

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. КАРАЗІНА

Гнап Богдан Арленович

УДК 535.372–022.532

**ЛЮМІНЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ
ВЗАЄМОДІЇ ЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ DiO, DiI ТА DiD В
НАНОПОРИСТИХ МАТРИЦЯХ SiO₂**

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів Науково-технологічного концерну «Інститут монокристалів» НАН України.

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор
Малюкін Юрій Вікторович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, заступник директора з наукової роботи

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Огурцов Олександр Миколайович,
Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут", завідувач
кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної
хімії;

доктор фізико-математичних наук, професор
Дзюбенко Михайло Іванович,
Інститут радіофізики і електроніки імені
О.Я. Усикова НАН України, завідувач відділу
квантової електроніки та нелінійної оптики

Захист відбудеться " ____ " _____ 2017 р. о ____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (61022, м. Харків, площа Свободи, 4, ауд. ім. К.Д. Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, площа Свободи, 4.

Автореферат розісланий " ____ " _____

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 64.051.03

О.В. Шурінова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

Нанопористі SiO_2 матриці з введеними до них органічними люмінофорами є яскравим прикладом гібридних органіко-неорганічних систем, що виявляють поліпшені характеристики в порівнянні з окремими органічними або неорганічними матеріалами. Наприклад, внаслідок введення до SiO_2 матриці органічних люмінофорів, вони мають набагато більшу фотостабільність у порівнянні з розчинами, завдяки чому стало можливим розроблення твердотільних лазерів, що перебудовуються, на барвниках. Ефект концентрації барвників в нанопорах золь-гель матриць можна використати для створення люмінесцентних композитних матеріалів з великим стоковим зсувом за рахунок використання ефекту безвипромінювального перенесення енергії.

Одним із перспективних класів барвників для створення нових функціональних матеріалів на базі золь-гель матриць є ціанінові барвники, що характеризуються вузькими смугами поглинання і люмінесценції, значними коефіцієнтами екстинкції і великими квантовими виходами люмінесценції. Втім у літературі недостатньо відображені дані щодо особливостей взаємодії ціанінових барвників в наноструктурованих середовищах, до яких відносяться нанопористі золь-гель матриці. Виходячи з необхідності встановлення основних закономірностей міжмолекулярної взаємодії ціанінових барвників в нанопористих матрицях і практичної важливості отримання цих знань, дисертаційна робота, яка присвячена визначенню впливу нанооб'єму пор SiO_2 матриць на люмінесцентні характеристики введених до них ціанінових барвників DiI, DiD і DiO за умов їх взаємодії, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем «Дослідження механізмів формування оптичних та люмінесцентних властивостей наноконструктивних матеріалів» («Сенатор», 2011-2013 рр., номер держреєстрації 0111U001892), «Вплив розмірності транспорту електронних збуджень на процеси люмінесцентної релаксації та захоплення на пастки в умовах просторового обмеження (наноконфаймент)» («Рим», 2012-2015 рр., номер держреєстрації 0112U001906), «Розробка технологій отримання гібридних органіко-неорганічних наноструктурованих люмінесцентних матеріалів» («Гібрид», 2012-2016 рр., номер

держреєстрації 0112U001897), проекту «Вплив розмірного ефекту на розмін енергії при формуванні радіо- та фотолюмінесценції в наноструктурних матеріалах» («Нанолюмат», 2010-2014 рр., номер держреєстрації 0110U004823) цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» на 2010-2014 рр. У виконанні вказаних вище НДР здобувач брав участь як аспірант та в якості виконавця.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення механізмів люмінесценції ціанінових барвників DiI, DiD і DiO за умови їх взаємодії в нанопорах SiO₂ матриць.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- відпрацювати методи введення ціанінових барвників в пори SiO₂ матриць;
- визначити особливості безвипромінювального перенесення енергії між різними барвниками в нанопорах;
- встановити вплив неоднорідності середовища наноструктурованих систем на розподіл в них молекул барвників;
- визначити вплив ефекту концентрування ціанінових барвників в нанопорах на їх люмінесцентні характеристики.

Об'єкт дослідження – міжмолекулярна взаємодія ціанінових барвників DiI, DiD і DiO в нанопорах SiO₂ матриць.

Предмет дослідження – люмінесцентні властивості органічних люмінофорів у наноструктурованих середовищах.

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

Наукова новизна результатів.

1. Вперше встановлено люмінесцентні властивості ціанінових барвників DiI, DiD і DiO, що введені до нанопористої SiO₂ матриці. Показано, що взаємодія цих барвників в умовах обмеженого об'єму пор приводить до значної модифікації їх люмінесцентних характеристик.

2. Вперше визначено особливості процесів безвипромінювального перенесення енергії між ціаніновими барвниками в нанопорах SiO₂ матриці. Встановлено, що на ефективність перенесення енергії впливають підвищена локальна концентрація барвників у нанопорах і неоднорідний розподіл барвників у SiO₂ матриці.

3. Вперше виявлено вплив послідовності введення ціанінових барвників до SiO₂ матриці на ефективність безвипромінювального перенесення енергії між ними. Показано, що найбільша ефективність перенесення енергії відбувається при введенні спочатку акцептора енергії, а потім – донора енергії.

4. Визначено фрактальну розмірність нанопор SiO₂ матриць та її вплив на безвипромінювальне перенесення енергії між ціаніновими барвниками. Встановлено, що серед трьох наноструктурних середовищ з неоднорідним розподілом барвників, SiO₂ матриці мають найменшу фрактальну розмірність, внаслідок чого ефективність перенесення енергії в них найбільша.

5. Вперше встановлено, що при концентруванні в нанопорах SiO₂ матриць

ціанінових барвників відбувається утворення їх ексимерів. Визначено, що основним чинником, що обумовлює процес ексимероутворення ціанінових барвників, є обмежений об'єм нанопор SiO_2 матриць.

б. Розраховано конфігурацію ексимерів низки барвників у нанопорах SiO_2 матриць. Встановлено, що вона зумовлена розорієнтацією у збудженому стані дипольних моментів оптичних переходів димерів з перпендикулярним розташуванням дипольних моментів, які існують в основному стані.

Практичне значення отриманих результатів полягає, перш за все, в отриманні нових фундаментальних знань щодо особливостей перенесення енергії між різними барвниками і процесу агрегації барвників в наноб'ємі. Отримані експериментальні результати з особливостей міжмолекулярної взаємодії ціанінових барвників в умовах обмеженого об'єму нанопор можуть бути використані при цілеспрямованій розробці нових матеріалів з керованими оптичними властивостями на основі нанопористих матриць. Результати, наведені в дисертаційній роботі, можуть бути використані для поглиблення уявлення про вплив розміру пор на процеси ексимероутворення і безвипромінювального перенесення енергії між органічними барвниками. Запропоновані нові методи формування ексимерів в SiO_2 матрицях можуть бути використані при розробці нових люмінесцентних функціональних матеріалів для різних застосувань.

Особистий внесок здобувача. Всі результати досліджень, які викладені у дисертації, отримані за безпосередньою участю автора. Вибір об'єктів дослідження та постановку наукових задач проведено спільно з науковим керівником. Автор готував всі дослідні зразки, проводив експерименти, брав безпосередню участь в обробці та аналізі отриманих експериментальних результатів, а також у написанні статей. В опублікованих зі співавторами наукових працях особистий внесок здобувача полягає у такому:

- у наукових працях [1,7,8] здобувачем відпрацьована методика введення ціанінових барвників DiI і DiD в SiO_2 матриці, та визначено послідовність введення барвників до SiO_2 матриці для досягнення найбільш ефективного безвипромінювального перенесення енергії;
- у наукових працях [3,5,6,9] здобувачем досліджено люмінесцентні властивості ексимерів органічних люмінофорів DiI, DiD, DiO і DNBI в SiO_2 матриці;
- у працях [4,10,11] здобувачем показано вплив неоднорідного розподілу барвників у наноструктурованих системах на безвипромінювальне перенесення енергії між барвниками DiI та DiD;
- у праці [2] здобувачем досліджено особливості впливу оточення ціанінових барвників на спектральні властивості їх агрегатів, зокрема на ексимероподібні автолокалізовані екситони.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи Гнапа Б.А. докладалися і обговорювалися на таких міжнародних і вітчизняних наукових конференціях: 2-а науково-технічна конференція молодих учених «Люмінесцентні процеси в конденсованих середовищах (ЛЮМКОС-2011)», Харків, 2011; International Conference for Young Scientists «Low temperature physics», Kharkiv, 2012; 9-th International Conference «Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-9)», Lviv, 2013; Fourth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical

Materials (IWASOM-2013), Gdańsk (Poland), 2013; 3rd International Scientific-Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter (LUMCOS-2013)», Kharkiv, 2013.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 наукових праць. Які включають 6 статей у фахових вітчизняних та міжнародних виданнях і 5 публікацій за матеріалами конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, список цитованої літератури, який містить 154 найменувань. Дисертація викладена на 115 сторінках друкованого тексту, ілюстрована 56 рисунками та 5 таблицями.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність теми, сформульована мета дисертаційної роботи і визначені основні завдання щодо її досягнення, наведені основні наукові й практичні результати роботи та дані стосовно апробації отриманих результатів і публікацій, що відображають основний зміст роботи.

Перший розділ «Особливості міжмолекулярної взаємодії органічних люмінофорів у нанопористих матеріалах» містить огляд літератури за темою дисертаційної роботи. Наведено основні відомості про ціанінові органічні барвники та нанопористі матриці. Проаналізовано основні експериментальні результати досліджень, які присвячено вивченню агрегатів (або асоціатів) ціанінових барвників. Викладено основні підходи до визначення міжмолекулярної взаємодії барвників у нанопористих матрицях. Сформовані мета та завдання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** «Експериментальна техніка та методики дослідження» надано опис експериментального обладнання для вимірювання оптичних спектрів поглинання, люмінесценції та збудження люмінесценції, а також загасання люмінесценції (далі – крива загасання люмінесценції), наведено методику люмінесцентної мікроспектроскопії та методики приготування зразків для дослідження.

Для дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей SiO_2 матриць з введеними до них барвниками був використаний спектрофлуориметр Lumina (ThermoScientific, США), який дав можливість вимірювати стаціонарні спектри люмінесценції та збудження люмінесценції. Вимірювання спектрів поглинання проводили з використанням оптоволоконного мікроспектрометра USB4000 (OceanOptics, США) та галогенової і дейтерієвої ламп у якості джерела збудження. Криві загасання люмінесценції визначалися з використанням пікосекундного спектрофлуориметра Fluotime 200 (PicoQuant, Німеччина) з використанням пікосекундних лазерних модулів з необхідною довжиною хвилі випромінювання. Апаратна функція вимірювального комплексу складала 100 пс. Люмінесцентні зображення та спектри від окремих ділянок SiO_2 матриці були отримані з використанням люмінесцентного мікроскопа Мікмед-2 варіант 11 (ЛОМО, Росія), сполученого з оптоволоконним мікроспектрометром USB4000 (OceanOptics, США).

У дисертаційній роботі були досліджені ціанінові барвники DiI (1,1'-діоктадецил-3,3',3'-тетраметиліндокарбоціаніну перхлорат, Рис. 1а), DiD (1,1'-

діоктадецил-3,3,3',3'-тетраметиліндокарбоціаніну перхлорат, Рис. 1б), DiO (3,3'-діоктадецилоксакарбоціаніну перхлорат, Рис. 1в) і похідна бензімідазолу DNBI (4-діметиламіно-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол, Рис. 1г), які вводили в пори SiO₂ матриці (Рис. 1д).

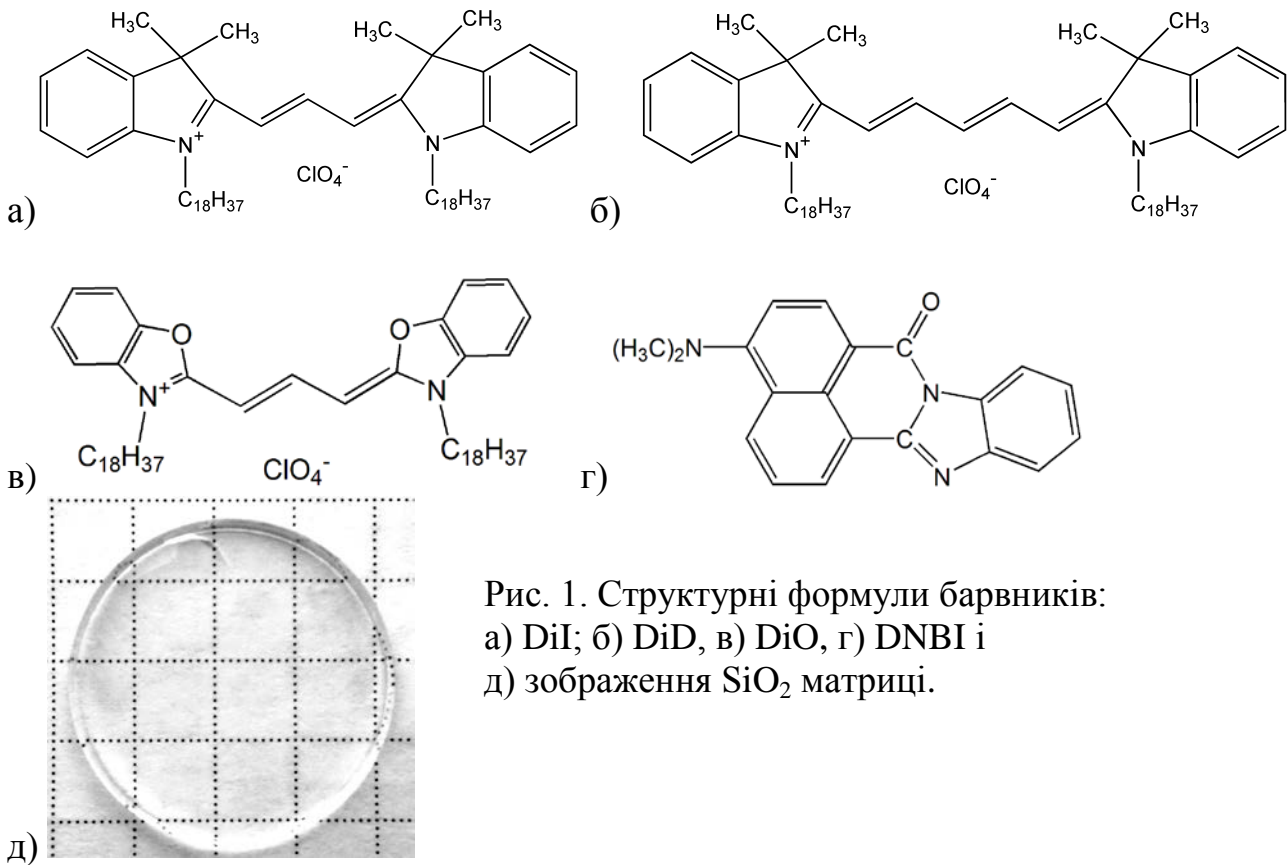


Рис. 1. Структурні формули барвників:
а) DiI; б) DiD, в) DiO, г) DNBI і
д) зображення SiO₂ матриці.

Барвники розчинялися в хлороформі, після цього матриця була занурена в цей розчин і насичувалась барвником (протягом не менше 3 годин). Після насичення барвником матриця висувувалась в сушильній шафі при температурі 60 °C протягом 3 годин.

Третій розділ «Особливості безвипромінювального перенесення енергії між ціаніновими барвниками в нанопорах» присвячено дослідженню впливу нанооб'єму пор матриці на ефект безвипромінювального перенесення енергії електронного збудження між барвниками DiI (донор) і DiD (акцептор), структурні формули яких наведені на Рис. 1.

Було встановлено, що накопичення барвників в нанопорах SiO₂ матриць значно залежить від розчинника, що використовується. В результаті випробувань різних розчинників було обрано хлороформ, який має низку переваг, а саме: у ньому добре розчиняються обидва барвники; він є високо-летким та швидко випаровується; при його використанні виявлено найбільший ступінь накопичення барвника в матриці (3±0,5 мас.%).

Для встановлення найсприятливіших умов для безвипромінювального перенесення енергії при введенні барвників до матриці, було випробувано різні умови насичення матриці. По-перше, було випробувано введення до матриці суміші обох барвників у співвідношенні 1:1. У спектрі люмінесценції отриманої

забарвленої матриці спостерігається слабка люмінесценція акцептору та інтенсивна смуга світіння донору (Рис. 2, пунктирна лінія).

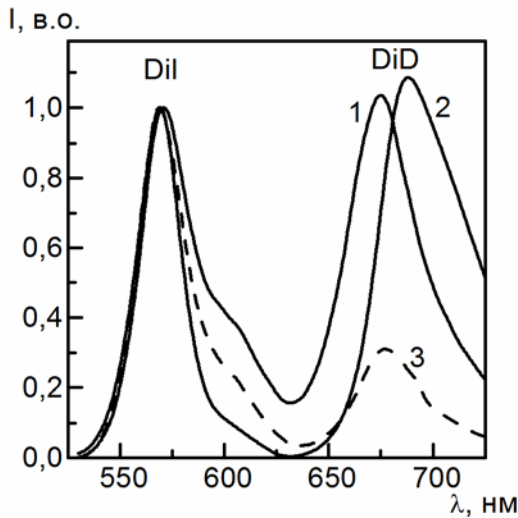


Рис. 2. Спектри люмінесценції ($\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$) забарвлених матриць SiO_2 з різними послідовностями введення барвників:
 1 – послідовність DiI → DiD,
 2 – послідовність DiD → DiI,
 3 – суміш DiI + DiD.

Для збільшення ефективності перенесення енергії було змінено послідовність введення барвників до матриці. Спочатку SiO_2 матриця занурювалася в розчин, що містить окремо один із барвників на три години. Після цього матриця висушувалася протягом 30 хвилин для випаровування надлишку хлороформу. Далі забарвлена матриця занурювалася до розчину з іншим барвником на три години і після цього висушувалася протягом 3 годин для повної фіксації барвників в матриці. Було виявлено, що таке послідовне введення барвників до матриці приводить до суттєвого підвищення ефективності перенесення енергії для обох послідовностей введення барвників DiI → DiD і DiD → DiI (Рис. 2). З рисунку видно значне зростання інтенсивності люмінесценції акцептору у випадку послідовного введення барвників у порівнянні з введенням суміші барвників.

Подальший аналіз спектрів поглинання як забарвлених матриць, так і розчинів барвників показав, що при послідовному введенні барвників до матриці барвник, який вводиться до матриці другим, витісняє частину барвника, введеного до матриці першим, та займає його місце. У випадку послідовного введення барвників спостерігається їх нерівномірне входження до нанопористої матриці. При цьому, концентрація акцептора вище ніж концентрація донора, що і зумовлює підвищення ефективності перенесення енергії у даному випадку (Рис. 2).

Для подальшого встановлення стану ціанінових барвників у нанопористих матрицях дуже корисним є аналіз перенесення енергії в залежності від умов неоднорідного розподілу барвників у різних типах наноструктурованих систем. В якості таких було обрано міцели поверхнево-активних речовин (ПАР) з діаметром близько 5 нм, фосфоліпідні ліпосоми з діаметром близько 100 нм і нанопористі SiO_2 матриці. В структурно неоднорідних середовищах і в системах з обмеженою геометрією, таких як міцели, ліпосоми, лінійні електроліти, полімерні гелі, нанопористі SiO_2 матриці тощо, ефективна розмірність просторового розподілення взаємодіючих молекул може бути меншою за 3. Для таких систем ефективність безвипромінювального перенесення енергії залежить від морфології середовища, яка може бути описана із застосуванням фрактального характеру розподілення

взаємодіючих молекул – параметром розмірності d . Для опису перенесення енергії у фрактало-подібних системах було використано стандартну модель, що ґрунтується на методі безперервних випадкових блукань. Вона може бути використана для отримання аналітичних виразів для концентраційної залежності відносного квантового виходу люмінесценції в структурах з фрактальною розмірністю. Привабливою рисою цієї моделі є те що параметр d є єдиним підгінним параметром, що визначається з порівняння аналітичних результатів з експериментальними даними.

Було використано два незалежних підходи для кількісного визначення параметру d для кожного середовища: через визначення квантового виходу люмінесценції (Рівн. 1) чи кривої загасання люмінесценції для різних концентрацій акцептора (Рівн. 3):

$$\frac{F_{DA}}{F_D} = \Phi(d) \cong \int_0^{\infty} \exp(-t/\tau_0 - 2\gamma(d)(t/\tau_0)^{d/6}) dt / \tau_0, \quad (1)$$

де

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

$$I_D(t) = I_D(0) \exp[-t/\tau_0 - 2\gamma(d)(t/\tau_0)^{d/6}]. \quad (3)$$

У граничному випадку $d = 3$, обидва рівняння 1 і 3 перетворюються на рівняння стандартного виду для моделі перенесення енергії у однорідному середовищі.

На Рис. 3 наведено спектри люмінесценції і криві загасання люмінесценції донора для пари барвників при різній концентрації акцептора у SiO_2 матрицях.

З Рис. 3 видно, що присутність акцептора DiD приводить до гасіння люмінесценції донору DiI, причому цей процес залежить від концентрації акцептора.

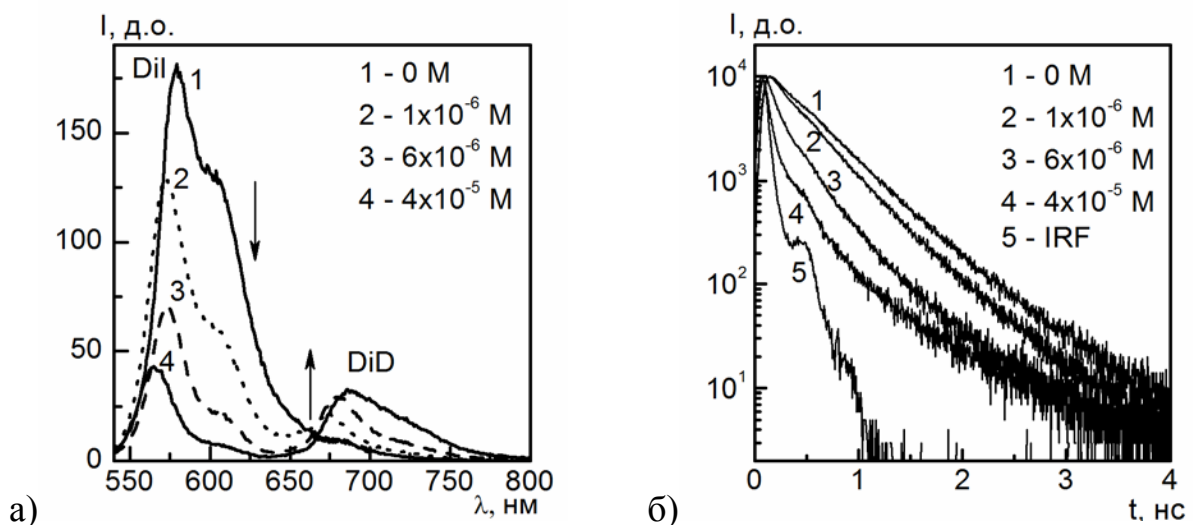


Рис. 3 а) Спектри люмінесценції пари DiI-DiD ($\lambda_{36} = 530$ нм) при різній концентрації акцептора DiD в SiO_2 матриці; б) залежність інтенсивності люмінесценції від часу для донора DiI в SiO_2 матриці при різній концентрації DiD у розчині.

Гасіння люмінесценції донору можна пов'язати з процесом, що відбувається в збудженому стані, а саме з безвипромінювальним перенесенням енергії зі збудженого донору на акцептор в основному стані. Було отримано параметри перенесення енергії для пари DiI-DiD, такі як інтеграли перекриття $J(\lambda)$ і ферстеровські радіуси R_0 з використанням стандартної процедури (Табл. 1).

Табл. 1

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

Середовище	$J, M^{-1}cm^3$	R_0, nm	τ_D^0, ns	K_{SV}, M^{-1}	K_{SV}^*, M^{-1}	d_1	d_2
Міцели	$5,3 \times 10^{-13}$	4,4	0,36	$3,8 \times 10^5$	$0,5 \times 10^3$	2,94	3,0
Ліпосоми	$2,1 \times 10^{-13}$	3,9	0,40	$1,32 \times 10^6$	$2,5 \times 10^3$	2,88	2,95
Матриці SiO ₂	$4,2 \times 10^{-13}$	3,9	1,40	$7,25 \times 10^4$	$9,05 \times 10^3$	2,68	2,74

d_1 – отримано для даних з гасіння люмінесценції;

d_2 – отримано для даних з кривих загасання люмінесценції.

Ефективність гасіння люмінесценції донора можна оцінити за допомогою загальновідомого рівняння Штерна-Фольмера:

$$\frac{F_D}{F_{DA}} = 1 + K_{SV} C_A, \quad (4)$$

де F_D і F_{DA} – інтенсивність люмінесценції донора за відсутності і за присутності акцептора, відповідно; K_{SV} – константа гасіння Штерна-Фольмера; C_A – концентрація акцептора. Отримані значення K_{SV} (Табл. 1) є досить великими, що є доказом значної ефективності перенесення енергії у всіх середовищах навіть при малих концентраціях акцептора.

Була проаналізована зміна відносної люмінесценції донора як функції концентрації акцептора і порівняна з теоретичною кривою процесу перенесення енергії (Рис. 4а). З Рис. 4а видно, що теоретична крива, розрахована для однорідного розчину з $d = 3$, суттєво відрізняється від експериментальних кривих у досліджуваному інтервалі концентрацій. Така різниця може бути пояснена підвищеною локальною концентрацією барвників в наноб'ємі міцел, ліпосом і пор SiO₂ матриць. Іншими словами, ефективна концентрація барвників в неоднорідних середовищах вища за концентрацію в однорідному розчині. Було розраховано ефективні концентрації акцептора C_A^* в усіх досліджуваних середовищах і показано, що вони змінюються в діапазоні: $8 \times 10^{-4} - 4,6 \times 10^{-2}$ М для міцелярних розчинів, $5 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-2}$ М для ліпосомальних розчинів і $4,3 \times 10^{-6} - 3 \times 10^{-4}$ М для SiO₂ матриць. Відзначимо що, найбільша ефективна концентрація спостерігається для ліпосом, а найменша – для SiO₂ матриць.

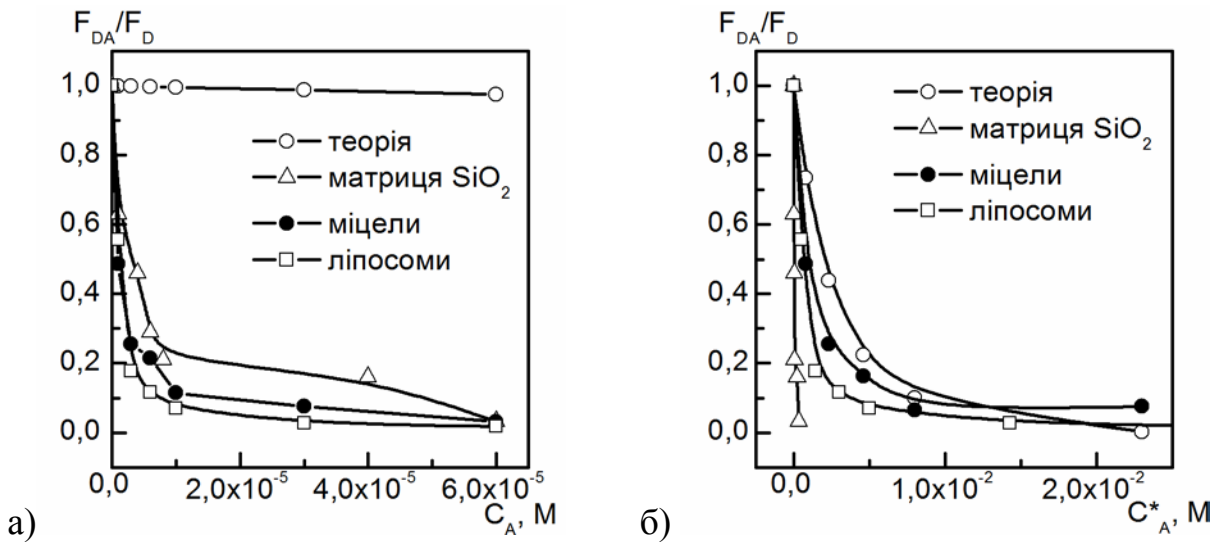


Рис. 4. Зміни відносного квантового виходу люмінесценції донора DiI як функції концентрації C_A (а) і ефективної концентрації C_A^* (б) акцептора DiD в різних середовищах.

Аналіз гасіння люмінесценції донора відносно ефективної концентрації акцептора виявляє менші значення K_{sv}^* (Табл. 1). При цьому найбільша ефективність перенесення енергії спостерігається у випадку SiO_2 матриць.

Залежність інтенсивності люмінесценції донора від ефективної концентрації акцептора наведено на Рис. 4б. Видно, що експериментальні значення для міцелярних розчинів корелюють з теоретичною кривою, то у випадку ліпосомальних розчинів і нанопор SiO_2 матриць експериментальні та теоретичні криві значно розходяться, тому для цих випадків потрібно врахувати фрактальну розмірність d . Результати, отримані за двома підходами (параметри d_1 і d_2 , відповідно), наведено у Табл. 1. Видно, що обидва підходи дають дуже схожі результати, що вказує на коректність проведеного аналізу. Згідно з отриманими даними (Табл. 1) значення параметру d для міцелярних розчинів близьке до 3, тобто розподіл барвників у цій системі можна вважати однорідним, незважаючи на обмежений об'єм системи. Але для ліпосомальних розчинів і нанопористих матриць значення параметру d суттєво менші за 3, що вказує на неоднорідний кластеро-подібний розподіл барвників у наноструктурованих системах. Найменше значення фрактальної розмірності проявляють SiO_2 матриці, що пояснює найбільшу ефективність перенесення енергії у цьому середовищі при найменших ефективних концентраціях барвників.

Четвертий розділ «Формування ексимерів органічних люмінофорів в нанопористих SiO_2 матрицях» присвячено дослідженню особливостей ексимероутворення різних барвників в порах SiO_2 матриць.

Як було показано у попередньому розділі, особливості морфології нанопор в SiO_2 матрицях приводить до неоднорідного розподілу барвників, що спричиняє ефективну взаємодію між барвниками, введеними до матриці. У випадку використання пари донор-акцептор це приводить до підвищення ефективності перенесення енергії. Далі було з'ясовано, як це впливає на міжмолекулярну взаємодію між молекулами одного типу.

При підвищенні концентрації барвника DiD у спектрі люмінесценції забарвленої матриці з'являється смуга ($\lambda_{\text{макс}} = 720$ нм), зміщена в довгохвильову сторону відносно смуги ($\lambda_{\text{макс}} = 680$ нм) випромінювання барвника у мономерній формі (далі – мономерної смуги) (Рис. 5а). При поступовому зростанні концентрації барвника в матриці спостерігається перерозподіл між інтенсивностями мономерної і довгохвильової смуг люмінесценції, причому остання стає доміантною у спектрі. При цьому, зростання концентрації барвника в матриці не впливає на його спектри поглинання, тобто ні форма, ані спектральна позиція смуги поглинання барвника не змінюються (Рис. 5б).

Поява в спектрі люмінесценції довгохвильової безструктурної, смуги, яка ширша ($\Delta_{\text{FWHM}} = 55$ нм (1130 cm^{-1}) при апроксимації контуром Лоренца) за мономерну смугу ($\Delta_{\text{FWHM}} = 35$ нм (715 cm^{-1}) при апроксимації основного електронного переходу контуром Гауса), при відсутності змін у спектрі поглинання може бути свідомством утворення ексимерів, що не є типовим для ціанінових барвників.

Для перевірки ексимерної природи довгохвильової смуги світіння було отримано криві загасання люмінесценції при реєстрації в мономерній та довгохвильовій смугах в зразках, де вони є домінуючими (Рис. 6). З Рис. 6 видно, що довгохвильова смуга (крива 2) характеризується більш короткими часами загасання люмінесценції ніж мономерна смуга (крива 1) барвника. Остання добре апроксимується моноекспоненціальним законом загасання люмінесценції з часом життя $\tau = 2,75$ нс.

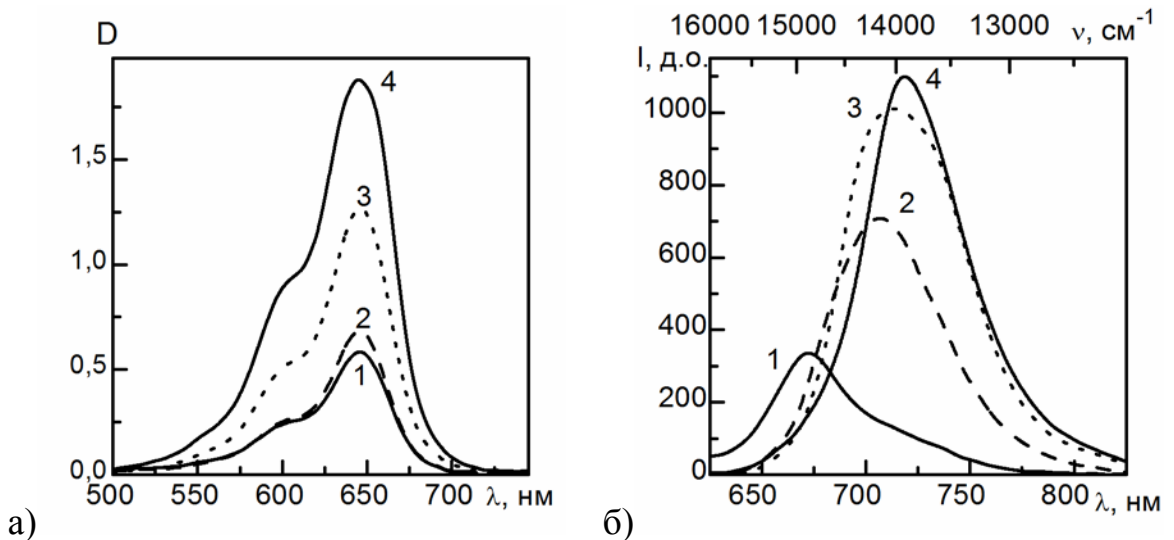


Рис. 5. Спектри поглинання (а) та люмінесценції (б) DiD в SiO_2 матрицях при послідовному введенні малої концентрації барвника (10^{-6} моль/л): 1 – після першого занурення матриці в розчин барвника, 2 – після другого занурення і т.д.

Крива загасання довгохвильової смуги люмінесценції (Рис. 6, крива 2) не є моноекспоненційною, а її апроксимація можлива лише за умови застосування набору з трьох експонент, що можна пов'язати з неоднорідним оточенням молекул барвника в нанопорах SiO_2 матриці.

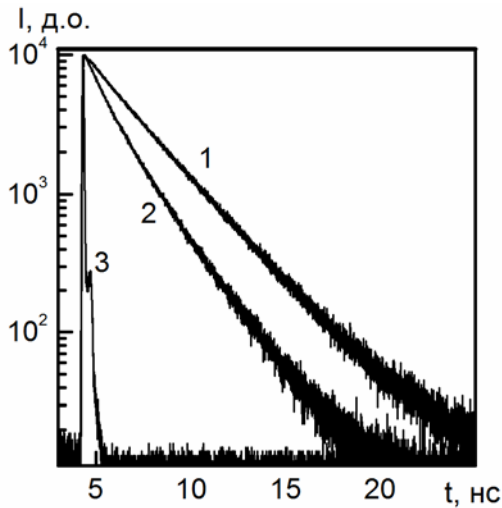


Рис. 6 Залежність інтенсивності люмінесценції DiD від часу, для випадків домінантної мономерної (крива 1) чи довгохвильової (крива 2) смуги. Крива 3 – апаратна функція.

В такому разі більш коректним є використання закону загасання люмінесценції з урахуванням гаусового розподілу часів загасання. Згідно проведеної апроксимації середній час загасання люмінесценції складає $\tau_{\text{сер}} = 1,45$ нс, а ширина гаусового розподілу часів загасання $\Delta\tau_{\text{FWHM}} = 1,9$ нс. Таким чином, час загасання люмінесценції у випадку довгохвильової смуги люмінесценції скорочується майже у два рази.

Якщо порівняти криві загасання люмінесценції мономерної смуги барвника DiD у середовищах з різною полярністю, то видно що при зменшенні полярності середовища час загасання люмінесценції зростає: $\tau^{\text{етанол}} = 1,35$ нс $< \tau^{\text{ДМФА}} = 1,75$ нс $< \tau^{\text{хлороформ}} = 2,2$ нс $< \tau^{\text{SiO}_2} = 2,75$ нс. При цьому найбільший час загасання люмінесценції спостерігається для барвника, що введений до SiO₂ матриці. Це може бути зумовлено двома причинами: фіксацією барвників при їх взаємодії з порами SiO₂ матриці і неполярним оточенням молекул барвника.

Для перевірки полярності оточення барвника в SiO₂ матрицях, до них було введено барвник DNBI (Рис. 1г), що є ефективним зондом полярності середовища. В неполярних розчинах цей барвник має смугу люмінесценції з максимумом $\lambda_{\text{макс}} = 485$ нм, а в полярних розчинах в спектрі люмінесценції з'являється довгохвильова смуга з максимумом $\lambda_{\text{макс}} = 600$ нм, пов'язана з внутрішньо-молекулярним перенесенням заряду з поворотом фрагменту молекули (т.зв. ПІСТ-стан). При введенні DNBI до SiO₂ матриці, що була відпалена при температурі 750 °С, при низькій концентрації барвника спостерігається тільки мономерна смуга люмінесценції з максимумом $\lambda_{\text{макс}} = 515$ нм, яка зсунута у довгохвильову область спектру відносно розчину толуолу внаслідок сольватохромного ефекту (Рис 7а). Зростання концентрації барвника приводить до появи довгохвильової смуги люмінесценції з максимумом $\lambda_{\text{макс}} = 550$ нм, що не співпадає зі смугою люмінесценції ПІСТ-стану (Рис. 7а).

Крім того, як і для барвника DiD (Рис. 6б) крива загасання люмінесценції, що зареєстрована у довгохвильовій смузі, значно відрізняється від кривої загасання люмінесценції мономерної смуги і характеризується меншим часом загасання люмінесценції (Рис. 7б). Таким чином, довгохвильова концентраційно-залежна

смуга люмінесценції для обох барвників різного типу має однакову ексимерну природу.

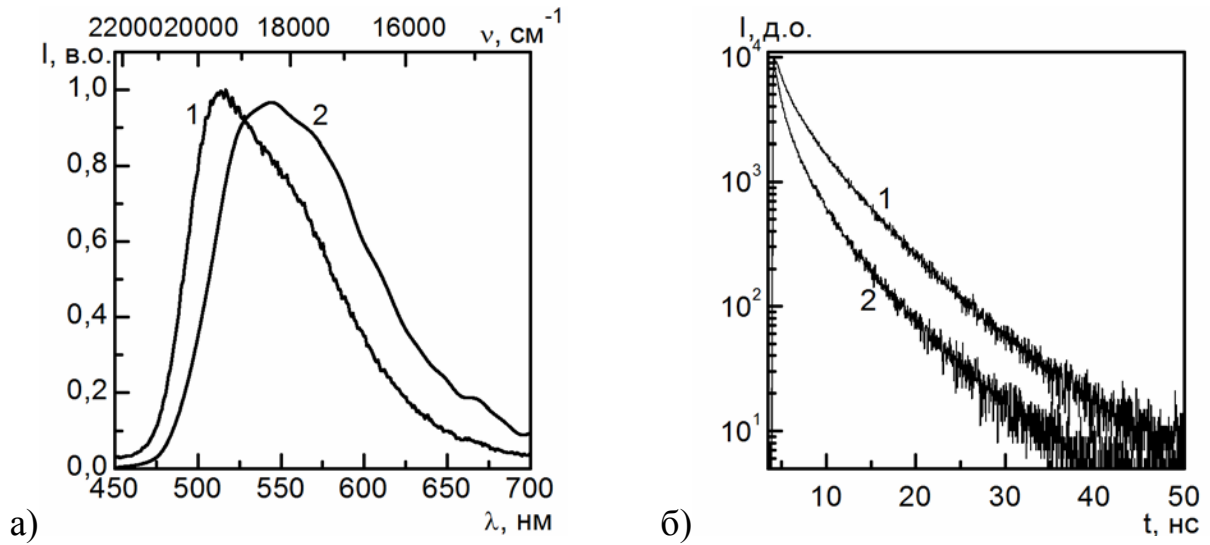


Рис. 7. Спектри люмінесценції (а) та залежність інтенсивності люмінесценції від часу (б) для барвника DNBI у SiO_2 матриці при різних концентраціях барвника у висхідних розчинах: 1 – 2×10^{-6} М, 2 – 5×10^{-5} М.

Оскільки ексимероутворення було виявлено не тільки для ціанінового барвника DiD, але й для бензімідозольного барвника DNBI, то було цікаво перевірити можливість формування ексимерів і для інших «класичних» ціанінових барвників, а саме DiI і DiO. Як і для інших барвників, зростання концентрації цих барвників в матриці приводить до появи ексимерної смуги, що зміщена у довгохвильову область відносно мономерної смуги (Рис. 8) і виявляє скорочений час загасання люмінесценції.

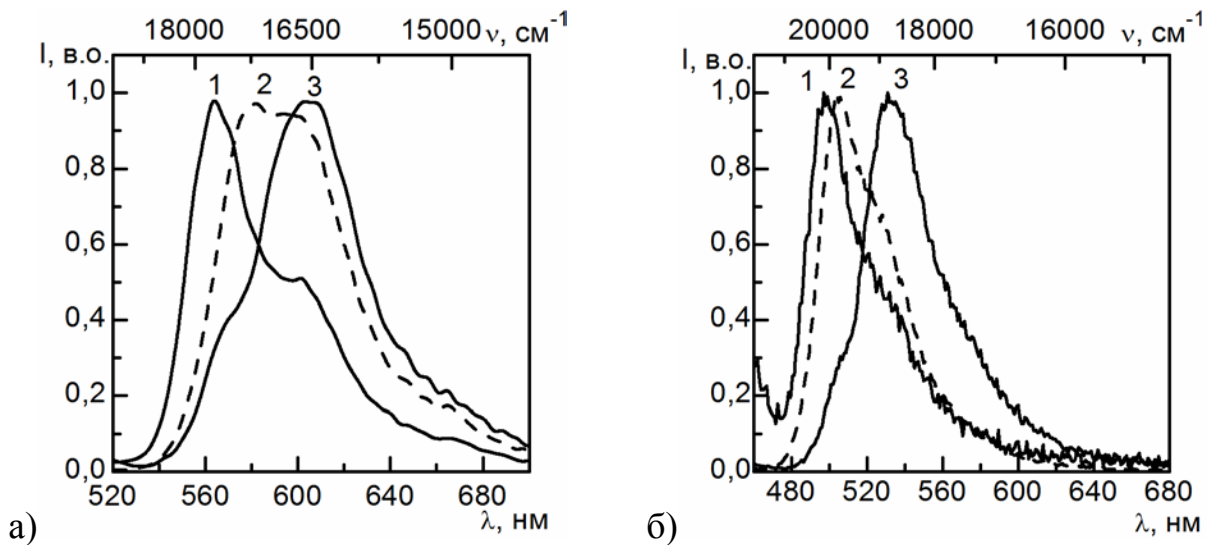


Рис. 8. Спектри люмінесценції барвників DiI (а) і DiO (б) у SiO_2 матриці при різних концентраціях у вихідних розчинах: 1 – 10^{-6} М, 2 – 10^{-5} М, 3 – 10^{-4} М.

Але залишається питання, чому для всіх барвників, що досліджувалися, зсув ексимерної смуги відносно мономерної смуги досить маленький (1650 см^{-1} для барвника DiD) у порівнянні з типовим зсувом для ексимерів 5000 см^{-1} і більше. Причиною може бути «статичне» формування ексимерів з димерів барвника в основному стані на відміну від типового «динамічного» формування ексимерів внаслідок дифузії. Одним з доказів такого припущення є збігання фронтів наростання кривої загасання мономерної та ексимерної люмінесценції (Рис. 6, 7б). Відомо, що наростання для ексимерної люмінесценції має бути суттєвим. Але для молекул пірену у SiO_2 матриці було виявлено відсутність такого наростання саме внаслідок формування димерів барвника в основному стані. Іншим доказом такого процесу є «червоний» зсув смуги збудження ексимерної люмінесценції відносно смуги збудження мономерної люмінесценції. Чим він більший, тим менший вклад «динамічного» ексимероутворення у порівнянні зі «статичним». Тому було отримано спектри збудження люмінесценції різних барвників у SiO_2 матриці у точках реєстрації, що відповідають мономерній і ексимерній люмінесценції, як це показано на Рис. 9 на прикладі барвнику DiO. Якщо у спектрі збудження мономерної люмінесценції спостерігається одна смуга, яка відповідає смугі поглинання (Рис. 9а, крива 1), то у спектрі збудження ексимерної люмінесценції з'являються дві додаткові смуги, що зміщені гіпсохромно та батохромно відносно смуги мономеру (Рис. 9а, крива 2).

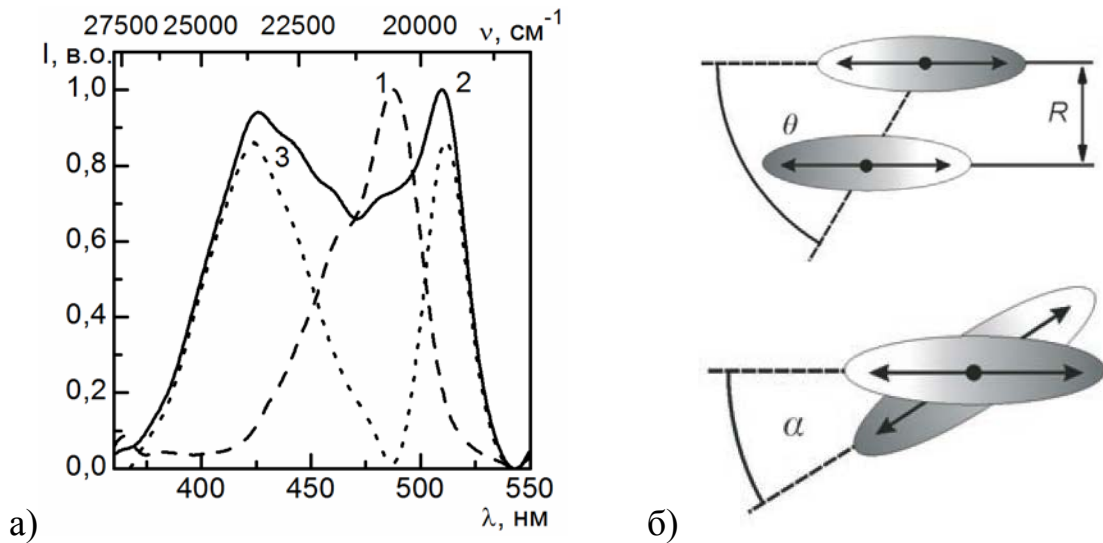


Рис. 9. а) Спектри збудження люмінесценції барвника DiO у SiO_2 матриці при реєстрації в смугах мономерів (крива 1, $C = 10^{-6} \text{ M}$, $\lambda_{\text{pec}} = 515 \text{ nm}$) та ексимерів (крива 2, $C = 10^{-4} \text{ M}$, $\lambda_{\text{pec}} = 560 \text{ nm}$); 3 – вписаний контур димеру. б) Модель димеру досліджуваних барвників: верхнє зображення – вид збоку, нижнє зображення – вид зверху.

З теорії молекулярних агрегатів відомо, що поява подібних смуг пов'язана з формуванням димеру, молекули якого знаходяться під кутом один до одного (Рис. 9б), і обумовлена розщепленням його енергетичних рівнів. Виходячи з величини

цього енергетичного розщеплення ΔE і співвідношення батохромної і гіпсохромної смуг можна визначити конфігурацію подібного димеру з використанням рівняння:

$$\Delta E = \frac{2|M|^2}{R^3}(\cos \alpha + 3\cos^2 \theta), \quad (5)$$

де M – дипольний момент оптичного переходу мономеру, R – відстань між молекулами мономеру, α – кут між молекулами димеру і $\theta = (180^\circ - \alpha)/2$ – кут між віссю молекули і прямою, що з'єднує центри молекул димеру (Рис. 9б).

Значення кута α можна визначити з використанням рівняння:

$$\operatorname{tg}^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{f_J}{f_H}, \quad (6)$$

де f_J і f_H – «сили осциляторів» дипольних оптичних переходів для батохромної і гіпсохромної смуг, відповідно. Їх відношення пропорційне відношенню площ під відповідними смугами поглинання.

Дипольний момент оптичного переходу мономеру M можна визначити з його спектру поглинання з використанням рівняння:

$$|M|^2 = 9.186 \times 10^{-3} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu, \quad (7)$$

де $\varepsilon(\nu)$ – смуга поглинання мономеру, виражена в коефіцієнтах екстинкції, в середовищі з показником заломлення n .

Таким чином, розрахунки показали, що молекули досліджуваних барвників при утворенні ексимерів знаходяться на малій відстані (близько 0,4 нм) один від одного, а їх конфігурації дуже схожі. Було встановлено, що утворення ексимерів відбувається внаслідок концентрування барвників в порах обмеженого об'єму. А саме, ціанінові барвники в нанооб'ємі пор утворюють нетипові для них димери у основному стані, в яких дипольні моменти оптичних переходів розташовані перпендикулярно один до одного ($\alpha = 90^\circ$). При збудженні однієї з молекул такого димеру орієнтація її дипольного моменту змінюється і утворюються ексимери з орієнтацією дипольних моментів під кутом α від 55° до 80° один до одного в залежності від типу барвника.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі була вирішена поставлена наукова задача та встановлено механізми люмінесценції ціанінових барвників DiI, DiD і DiO за умови їх взаємодії в нанопорах SiO₂ матриць.

Основні наукові та практичні результати є такими:

1. Встановлено, що введення ціанінових барвників DiI, DiD і DiO і бензімідазольного барвника DNBI до SiO₂ матриць з середнім розміром пор 2 нм приводить до значної модифікації люмінесцентних властивостей даних барвників. Визначено, що основну роль в цьому процесі має взаємодія між барвниками, як одного, так і різних типів, внаслідок підвищеної локальної концентрації барвників у порах з обмеженими об'ємом і геометрією.

2. Виявлено значну адсорбційну здатність пористих SiO₂ матриць по відношенню до ціанінових барвників DiD і DiI. Виявлено, що барвники різних типів можуть заміщувати один одного в нанопорах SiO₂ матриць.
3. Встановлено, що найбільшій ефективності безвипромінювального перенесення енергії між донором, барвником DiI, і акцептором, барвником DiD, введеними до нанопор, можна досягти при співвідношенні донор:акцептор = 1:2.
4. Визначено, що в нанопорах SiO₂ матрицях відбувається неоднорідний розподіл барвників за рахунок зменшеної фрактальної розмірності середовища $d = 2,74$. Це приводить до зростання ефективності перенесення енергії між барвниками DiD і DiI, введеними до матриць, у порівнянні з іншими наноструктурованими системами.
5. Виявлено нову довгохвильову смугу люмінесценції при концентруванні як ціанінових (DiD, DiI і DiO), так і бензімідазольного (DNBI) барвників в нанопорах SiO₂ матриць. Показано, що вона виникає внаслідок формування ексимерів барвників в умовах їх концентрування в нанооб'ємі пор матриць.
6. Встановлено, що ексимери органічних люмінофорів DiI, DiO і DNBI в нанопористих матрицях SiO₂ мають конфігурацію розорієнтованих димерів, які виявляють батохромну та гіпсхромні смуги в спектрі збудження люмінесценції ексимерів. Розраховано параметри конфігурації ексимерів досліджуваних барвників.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. FRET between cyanine dyes in nanopores of bulk sol-gel silica matrix / **В.А. Gnap**, I.I. Bepalova, S.L. Yefimova, A.V. Sorokin // *Funct. Mater.* – 2011. – v. 18, № 4. – P. 487–492.
2. Control of electron-lattice interaction in organic nanoclusters / Yu.V. Malyukin, **В.А. Gnap**, A.V. Sorokin, S.L. Yefimova // *Opt. Mater.* – 2012. – v. 32, № 12. – P. 2008-2011.
3. Cyanine dye excimer formation in nanoporous SiO₂ matrices / B.A. Gnap, I.I. Bepalova, S.L. Yefimova, A.V. Sorokin // *Func. Mater.* – 2013. – v. 20, №3. – P. 402-405.
4. Enhanced electronic excitation energy transfer between dyes molecules incorporated in nano-scale media with apparent fractal dimensionality / S.L. Yefimova, A.M. Rekalov, **В.А. Gnap**, A.V. Sorokin, O. G. Viagin, Yu.V. Malyukin // *Appl. Phys. A* – 2014. – v. 116. – P. 2131-2138.
5. Fluorescence of Cyanine Dye Excimers in Nanoporous Silica / A.V. Sorokin, **В.А. Gnap**, I.I. Bepalova, S.L. Yefimova // *Func. Mater.* – 2015. – v. 22, № 2. – P. 207-211.
6. Configuration of Organic Dye Excimers in Nanoporous SiO₂ Matrices / A.V. Sorokin, **В.А. Gnap**, I.I. Bepalova, S.L. Yefimova, Yu.V. Malyukin // *J. Lumin.* – 2016. – v. 179. – P. 171-177.
7. Безызлучательный перенос энергии между цианиновыми красителями в нанопорах объемной силикатной золь-гель матрицы / **В.А. Гнап**, И.И. Беспалова, С.Л. Ефимова, А.В. Сорокин // Тезисы докладов научно-

- технической конференції молодих учених «Люмінесцентні процеси в конденсованих середовищах (ЛЮМКОС-2011)». – Харків (Україна), 2011. – С. 42.
8. FRET Between Organic Luminophores Embedded into Nanopores Matrix / **В.А. Gnap**, I.I. Bepalova, S.L. Yefimova, A.V. Sorokin, Y.V. Malyukin // Book of abstracts of 3-rd International Conference for Young Scientists «Low temperature physics – 2012». – Kharkiv (Ukraine), 2012. – P. 172.
 9. Excimer Formation of Cyanine Dyes Incorporated into Nanoporous Sol-Gel Matrices / **В.А. Gnap**, I.I. Bepalova, A.V. Sorokin, S.L. Yefimova, Yu.V. Malyukin // Book of abstracts of 9-th International Conference «Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-9)». – Lviv (Ukraine), 2013. – P. 33-34.
 10. Fractal Enhancement of EET in Nanovolumes of Various Structures / Yuriy Malyukin, **Bogdan Gnap**, Svitlana Yefimova, Andrey Rehalo, Alexander Sorokin // Book of abstracts of the Fourth «International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM-2013)». – Gdańsk (Poland), 2013. – P. 51
 11. Features of Cyanine Dyes Interaction in SiO₂ Matrices / **В.А. Gnap**, I.I. Bepalova, A.V. Sorokin, S.L. Yefimova, Yu.V. Malyukin // Book of Abstracts of 3rd International Scientific-Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter (LUMCOS-2013)». – Kharkiv (Ukraine), 2013. – P. 38-39.

АНОТАЦІЯ

Гнап В.А. Люмінесцентна спектроскопія міжмолекулярної взаємодії ціанінових барвників DiO, DiI та DiD в нанопористих матрицях SiO₂. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2016.

У дисертаційній роботі досліджено вплив нанооб'єму пор SiO₂ матриць на люмінесцентні властивості ціанінових барвників DiO, DiI та DiD, введених до них. Було показано, що внаслідок ефективної адсорбції барвників до нанопористої матриці їх локальна концентрація в порах значно підвищується у порівнянні з концентрацією у розчині. Внаслідок цього виявлено значний вплив міжмолекулярної взаємодії на люмінесцентні характеристики досліджуваних барвників. Зокрема встановлено, що неоднорідний розподіл барвників DiI та DiD в нанопористих SiO₂ матрицях з фрактальною розмірністю приводить до більш ефективного безвипромінювального перенесення енергії електронного збудження у порівнянні з деякими іншими наноструктурованими системами (міцелами і ліпосомами). У разі взаємодії у нанопорах SiO₂ матриць барвників одного типу виявлено утворення ексимерів DiO, DiI та DiD, що є нетиповим для ціанінових барвників, що досліджувалися. Показано, що внаслідок обмеженого об'єму нанопор ціанінові барвники, при їх концентруванні, утворюють димери в основному стані, у яких дипольні моменти оптичних переходів молекул розташовані перпендикулярно.

При збудженні однієї з молекул димеру, орієнтація його дипольного моменту змінюється, що приводить до формування ексимеру.

Ключові слова: люмінесценція, перенесення енергії, ексимер, ціаніновий барвник, нанопориста матриця.

АННОТАЦІЯ

Гнап Б.А. Люмінесцентная спектроскопия межмолекулярного взаимодействия цианиновых красителей DiO, DiI та DiD в нанопористых матрицах SiO₂. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика, лазерная физика. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2016.

Целью данной диссертационной работы было исследование влияния нанобъема пор SiO₂ матриц на люминесцентные характеристики введенных в них цианиновых красителей DiI, DiD и DiO в условиях их взаимодействия. В частности, изучалось влияние ограниченной геометрии нанопор SiO₂ матриц со средним диаметром пор 2 нм на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между красителями DiI (донор энергии) и DiD (акцептор энергии), а также на процесс агрегации красителей DiI, DiD и DiO.

Было обнаружено, что эффективность безызлучательного переноса энергии между DiI и DiD зависит от последовательности введения данных красителей в SiO₂ матрицу. При погружении матрицы в смесь красителей 1:1, оба красителя сорбируются матрицей в одинаковых отношениях, при этом эффективность переноса энергии достаточно низкая. Однако, при последовательном введении в SiO₂ матрицу сначала одного красителя, а потом – второго, было обнаружено, что эффективность переноса энергии значительно возрастает, причем она выше для последовательности DiD → DiI. Было установлено, что это связано с вытеснением одного красителя другим.

Для выявления особенностей переноса энергии между красителями DiI и DiD в нанопорах SiO₂ матриц, был проведен анализ люминесцентных характеристик данных красителей в средах с ограниченной геометрией, а именно: в мицеллах поверхностно-активных веществ с диаметром 5 нм, фосфолипидных липосомах с диаметром 100 нм и SiO₂ матрицах. Было установлено, что для всех данных систем характерно значительное повышение локальной концентрации красителей, по сравнению с исходными растворами красителей. Было показано, что на перенос энергии между DiI и DiD также оказывает воздействие их неоднородное распределение в различных наноструктурированных средах, которое можно описать с помощью фрактального характера распределения взаимодействующих молекул. Было установлено, что SiO₂ матрицы обладают наименьшим значением фрактальной размерности среди всех исследованных наносистем, что приводит к наибольшей эффективности безызлучательного переноса энергии между DiI и DiD.

Для красителей DiI, DiD и DiO было обнаружено появление новой полосы в спектре люминесценции при концентрировании красителей одного типа в SiO₂ матрицах. Данная полоса является широкой и бесструктурной, ее кривая затухания

имеет немонотонную форму и меньшие времена затухания по сравнению с полосой люминесценции мономеров, а ее максимум смещен в длинноволновую область относительно полосы мономеров. При этом ни положение, ни форма полосы поглощения не изменяется. Изучение полярности нанопор SiO_2 матриц при помощи анализа кривых затухания люминесценции мономеров, а также при помощи зонда полярности среды, бензимидазольного красителя DNBI, показало, что наблюдаемая полоса не связана с сольватохромным эффектом. Более того, люминесцентные характеристики DNBI при его концентрировании в нанопорах SiO_2 матриц изменяются аналогично характеристикам DiI, DiD и DiO. Было установлено, что в ограниченном объеме пор SiO_2 матриц все исследованные красители образуют димеры, дипольные моменты оптических переходов молекул которых ориентированы перпендикулярно друг другу. При возбуждении одной из молекул такого димера, ее дипольный момент меняет ориентацию, и образуются эксимеры, дипольные моменты молекул которого находятся под углом друг к другу. Именно формирование эксимеров из димеров в основном состоянии приводит к появлению новой полосы люминесценции. С использованием теории Каши для разориентированных димеров была установлена конфигурация эксимеров для исследованных красителей.

Ключевые слова: люминесценция, перенос энергии, эксимер, цианиновый краситель, нанопористая матрица.

ABSTRACT

Gnap B.A. Luminescent spectroscopy of intermolecular interaction of cyanine dyes DiO, DiI and DiD in nanoporous matrices SiO_2 . - Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of Sciences in Physics and Mathematics by specialty 01.04.04 – Optics and Laser Physics. V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2016.

This thesis is devoted to studying influence of the SiO_2 matrices pore nanovolume on luminescence properties of the cyanine dyes DiO, DiI and DiD embedded into matrices. It has been shown a significant increasing local dye concentration in the pores comparing with the dye solution concentration due to an effective dye adsorption to the nanoporous matrices from the selected solvent. It causes strong influence of an intermolecular interaction on the luminescence properties of the studied dyes. In particular it has been found that an inhomogeneous distribution of DiI and DiD dyes in the nanoporous SiO_2 matrices with a fractal dimensionality leads to much effective nonradiative energy transfer of an electronic excitation comparing with that in other nanostructured systems (micelles and liposomes). In the case of interaction of the dyes of the same type it has been revealed an excimer formation that is non-typical for the cyanine dyes DiO, DiI and DiD. It has been shown that due to restricted geometry of the pore nanovolume the cyanine dyes under concentration increasing form ground state dimers in which dipole momenta of optical transitions of the molecules are perpendicular to each other. After excitation the dipole momentum of the one dimer molecules is changing its orientation and the excimer is forming.

Keywords: luminescence, energy transfer, excimer, cyanine dye, nanoporous matrix.