентообладатель АО «Гознак».

2. Патент RU 2568707 от 08.10.2014 / Волокнистый полимерный материал для защиты бумаги от подделки, способ его изготовления, защищенная от подделки бумага с таким материалом и изделие (ценный документ), патентообладатель АО «Гознак».

3. Сенсорные материалы на основе гидрогелей. Успенская М.В. СПб, 2012.

4. Болотин Б.М. Перья жар-птицы. Природа. №3. 2017. С.3-11

СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ФОСФОГИПСА

О. Меденников, З. Хляян, Н. Шабельская

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

Сульфид кальция используют как матрицу для получения неорганических люминофоров [1]. Легирование структуры сульфида кальция различными катионами приводит к получению люминофоров красного, оранжевого, зеленого свечения.

Была изучена возможность перевода многотоннажного отхода производства фосфорной кислоты из апатитового сырья – фосфогипса – в композиционный материал на основе сульфида кальция. К фосфогипсу был добавлен восстановитель (древесный или активированный уголь, сахароза). Образцы гомогенизировали, помещали в тиглях в рабочее пространство муфельной печи, производили их термообработку при 1073 К. По окончании образцы охлаждали с печью до комнатной температуры. Установлено, что образцы фосфогипса представлены пластинчатыми кристаллами. Термообработка в присутствии восстановителя сопровождается частичным разрушением структуры, кристаллы теряют четкость границ, на их поверхности образуются кластеры восстановленного материала (рис. 1).

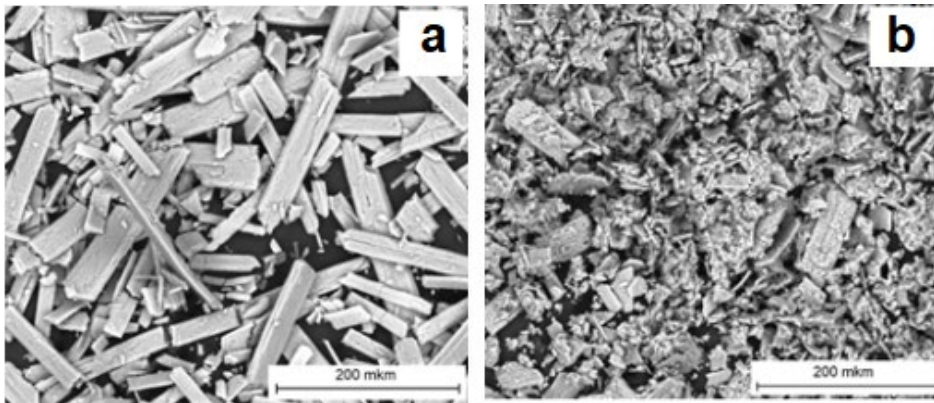


Рис. 1. Микрофотографии фосфогипса термообработанного:
а – без восстановителя; б – в присутствии восстановителя (сахароза)

Термообработанный в присутствии восстановителя фосфогипс обладает способностью к люминесценции (желто-оранжевое свечение при облучении излучением ультрафиолетового диапазона).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках гос. задания (проект FENN-2024-0006 «Разработка технологии неорганических ультрафиолетовых красителей»).

[1] [Zhuang Y.F.](#), [Li T.Y.](#), [Yuan P.](#), [Li Y.Q.](#), [Yang Y.M.](#), [Yang Z.P.](#) The novel red persistent phosphor CaS:Yb²⁺, Cl⁻ potentially applicable in AC LED // *Applied physics a-materials science & processing*. 2019. 125 (2). P. 141.

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ [1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-С]- И [1,2,4]ТРИАЗОЛО[4,3-С]-ХИНАЗОЛИНА – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФЛУОРОФОРЫ

*Т.Н. Мошкина*¹, *Е.С. Старновская*^{1,2}, *Э.В. Носова*^{1,2}, *Ю.В. Пермякова*¹, *Г.Н. Липунова*²

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

e-mail: tan.moshckina@yandex.ru

Различные производные хиназолина зарекомендовали себя как соединения с привлекательными фотофизическими свойствами и широким диапазоном практических применений в качестве компонентов органических материалов электронных устройств.[1-2] Аннелирование триазольного цикла к хиназолинову ядру способствует усилению электроноакцепторных свойств, а также расширению π-конъюгированной системы флуорофора. Кроме того, варьирование типа аннелирования, природы и положения заместителей открывает возможности для тонкой настройки фотофизических характеристик. Поскольку данные об оптических свойствах [1,2,4]триазоло[1,5-с] и [1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолинов крайне ограничены, разработка флуорофоров на их основе представляет значительный интерес.

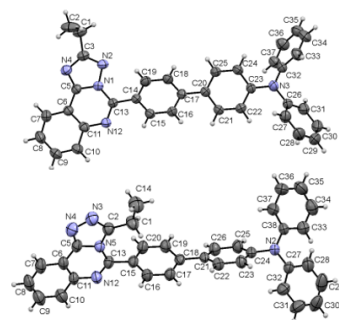
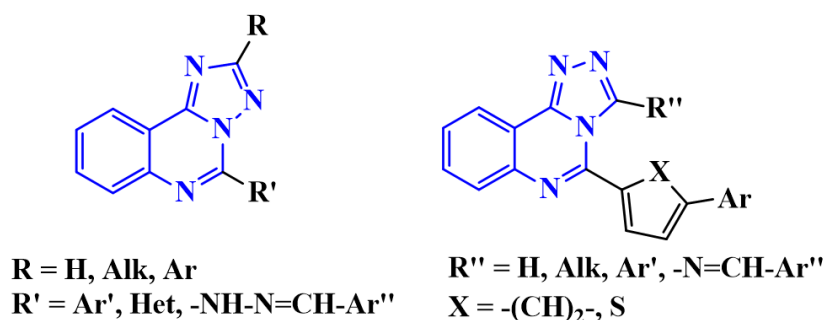


Рис. 1. [1,2,4]Триазоло[1,5-с]- и [1,2,4]триазоло[4,3-с] хиназолины

Недавно нами были синтезированы 3,5-диарил[1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолины, проявляющие высокие квантовые выходы в растворе толуола (до 94%), ацидохромные и сольватохромные свойства.[3] Показано, что их аналоги, не содержащие объёмного заместителя в триазольном цикле, люминесцируют как в растворе, так и в твёрдом состоянии с $\Phi > 90\%$. Введение рецепторных групп позволит создать эффективные хемосенсоры к различным анализатам.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-73-01147).

[1] B.K. Dwivedi, V.D. Singh, R.P. Paitandi, D.S. Pandey, *ChemPhysChem*, 2018, **19**, 2672–2682.

[2] B. Li, Z. Wang, S.-J. Su, F. Guo, Y. Cao, Y. Zhang, *Adv. Optical Mater*, 2019, **7**, 1801496.

[3] А.Е. Коптилова, Т.Н. Мошкина, Э.В. Носова, Г.Н. Липунова, Е.С. Старновская, Д.С. Копчук, Г.А. Ким, В.С. Гавико, Р.А. Слепухин, В.Н. Чарушин, *Molecules*, 2023, **28**, 1937.

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ С БОЛЬШИМ СТОКСОВЫМ СДВИГОМ В СИНТЕТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Е.В. Парфёнова¹, Н.В. Слюсаренко¹, О.В. Шабанова², Е.А. Слюсарева¹

¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

²Институт космических технологий КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

e-mail: katrinfly@bk.ru

Вынужденное излучение органических красителей в полимерных матрицах впервые было представлено в работе [1]. Твердая матрица является альтернативой лазерам на жидких красителях благодаря своей технологичности. Для создания активной лазерной среды возможно использование веществ, в которых генерация вынужденного излучения происходит за счет переноса протона в возбужденном состоянии. Этот механизм позволяет достичь большой инверсной населенности, что необходимо для эффективного лазерного излучения. Такие вещества обладают большим Стоксовым сдвигом (более 6000 см^{-1}), что является преимуществом для изготовления лазерных сред по сравнению с «классически» красителями, например, родаминами. Так же они обладают устойчивостью к фотообесцвечиванию.

Объектом исследования стали два новых органических люминофора, предоставленных ООО Фирма «ОЛБО»: 2-(1,3-бензтиазол-2-ил)-бромфенол (рис. 1а) и изопропиловый эфир 2-({2-[(2-нафтилсульфонил)амино]бензоил}амино)бензойной кислоты (рис 1 б), внедренных в матрицу из полиметилметакрилата.

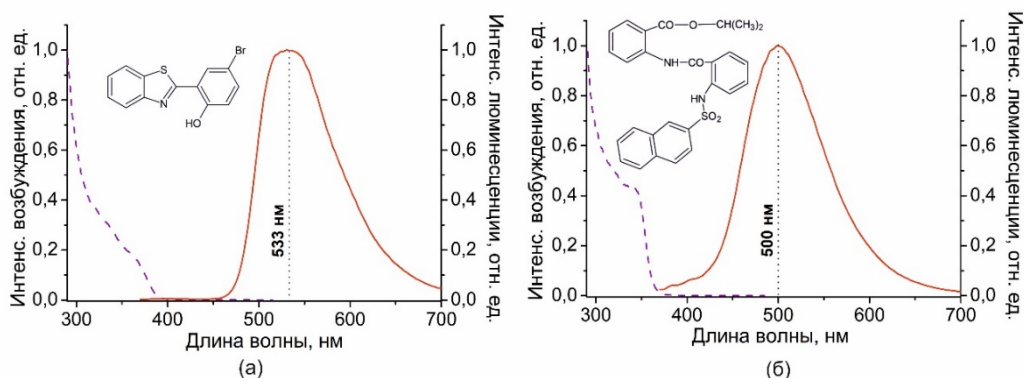


Рис. 1. Структурные формулы, спектры возбуждения и люминесценции исследованных люминофоров (а) и (б).

Спектры возбуждения люминофоров лежат в УФ-области спектра (рис. 1). Спектры люминесценции получены при возбуждении длиной волны 355 нм, что соответствует третьей гармонике Nd:YAG лазера. Стоксов сдвиг для исследуемых соединений составляет 8600 см^{-1} (а) и 8800 см^{-1} (б).

Полученные характеристики исследуемых люминофоров при достаточной фотостабильности позволят использовать их в качестве активной лазерной среды.

[1] В.Н. Soffer and В.В. McFarland, *Appl. Phys. Letters* 10, 266, (1967).

КОМПЛЕКСЫ ИТТЕРБИЯ С НОВЫМИ ХЛОРИНАМИ ДЛЯ ТАРГЕТНОЙ БИОВИЗУАЛИЗАЦИИ В БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ

А.А. Попов¹, А.И. Корников², Н.В. Суворов¹, П.В. Островерхов¹, С.И. Тихонов¹,
В.А. Погорилый¹, А.И. Демина¹, М.Н. Усачев¹, В.В. Уточникова², М.А. Грин¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет,
институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет
e-mail: alexander.p.tmb@gmail.com

Диагностика рака на ранних стадиях – очень важная проблема современной медицины и ключевая задача, стоящая перед учеными всего мира. Персонализированный подход в онкологии требует высококонтрастных биоизображений в реальном времени, которые могут быть получены с использованием туморотропных флуоресцентных агентов. В настоящей работе получены два новых производных природного хлорина, способных к избирательному накоплению в опухолевых клетках, а также синтезированы их комплексы с иттербием (Рис. 1). Установлено, что излучение иона Yb^{2+} в ближней ИК области сенсibilизировано хлоринами, а эффективность сенсibilизации при этом зависит от расстояния между атомом иттербия и тетрапиррольным макроциклом. В ходе работы проведены детальные исследования люминесценции комплексов иттербия и клеточные эксперименты, показавшие направленное проникновение полученных комплексов в опухолевые клетки и излучение в ближнем ИК-диапазоне. Эти исследования являются важным шагом на пути к таргетной биовизуализации в ближнем инфракрасном диапазоне, что особенно важно для применений, требующих глубокого проникновения излучения в опухолевую ткань.

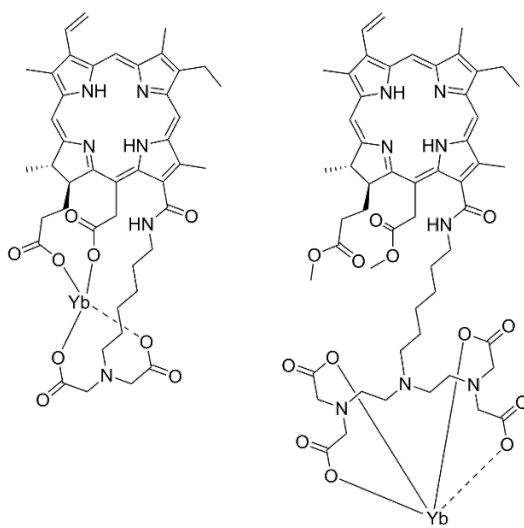


Рис. 1. Комплексы карбоксилатных производных хлоринов с Yb.

Исследование проведено в рамках проекта «Радиофармпрепараты 2024» в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства РТУ МИРЭА «Приоритет-2030»

ДОПИРОВАННЫЕ ГАДОЛИНИЕМ КАЛЬЦИЙМАГНИЙФОСФАТЫ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ БИМЕДИЦИНЫ

*А.М. Сенцова, П.А. Крохичева, Д.Р. Хайрутдинова, О.С. Антонова,
А.С. Фомин, М.А. Гольдберг, С.М. Баринов, В.С. Комлев*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии
и материаловедения имени А.А. Байкова РАН
e-mail: anitasentsova11@gmail.com

Актуальность исследований в области создания новых перспективных материалов для замещения и восстановления повреждённой костной ткани возрастает в связи с ростом числа случаев повреждений, вызванных различными причинами. Среди основных факторов можно выделить старение населения, рост продолжительности жизни и увеличение периода активной жизнедеятельности людей [1]. Основные исследования посвящены изучению гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca/P}=1,67$), благодаря его подобию минеральной компоненте костной ткани, однако в последние годы круг материалов значительно расширился: изучают материалы на основе иных фосфатов кальция – трикальцийфосфата, брушита, октакальцийфосфата, пирофосфата и др., а также их композитов. Одним из перспективных подходов контроля свойств материалов, а также придания новых является ионное допирование рядом биологически важных катионов и анионов. Ранее нами была показана перспектива использования кальциймагнийфосфатных материалов как основного компонента костных цементов [2]. В частности, на основе порошков с соотношением $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}=1,5$ с основной фазой станфилдита ($\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_6$) или витлокита ($\text{Ca}_{2,586}\text{Mg}_{0,411}(\text{PO}_4)_2$) были получены костные цементы, которые характеризовались цитосовместимостью и приемлемой для применения в хирургии прочностью при сжатии.

Гадолиний представляет интерес как контрастирующее вещество, которое позволит лучше наблюдать за процессом восстановления костной ткани с помощью современных неинвазивных методов, таких как компьютерная томография [3].

Цель работы – исследование физико-химических свойств, в том числе способности выступать в качестве люминофора, порошков на основе станфилдита или витлокита, допированных гадолинием в количестве до 1 моль.%. Эти порошки могут служить основой как для создания новых костных цементов, так и керамических материалов с расширенным комплексом свойств, важных для их успешного использования в биомедицине.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-63-10056).

[1] Woolf A. D., Pflieger B. *Bulletin of the world health organization*. – 2003. – **Т. 81**. – №. 9. – С. 646-656.

[2] Goldberg M. A. et al. *Bioactive Materials*. – 2020. – **Т. 5**. – №. 3. – С. 644-658.

[3] Meenambal R. et al. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. – 2017. – **Т. 105**. – №. 8. – С. 2545-2552.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ ПРИ ТРИБО-, РАДИО- И ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ

А.А. Тухбатуллин, Н.А. Панова, Г.Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа
e-mail: @email.ru

Ранее сообщалось о триболюминесценции (ТЛ, свечение во время деструкции твердотельных веществ) некоторых сульфатов лантанидов. При механическом растирании кристаллов этих солей, ТЛ была зарегистрирована для Ce^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} [1]. Однако, так как имеется необходимость изготовления ТЛ составов для устройств, работающих от УФ до ИК области, в настоящей работе проведены детальные исследования спектрально-люминесцентных свойств $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Во время радио- и фотофозбуждения в спектре регистрируется свечение Sm^{3+} с максимумами при 560, 595, 640 и 700 соответствующие переходам с возбуждённого уровня $^4\text{G}_{5/2}$ на уровни основного мультиплета $^6\text{H}_{5/2, 7/2, 9/2}$ и $11/2$ [2]. Время жизни возбужденного состояния иона Sm^{3+} составил 2,7 мкс. При растирании кристаллов $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с помощью мешалки ТЛ не наблюдается. Отметим, что сульфаты лантанидов [1] имеют многоэммиттерный состав ТЛ и состоят из газовой (свечение N_2) и твердотельной (эммиттер Ln^{3+}) компонент. Отсутствие ТЛ $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при растирании, по-видимому обусловлено, наряду с низким квантовым выходом Sm^{3+} ($\varphi=0.005$), также со слабым давлением на кристаллы и небольшой скоростью механического воздействия (1-2 м/с). В связи с этим, учитывая наш опыт, для возбуждения ТЛ $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ был применен метод ультразвукового воздействия на кристаллы. При данном способе количество циклов механического воздействия (УЗ с частотой 22 кГц) увеличивалось на порядки, по сравнению с механическим воздействием мешалкой (при частоте 1000 об/мин). Подобный подход к возбуждению ТЛ ранее не применялся. При УЗ воздействии в спектре ТЛ $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в УФ области регистрируются линии N_2 , в красной и ИК области свечение иона Sm^{3+} совпадающая со спектрами радио- и фотолюминесценции. Линии N_2 возникают за счет разрядов в газовой фазе между разноименно заряженными поверхностями в ходе ультразвукового воздействия на кристаллы. Возбуждение твердотельной триболюминесценции самария(III), также как и для других сульфатов лантанидов, во время ультразвукового воздействия происходит по типу электролюминесценции, а именно за счет разделения и рекомбинации носителей заряда в электрическом поле объёма кристаллов [1, 3].

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-12-20002

1. Sharipov G. L., Tuxhatullin A. A. Triboluminescence of inorganic lanthanide salts. Triboluminescence: Theory, synthesis, and application. Ed. Olawale D. O. et. all. Cham: Springer International Publishing, 2016. 273
2. Kaur P., Kaur S., Singh G. P., Singh D. P. *Solid State Communications*. 2013. **171**. 22.
3. Bünzli J.-C. G., Wong K.-L. *Journal of Rare Earths*. 2018. **36**. 1.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ-ЛАНТАНА SrLaAlO_4 И ЛЮМИНОФОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ

В.А. Шишова, Л. Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет
e-mail: shishovab@mail.ru

Целью данной работы являлось получение люминофоров на основе алюмината стронция–лантана состава $\text{SrLaAlO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ и исследование процесса их формирования. Методом горения растворов, используя в качестве исходных реагентов нитраты стронция, лантана, алюминия и мочевины, получен алюминат стронция–лантана состава SrLaAlO_4 и люминофоры на его основе, активированные ионами европия (III).

Методом рентгенофазового анализа установлены процессы фазообразования, протекающие при синтезе SrLaAlO_4 . Составы промежуточных фаз, полученных при различных температурах и времени отжига, определен при помощи полнопрофильного метода Ритвелда с использованием программы Match! [1].

При температуре 500 °С система состоит из нитрата стронция и оксидов алюминия и лантана. При температуре 700 °С в системе образуется пять алюминатов различного состава, присутствуют оксиды лантана и алюминия, а также обнаружен карбонат стронция. Основной фазой при данной температуре является $\text{SrLaAl}_3\text{O}_7$. При температуре выше 700 °С основной фазой становится SrLaAlO_4 . При температуре 900 °С происходит образование новой фазы LaAlO_3 , кроме того, в образце содержатся алюминаты различного состава и не прореагировавшие оксид лантана и карбонат стронция. При температуре 1000 °С присутствуют алюминатные соединения: SrLaAlO_4 , $\text{SrLaAl}_3\text{O}_7$, $\text{SrLa}_2\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. При температуре 1300 °С в системе наблюдаются основная фаза SrLaAlO_4 и две очень устойчивые примесные фазы: $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, LaAlO_3 .

Методом сжигания растворов получены люминофоры состава $\text{SrLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_4$ ($x = 0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$). При исследовании люминесцентных свойств получены спектры возбуждения ($\lambda_{\text{изл.}} = 620$ нм) и люминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 307$ нм), максимальной интенсивностью излучения обладает кристаллофосфор состава $\text{SrLa}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{AlO}_4$, в исследуемом интервале концентраций активатора концентрационное тушение не достигнуто.

Рассчитаны значения цветовых координат с помощью калькулятора CIE для люминофора. Цветовой треугольник CIE показывает, что люминофоры излучают красно–оранжевый свет ($x = 0,6154; y = 0,3840$).

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

[1] Crystal Impact's. Software for Scientists [Электронный ресурс] – URL: <https://crystalimpact.com/match/> (дата обращения: 31.03.2023).

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ДОПИРОВАННЫХ КУРКУМИНОИДАМИ ДИФТОРИДА БОРА

*А.И. Щёлков*², *А.А. Хребтов*^{1,2}, *Е.В. Федоренко*¹, *А.Г. Мирочник*¹

¹Институт химии ДВО РАН

²Дальневосточный федеральный университет
shchelokov.ai@dvfu.ru

Известными органическими люминофорами являются куркуминоиды дифторида бора, свойства которых подробно исследованы в растворах и кристаллах [1]. В то же время известно, что включение люминофора в полимерную матрицу способно повысить квантовый выход и увеличить фотостабильность [2]. Таким образом, получение полимерных люминесцентных композиций открывает новые возможности использования люминофоров.

Цель работы – исследование спектральных свойств полимерных люминесцентных композиций (ПЛК), допированных куркуминоидами дифторида бора.

В качестве полимерных матриц использованы поликарбонат и полистирол, различающиеся значениями диэлектрической проницаемости. В качестве люминофоров использованы куркуминоиды дифторида бора (Рис. 1). Спектральные свойства ПЛК схожи с растворами исследуемых красителей [1]. ПЛК пленка, допированная ба, характеризовалась интенсивной голубой флуоресценцией ($\lambda=450$ нм), а также обладала длительным зеленым послесвечением, индуцируемым лазером ($\lambda=405$ нм) (Рис. 1).

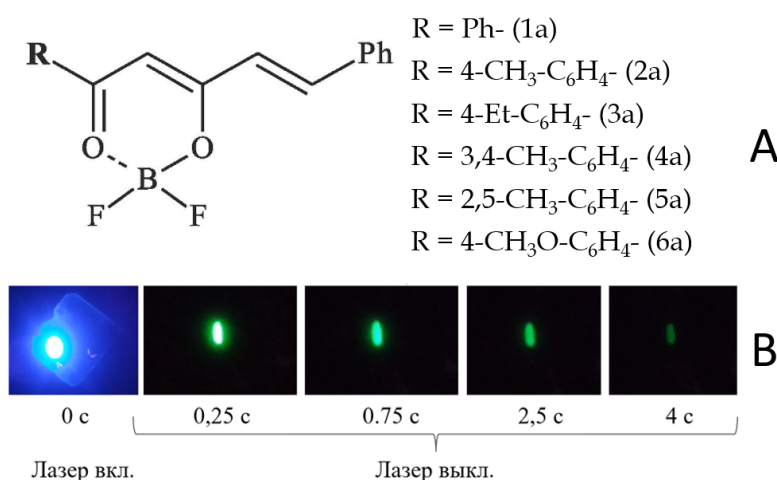


Рис. 1 Общая структура куркуминоидов с различными заместителями (А) и фотографии ПЛК пленки (В) при концентрации люминофора 0,5 % под облучением лазера ($\lambda=405$ нм) и после удаления облучения

Кривая затухания послесвечения описывается экспоненциальной зависимостью, время жизни составляет 1,36 секунды. Послесвечение является проявлением замедленной флуоресценции Р-типа, вызванной образованием эксимеров, чему способствует плоское строение куркуминоидов дифторида бора [3] и высокая концентрация (0,5 %) люминофора в полимерной матрице.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-23-00461.

[1] Fluorescent boron difluoride curcuminoids as perspective materials for bio-visualization / A. G. Mirochnik [et al.] - DOI 10.1016/j.saa.2023.122319 // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2023. – Vol. 291. – P. 122319.

[2] Xing, D. Synthesis and fluorescence properties of some difluoroboron β -diketonate complexes and composite containing PMMA / D. Xing, Y. Hou, H. Niu – DOI 10.1016/j.saa.2017.12.001 // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – Vol. 193. – P. 71–77.

[3] Borondifluoride complexes of hemicurcuminoids as bio-inspired push-pull dyes for bioimaging / E. Kim [et al.] - DOI 10.1039/c5ob02295a // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2016. – Vol. 14, № 4. – P. 1311–1324.

Bogdanov I.T.	134	Васин А.	53
Dubinets N.O.	66	Васютинский О.С.	21
Hong Meng	37	Вацадзе С.З.	54
Kozyreva Zh.	212	Возгорькова Е.А.	55
Saranin D.S.	31	Волков Д.А.	194
Shuai Chang	18	Воронов М.М.	195
Sindeeva O.	240	Вьялкин Д.А.	196
Vladimir Neplokh	38	Гайков Д.К.	137
Yanan Zhu	40	Гайфуллина Э.Т.	197
Акопова О.Б.	256	Галимова М.	198
Алаторцев О.А.	128	Гамов Г.А.	56
Андриенко И.В.	41	Гасилова Е.	199
Аникеева В.	129	Глазов М.М.	6, 7
Антина Л.	42	Гогина О.А.	136
Антонова А.	130	Гольдберг М.	200
Антонова Э.В.	131	Горбунова И.А.	57
Арефина И.	189	Горин Д.А.	22
Артемьев А.	19	Грачева Е.В.	58
Асабина Е.А.	257	Гревцева И.	59
Асланов С.В.	43	Грибанов П.С.	201
Астраханцева А.В.	132	Грин М.А.	8
Ахмадгалеев К.Д.	186	Грушко А.А.	202
Бабкина А.	187	Гусев А.Н.	60
Батраков Р.П.	188	Гусев Г.А.	61
Бедраков Д.П.	258	Далингер А.И.	203
Белоусов Ю.А.	44	Деева Е.С.	62
Бельская Н.П.	45	Дементьева Е.В.	63
Блохина П.М.	133	Демина С.В.	205
Бобров А.В.	46	Денисенко Ю.	64
Бодяго Е.	189	Диаб М.	139
Болдырев К.	47	Догадаева С.А.	140
Болотько А.Е.	135	Докудовская А.К.	141
Борщев О.В.	48	Драчева Е.Д.	205
Ботезату А.	190	Дресвянский В.П.	65
Брага Е.	49	Дудко Е.Р.	142
Бреховских М.Н.	20, 259, 260, 261, 262	Дунаев А.	23
Бурлов А.С.	191	Дурова Е.В.	206
Бурмистрова Д.А.	192	Егорова А.	67
Бутенков Д.	136	Елистратова А.А.	143
Вазирова Е.Н.	263	Еремчев И.	24
Валиев Д.	193	Еуров Д.А.	207
Валова М.С.	50	Ефимова А.С.	208
Вартанян Т.А.	51	Жарков Д.К.	209
Васильев А.Н.	52	Жарская Н.А.	144
Васильев Р.	5	Жернаков М.А.	145

Жилина Е.Ф.	68	Лугинин М.Е.	157
Загайнова Е.В.	9	Луканов М.М.	158
Заикин А.С.	146	Лыпенко Д.А.	91
Заморянская М.	69	Любых Н.А.	266
Замятин Д.А.	70	Макаренков Д.А.	267
Захарова А.С.	210	Мамонтов К.	159
Зверев П.Г.	211	Мартынович Е.Ф.	92
Зобкова Ю.О.	71	Мартьянов Т.П.	93
Зырянов Г.В.	25	Марьина У.	94
Иванова И.	264	Марьина У.	95
Ильин С.	147	Махров Д.Е.	224
Ильяшенко И.	213	Меденников О.	268
Калинин Н.С.	148	Миннебаев Т.М.	225
Калинкин М.О.	72	Миронов Л.Ю.	226
Карпюк П.В.	73	Мирущенко М.	160
Кернер А.	149	Михайлов М.С.	227
Кисель К.	74, 214	Молчанов Е.Е.	96
Кокурина Т.	265	Молчанова А.Д.	97
Кондратенко Т.С.	75	Мосеев Т.Д.	98
Коновко А.	76	Мошкина Т.Н.	269
Корнеев Д.А.	215	Мухаметова Л.И.	99
Корнеева Е.	216	Наумов А.В.	10
Корников А.И.	150	Никитин И.Ю.	161
Коршун В.А.	77	Никифоров В.	100
Коршунов В.М.	78	Оболкина Т.	101
Костромин С.В.	79	Олейникова Е.	162
Костюков А.	80	Орехова К.	102, 228
Котляр К.	217	Отпущенников Л.	103
Кошелев Д.С.	151	Павленко М.	163
Кравец В.А.	81	Павлова М.А.	229
Кравчинский Д.М.	152	Падерина А.В.	164
Красновская О.О.	82	Панкин И.А.	104
Крестова А.	218	Панкратов В.	105, 230
Критченков И.С.	83	Панченко П.А.	26
Крохичева П.А.	153	Паращук Д.Ю.	11
Ксенофонтова К.	84	Парфёнова Е.В.	270
Кузнецов С.	219, 220	Пахомов А.А.	27
Кузнецов С.В.	85	Перевозчикова П.С.	231
Кулебякина Е.В.	86	Петров В.	232
Куртина Д.А.	154	Петров Д.Н.	165
Кущенко О.	221	Поздняков И.	233
Лавринченко И.А.	155	Полякова А.С.	234
Лапаев Д.	87	Пономаренко С.А.	12
Лапин В.А.	88, 222	Попов А.А.	271
Левков Л.Л.	156	Попова В.В.	106
Лидер Е.	89	Потапов А.С.	28
Липина О.А.	90	Пудовкин М.С.	107
Литвинов Д.	223	Пунтус Л.Н.	108

Пустоваров В.А.	109	Шакирова А.А.	251
Раджабов Е.	110	Шакирова Ю.	123
Рахлин М.В.	29	Шарапов А.Д.	176
Родина А.В.	13	Шатило А.Г.	177
Родина Л.	235	Шатров Т.Д.	178
Рожникова Т.	236	Шендрик Р.	124
Рябочкина П.А.	30	Шерудилло А.С.	179
Сагдеев Д.О.	237	Шилов А.О.	125
Самольга А.	166	Шилов Р.А.	180
Самохвалов А.В.	238	Ширшин Е.	34
Сафронова В.М.	167	Шишова В.А.	274
Сафронова С.Д.	168	Шмелев А.Г.	252
Светлакова А.	239	Шокова М.А.	253
Сектаров Э.	169	Штолина Т.	181
Сенцова А.М.	272	Щапова Ю.В.	254
Сидоров И.Д.	170	Щёлоков А.И.	275
Слобожанинов А.А.	241	Щеславский В.	35
Смирнов М.С.	111	Юй С.	182
Смирнова К.	112	Ягодина А.Ю.	183
Смирнова О.О.	113	Ямпольский И.В.	16
Смыслов Р.Ю.	114	Япрынцев А.Д.	126
Снетков Д.А.	171		
Соколов П.С.	115		
Соловьева Е.	116		
Солодов А.	117		
Сорочинская С.А.	172		
Сосорев А.Ю.	118		
Софич Д.О.	119		
Стаканова Д.Е.	242		
Сумовский Д.С.	173		
Суржикова Д.П.	174		
Тания О.С.	243		
Тимкина Ю.А.	244		
Тиходеев С.Г.	14		
Туник С.П.	15		
Тухбатуллин А.А.	273		
Тюрин А.П.	120		
Устимова М.А.	245		
Федорова О.А.	32		
Феофанов А.В.	33		
Филатов П.В.	246		
Филиппов М.В.	247		
Хайрутдинова Д.Р.	121		
Хчоян А.Г.	248		
Целых Л.О.	249		
Чистяков Г.	250		
Чулкова Т.Г.	122		
Шайдулин А.Т.	175		

Спектрофлуориметр

CM 2203



Выполняет
функции

4

ПРИБОРОВ

- ▣ спектрофлуориметра
- ▣ спектрофотометра
- ▣ спектрофосфориметра
- ▣ хемилюминометра

Область применения

- ▣ Научные исследования
- ▣ Биология
- ▣ Пищевая промышленность
- ▣ Экология
- ▣ Химия
- ▣ Криминалистика
- ▣ Промышленные предприятия
- ▣ Медицина

Измерительные функции

- ▣ Измерение спектров флуоресценции и фосфоресценции (возбуждения, испускания, синхронных, поляризации, температурных), а также спектров поглощения (пропускания) жидких и твёрдых образцов
- ▣ Измерение хемилюминесценции
- ▣ Определение концентрации образцов по флуориметрическим и фотометрическим методикам с использованием фактора, стандарта, графика
- ▣ Многоволновые кинетические измерения
- ▣ Измерения относительного квантового выхода
- ▣ Многоволновые измерения люминесценции и поглощения
- ▣ Измерение времени жизни фосфоресценции

Базовая комплектация CM2203

- ▣ Спектрофлуориметр CM2203 (с универсальным кюветным держателем)
- ▣ Программа «Универсал»
- ▣ Интерфейсный кабель RS232
- ▣ Кварцевая кювета – 1 шт (стандартная прямоугольная с длиной оптического пути 10 мм)
- ▣ Кювета полистирольная одноразовая с длиной оптического пути 10 мм – 100 шт
- ▣ Якорь магнитный одноразовый – 200 шт

Программные функции

- ▣ Коррекция спектров возбуждения и испускания
- ▣ Дифференцирование, интегрирование, сглаживание, интерполяция
- ▣ Представление спектров в шкале длин волн или волновых чисел
- ▣ Арифметические действия между спектрами
- ▣ Автоматический поиск максимумов и минимумов в спектре
- ▣ Автоматический и ручной выбор масштаба изображения
- ▣ Вывод на принтер спектров, кривых, таблиц
- ▣ Создание и хранение методик
- ▣ Сохранение условий и результатов измерений

Технические характеристики

Чувствительность	отношение сигнал/шум - не менее 160 (190)* для Рамановского спектра воды (при выделяемой спектральной полосе пропускания монохроматоров 5 нм, длине волны возбуждения - 350 нм, длине волны регистрации - 397 нм, времени усреднения сигнала 2 сек и времени регистрации - 5 мин)
Монохроматоры возбуждения и регистрации	двойные со сложением дисперсии, с автоматически перестраиваемыми светофильтрами, отсекающими высшие порядки спектра
Выделяемый спектральный интервал	произвольный: 0...15 нм с дискретом 0,1 нм, прибор автоматически поддерживает постоянный выделяемый спектральный интервал при сканировании
Точность установки длины волны	± 0,4 нм
Воспроизводимость установки длины волны	± 0,2 нм
Спектральный диапазон в режиме спектрофлуориметра	220...820 нм (220-920) *
Источник излучения	импульсная ксеноновая лампа
Кюветный держатель	однопозиционный термостатируемый (10...60°C)
Минимальный объём образца	1 мл в стандартной 10 мм кювете
Режим спектрофотометра:	
- Спектральный диапазон	220...1100 нм
- Фотометрический диапазон	- 0,3...3 Б
- Точность фотометрирования	< 1% (в зависимости от величины поглощения)
Интерфейс	RS232
Габариты	500x400x230 мм (Ш x Г x В)
Вес	18 кг
Энергопотребление	220 (±10 %) В, 50Гц, 350 ВА

* Параметры прибора с улучшенными характеристиками спектрального диапазона и чувствительности

220034, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова Б.В., 1Б, п. 36, к. 22,

Тел./факс +375 (17) 388-19-88, 335-23-85

[Http://www.solar.by](http://www.solar.by)

E-mail: marketing@solar.by

Спектрофлуориметр

СМ 2203

Спектрофлуориметр «СОЛАР» обеспечивает высокочувствительные и стабильные измерения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра

Многофункциональность

Прибор совмещает функции спектрофлуориметра, спектрофосфориметра, спектрофотометра и хемилюминометра.

Точность измерения

Использование двух двойных монохроматоров обеспечивает минимальный уровень мешающего излучения, что гарантирует высокую точность измерений.

Увеличен срок службы

В качестве единственного источника света используется импульсная ксеноновая лампа. Срок ее службы практически неограничен, в отличие от галогеновой и дейтериевой ламп. Это позволяет существенно снизить расходы на обслуживание.

Выделяемый спектральный интервал - постоянный

Прибор отличается широкой спектральной областью работы. А также автоматически поддерживает постоянный выделяемый спектральный интервал во всем спектральном диапазоне сканирования, что существенно повышает достоверность измерений при регистрации широкодиапазонных спектров.

Программная поддержка

Управление прибором и обработка результатов измерений осуществляется от внешнего компьютера с помощью программы «Универсал». Специалисты отдела исследований и разработки постоянно совершенствуют программу с учетом пожеланий и потребностей пользователей. «СОЛАР» предоставляет бесплатные обновления программы в течение всего срока эксплуатации прибора.



Миниатюрный сосуд Дьюара

Для проведения криолюминисцентных исследований
Рабочий спектральный диапазон 320-1100 нм
Внутренние размеры рабочего пространства сосуда:
диаметр 5 мм, высота 30 мм
Время работы без повторного добавления жидкого азота - не менее 20 минут

Держатель твёрдых образцов

Максимальные размеры исследуемого образца 100x100x15 мм



Кюветный держатель * универсальный

Однопозиционный термостатируемый с управляемой магнитной мешалкой
Диапазон температур 10...60°C
Кюветы стандартные прямоугольные с длиной оптического пути 10 мм



* Входит в базовую комплектацию

ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ



Поляризационное устройство

Световой диаметр - 25 мм
Рабочий спектральный диапазон 280-820 нм



Зонд оптоволоконный

Для исследования образцов вне кюветного отделения
Рабочий спектральный диапазон 200-900 нм
Рабочая длина зонда 1 м



Комплект светофильтров КСС-04

Аттестованные поверочные светофильтры
Диапазон значений оптической плотности от 0,03 до 2,0 Б
Спектральный диапазон от 250 до 1000 нм



Кюветный держатель фотометрический

Однопозиционный
Кюветы стандартные прямоугольные с длиной оптического пути от 5 до 50 мм



НАУЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

ГРУППА КОМПАНИЙ

Группа компаний «Научное оборудование» основана в новосибирском Академгородке в 1999 году. С самого начала основным направлением деятельности компании было снабжение научных и производственных организаций современным научным и промышленным оборудованием.

Мы успешно сотрудничаем с научными организациями Российской академии наук, промышленными предприятиями, технологическими компаниями и учебными заведениями.

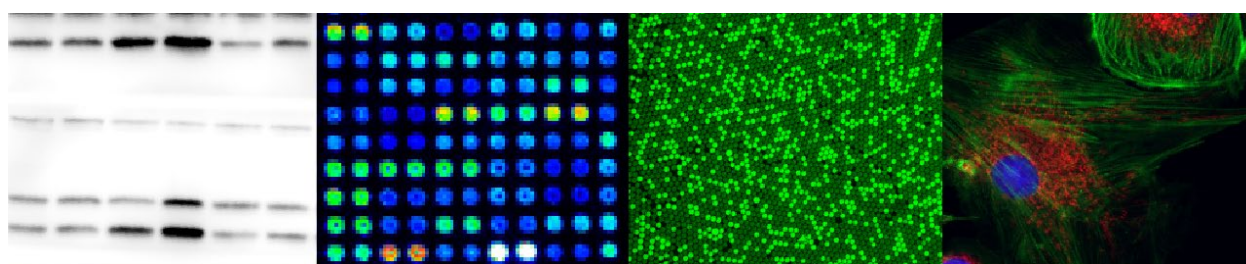
Своей работой мы создаем условия, в которых российские ученые и инженеры могут эффективно достигать высоких результатов в своих проектах и исследованиях.

Наши заказчики заняты во многих отраслях экономики, и мы непрерывно работаем над тем, чтобы наши предложения были интересны для самых разных организаций. Область решаемых нами задач простирается от исследований электронных взаимодействий и атомарной структуры материалов до испытаний спутников и ракетных двигателей.

Часть из направлений деятельности ГК «Научное оборудование» - решения для химического синтеза, анализа, визуализации структур и регистрации процессов, в том числе люминесцентных. В портфолио группы компаний входят спектрометры, охватывающие все области химии и биологии (УФ-вид., ИК, КР, ЯМР, флуоресцентные), оборудование для анализа биомолекул, хроматографы и хромато-масс-спектрометры, микроскопы (оптические и электронные), камеры для визуализации структур и процессов с матрицами BSI sCMOS, химические реакторы, реактивы, а также общелабораторное оборудование.

Несмотря на текущую мировую обстановку, наш многолетний опыт работы на рынке высокотехнологичного оборудования позволил как продолжить поставки в Россию известных мировых брендов, таких как Bruker, Olympus, Waters, Thermo Fisher Scientific, Agilent, Shimadzu, Carl Zeiss и других, так и отыскать новые решения у таких производителей как Tucsen Photonics, CIS-Systems, что помогает ГК «Научное оборудование» лучше подбирать соответствующие решения для клиентов.

Применения:



Хемилюминесценция

Микрочипы и биочипы

Цифровая ПЦР

Флуоресцентная визуализация



Общество с ограниченной ответственностью научно-производственная фирма «ЛЮМ»



О предприятии

Научно-производственная фирма «ЛЮМ» организована в 2007 году и уже более 17 лет занимает уверенные позиции на рынке химической промышленности Северо-Кавказского региона. Основной вид деятельности - проведение научных исследований и разработок, связанных с производством люминесцентных материалов, пигментов и красок на их основе.

В последние годы на предприятии активно развиваются такие перспективные направления, как производство корундовой керамики, стекло для вакуумной техники и микроэлектроники, магнитолюминесцентных порошков для дефектоскопии, материалов для тонкопленочных покрытий.

ООО НПФ «ЛЮМ» удостоено Национальной премии в области предпринимательской деятельности «Золотой Меркурий» в номинации «Лучшее малое предприятие в сфере промышленного производства», принимает активное участие в проведении Всероссийских благотворительных акций, направленных на помощь военнослужащим ВС РФ, инвалидам воинской службы.

Средняя численность коллектива в 2024 году составила 46 человек, в их числе два доктора, два кандидата наук. Высшее образование по специальности имеют 44 человека. Предприятие активно взаимодействует с учебными учреждениями края. Ежегодно на производственных площадях фирмы «ЛЮМ» проходят обучение и практику студенты «Северо-Кавказского федерального университета» по специальностям наноинженерия, электроника и наноэлектроника, материаловедение с возможностью последующего трудоустройства.

В структуру предприятия входят: три химических лаборатории, сотрудники которой занимаются разработкой и внедрением новых перспективных материалов электронной техники, отдел технического контроля, цех химического производства 2000 кв.м. с производственной мощностью более 8 тонн люминофоров в год. Возможно увеличение производственной площади до 4500 кв.м. под разработку и изготовление новых продуктов предприятия.

ООО НПФ «ЛЮМ» имеет лицензию на осуществление работ с использованием сведений, составляющих государственную тайну.

Области деятельности

Разработка, производство, исследование материалов электронной техники различного назначения:

- катодо- радио- фото-электролюминофоры;
- пигменты;
- корундовая керамика;
- материалы для магнито-люминесцентной дефектоскопии;
- материалы для изготовления тонкопленочных покрытий;
- фотохромные стекла;
- легкоплавкие стекла;
- электровакуумные стекла.

Контактная информация

Директор: Синельников Борис Борисович

Юридический адрес: 355035 г. Ставрополь, 1-я Промышленная,13

Почтовый адрес: 355035 г. Ставрополь, 1-я Промышленная,13

Тел.:8(8652)-56-09-72, факс: 8(8652)-56-09-72,

ИНН 2635106719, КПП 263501001,

ОГРН 1072635020556, ОКПО 83030300

e-mail: npf-lum@mail.ru

сайт: www.npf-lum.ru



Техноинфо Москва
 +7 499 270-66-26
 info@technoinfo.ru
 technoinfo.ru

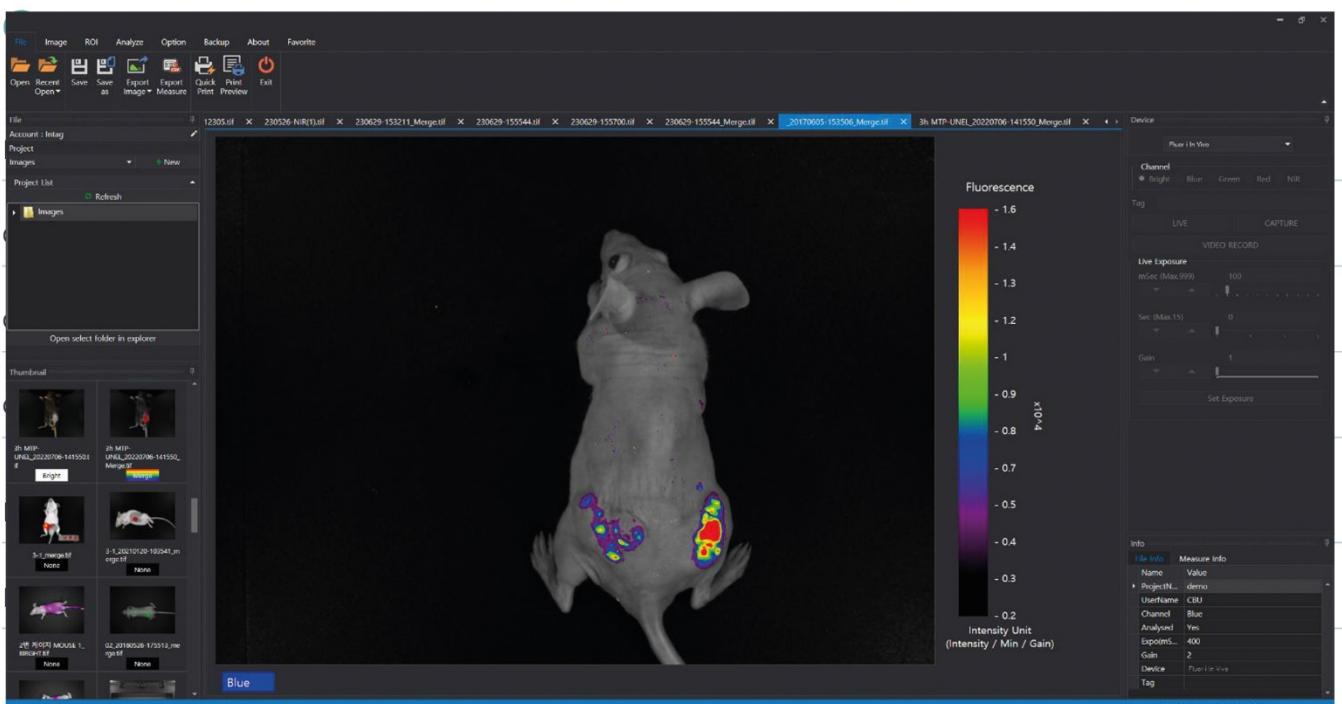
Fluor i In Vivo

СИСТЕМА ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ IN VIVO

Fluor i In Vivo — это компактная система флуоресцентной визуализации тканей и живых объектов/грызунов. **Fluor i In Vivo** имеет до 4-х каналов флуоресценции (синего, зеленого, красного, NIR или SWIR), LED источники света, широкий выбор фильтров и CCD камеру, что позволяет использовать широкий ассортимент красителей для исследований. Благодаря компактным размерам прибор не требует подготовки помещения и не имеет специфических требований к установке и обслуживанию. При этом габариты камеры позволяют исследовать одновременно до 3-х мышей.



Fluor i In Vivo обладает высокой скоростью съемки, позволяющей записывать видео. Благодаря этому появляется возможность быстро обрабатывать большие объемы образцов и корректировать настройки в процессе съемки. Изображение отображается в режиме реального времени с оптимизацией настроек экспозиции и чувствительности камеры. Фон удаляется автоматически, настройки цвета изображения также являются гибкими (монохромное, двухцветное, многоцветное). Доступно сопоставление образцов с разными значениями экспозиции с регулировкой шкалы.





ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
2024

