

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-05-72-84

УДК 535.373.2, 53.082.56

Фотофизика генерации синглетного кислорода в пленках хитозана с экстрактом плодов калины (*Viburnum opulus L.*) под влиянием плазмонов на модифицированной поверхности титана

Анна Владимировна Цибульникова¹, Евгения Сергеевна Землякова²✉,
Василий Анатольевич Слежкин³, Илья Геннадьевич Самусев⁴,
Иван Игоревич Лятун⁵, Дмитрий Александрович Артамонов⁶,
Андрей Юрьевич Зюбин⁷, Валерий Вениаминович Брюханов⁸

^{1, 4, 5, 6, 7, 8}Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

^{2, 3}Калининградский государственный технический университет, Калининград, Россия

¹memorgold@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>

²evgeniya.zemljakova@klgtu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0974-3914>

³vslezhkin@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>

⁴is.cranz@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>

⁵ILyatun@kantiana.ru

<https://orcid.org/0000-0002-4988-8077>

⁶euroset2016ig98@icloud.com

<https://orcid.org/0000-0003-2141-8900>

⁷azubin@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>

⁸bryukhanov_v.v@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>

Аннотация

Предмет исследования. Люминесцентные спектрально-кинетические особенности генерации синглетного кислорода в микропленках (толщина 10 мкм) хитозана с экстрактом плодов калины (*Viburnum opulus L.*), нанесенных на стекло и шероховатую пленку золота толщиной около 80 мкм (на модифицированной поверхности титана). **Цель работы.** Определение основных фотофизических закономерностей динамики синглетного кислорода в пленках хитозана с экстрактом плодов калины после импульсного монохроматического фотовозбуждения структурированной поверхности титана, покрытой электрохимически осажденной пленкой золота. **Метод.** Пленки исследованы в видимой и ближней инфракрасной областях спектра флуоресцентным методом. Время жизни люминесценции флавоноидов *Viburnum opulus L.* в наносекундном диапазоне измерено в режиме счета фотонов с использованием пикосекундного диода. Выполнена регистрация времени жизни триплетных состояний молекул флавоноидов и времени жизни фосфоресценции синглетного кислорода исследуемых экстрактов в микросекундном диапазоне при возбуждении излучением импульсной ксеноновой лампы. **Основные результаты.** Зарегистрированы длительная замедленная аннигиляционная флуоресценция молекул флавоноидов *Viburnum opulus L.* в области спектра 590 нм и люминесценция на длине волны 1272 нм, обусловленная синглетным молекулярным кислородом. В работе проделан полный кинетический анализ с учетом констант скоростей фотофизических процессов при участии синглетного кислорода в пленках с экстрактом плодов калины на шероховатых поверхностях золота в условиях насыщения образцов молекулярным кислородом. В микропленках хитозана с экстрактом плодов калины получена стабильная генерация синглетного кислорода. **Практическая значимость.** Результаты работы могут быть использованы в биологических средствах борьбы с онкологическими заболеваниями.

Ключевые слова: люминесценция, пленки хитозана, *Viburnum opulus L.*, золото, титан

Благодарность: исследование выполнено в рамках Федерального проекта Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № FZWM-2024-0010).

Ссылка для цитирования: Цибульникова А.В., Землякова Е.С., Слежкин В.А., Самусев И.Г., Лятун И.И., Артамонов Д.А., Зюбин А.Ю., Брюханов В.В. Фотофизика генерации синглетного кислорода в пленках хитозана с экстрактом плодов калины (*Viburnum opulus L.*) под влиянием плазмонов на модифицированной поверхности титана // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 5. С. 72–84. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-05-72-84>

Коды OCIS: 240.6680, 240.5770, 240.0310, 250.5230

Photophysics of singlet oxygen generation in chitosan films with viburnum fruit extract (*Viburnum opulus L.*) under the influence of plasmons on a modified titanium surface

ANNA V. TSIBULNIKOVA¹, EUGENIA S. ZEMLYAKOVA²✉, VASILIIY A. SLEZHKIN³,
ILYA G. SAMUSEV⁴, IVAN I. LYATUN⁵, DMITRY A. ARTAMONOV⁶,
ANDREY Y. ZYUBIN⁷, VALERY V. BRYUKHANOV⁸

^{1, 4, 5, 6, 7, 8}Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia

^{2, 3}Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, Russia

¹memorgold@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>

²evgeniya.zemljakova@klgtu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0974-3914>

³vslezhkin@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>

⁴is.cranz@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>

⁵lyatun@kantiana.ru

<https://orcid.org/0000-0002-4988-8077>

⁶euroset2016ig98@icloud.com

<https://orcid.org/0000-0003-2141-8900>

⁷azubin@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>

⁸bryukhanov_v.v@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>

Abstract

Study subject. Luminescence spectral and kinetic features of singlet oxygen generation in microfilms (thickness of 10 μm) of chitosan with extract of viburnum fruit (*Viburnum opulus L.*) deposited on glass and gold film (thickness of 80 μm), electrochemically deposited on rough modified titanium surface. **Aim of study.** To determine the main photophysical patterns of singlet oxygen dynamics in chitosan films with viburnum fruit extract after pulsed monochromatic photoexcitation by a structured titanium surface coated with electrochemical gold. **Method.** The films were investigated in the visible and near-infrared regions by fluorescence method. The luminescence lifetime of *Viburnum opulus L.* flavonoids in the nanosecond range was measured in the multichannel photon counting mode with using a picosecond diode. The lifetime of the flavonoid triplet states and the lifetime of phosphorescence of singlet oxygen of the studied extract in the microsecond range under excitation by a pulsed xenon lamp was recorded. **Main results.** Long-lived delayed annihilation fluorescence of *Viburnum opulus L.* flavonoid molecules in the 590 nm spectral region and luminescence glow at the wavelength of 1272 nm, which is due to the luminescence of singlet molecular oxygen, have been recorded. In this work, a complete kinetic analysis considering rate constants of photophysical processes involving singlet oxygen in films with viburnum fruit extract on rough gold surfaces under conditions of sample saturation with molecular oxygen has been performed. Stable generation of singlet oxygen was obtained in chitosan microfilms with extract of viburnum fruit. **Practical significance.** The results of the work can be used in biological means to combat cancer.

Keywords: luminescence, chitosan films, *Viburnum opulus L.*, gold, titanium

Acknowledgment: the presented study was carried out within the framework of the Federal Project of Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Project No. FZWM-2024-0010).

For citation: Tsibulnikova A.V., Zemlyakova E.S., Slezhkin V.A., Samusev I.G., Lyatun I.I., Artamonov D.A., Zyubin A.Y., Bryukhanov V.V. Photophysics of singlet oxygen generation in chitosan films with viburnum fruit extract (*Viburnum opulus L.*) under the influence of plasmons on a modified titanium surface // Opticheskii Zhurnal. 2024. V. 91. № 5. P. 72–84. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-05-72-84>

OCIS codes: 240.6680, 240.5770, 240.0310, 250.5230

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцирующие вещества находят широкое применение в фототерапии. Таковыми являются природные полифенолы [1–5], содержащиеся, в частности, в плодах калины красной *Viburnum opulus L.* (VO) и обладающие кроме этого антиоксидантными, антидиабетическими, кардио- и цитопротекторными свойствами [6–8]. Как известно [9–10], плоды VO являются источником витамина С, каротиноидов, иридоидов, эфирных масел и фенольных соединений. Установлено противораковое действие полифенольных экстрактов плодов VO на клеточные линии рака молочной железы (MCF-7) и шейки матки (HeLa) человека [11, 12].

Природные растительные экстракты — источники полифенолов, их часто используют совместно с биополимерами при оптимизации лечения и регенерации повреждений кожи и мягких тканей. Особое внимание в данном аспекте уделяется материалам на основе хитозана¹ — биополимера полисахаридной природы, обладающего высокой биосовместимостью, биодеградируемостью [13] и антибактериальными свойствами [14, 15]. Растительные экстракты, содержащие полифенолы, широко используются для идентификации веществ люминесцентными методами. Они обладают высокой люминесцентной способностью за счет таких флавоноидов² как кверцетин, морин, таурин, мурецетин и др. [16], в том в числе в окисленной форме и молекулярном состоянии [17].

Следует отметить, что высокая люминесцентная способность молекул, содержащихся в VO, обусловлена наличием двойных электронных связей [18], которые приводят к образованию богатой структуры синглетных и триплетных состояний молекул с излучательными и безызлучательными интеркомби-

национными переходами [19, 20]. Генерация синглетного кислорода (СК), участвующего в процессах окисления флавоноидов, сопровождается хемилюминесценцией [20].

Применение люминесцентных методов требует использования компонентов, обеспечивающих структурную и химическую стабильность флавоноидов и усиливающих квантовый выход люминесценции. Таким веществом является хитозан.

Нам не известны комбинированные спектрально-кинетические исследования фотофизических процессов, протекающих в пленках на основе хитозана с экстрактом плодов VO, нанесенных на лазерно-структурированные поверхности титана и пленки золота, в условиях дополнительного насыщения их молекулярным кислородом.

Поэтому целью настоящей работы было определение основных фотофизических закономерностей динамики синглетного кислорода в пленках хитозана с экстрактом плодов калины после импульсного монохроматического фотовозбуждения лазерно структурированной поверхности титана, покрытой электрохимически осажденной пленкой золота.

В этой связи необходимо рассмотреть физику диполь–дипольных и электронно-обменных процессов переноса электронной и плазмонной энергии в микропленках между слоями «диэлектрик (хитозан с VO) — золотая пленка (на шероховатой поверхности титана)», а также изучить генерацию СК и фотонику затухания его люминесценции в пленках хитозана с экстрактом плодов VO.

МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление и насыщение молекулярным кислородом биополимерных пленок хитозана с калиной
Приготовление водно-спиртового экстракта ягод калины VO проводилось следующим

¹ Хитозан — высокомолекулярный полимер из группы полисахаридов, построенный из остатков глюкозамина.

² Флавоноиды — природные биологически активные фенольные соединения, производные дифенилпропана различной степени окисленности и замещения.

образом. Свежие ягоды калины массой 213 г измельчались в ступке и отжимался их сок. К оставшейся мезге добавлялся раствор этанола в дистиллированной воде в соотношении 3:7, экстракция велась в течение 48 ч при комнатной температуре. Полученный экстракт смешивался с соком, а затем многократно пропускался через бумажные фильтры до получения прозрачной жидкости ярко-красного цвета. Окончательная фильтрация проводилась через фильтр с размером пор 200 нм. В полученном таким образом экстракте в течение более 24 ч выпадение осадка не наблюдалось.

Раствор для изготовления полимерной пленки готовился следующим образом. Раствор хитозана (степень деацетилирования 83%) был приготовлен в 3%-ом растворе щавелевой кислоты. Раствору хитозана соответствовал $\text{pH} \approx 3,5$. Экстракт плодов калины смешивался с 2% раствором хитозана в соотношении 1:1 с добавлением такого же объема дистиллированной воды. Хитозановые пленки получены поливом раствора хитозан + экстракт VO на стеклянную подложку. Толщина пленки составила 10 ± 1 мкм.

Насыщение хитозановых пленок кислородом проводилось в герметичной ячейке, куда подводился атомарный кислород, полученный разложением пероксида водорода в присутствии платинового катализатора. Концентрация кислорода в пленке составила 0,025 моль/л.

Приготовленные пленки исследовались в видимой области спектра флуоресцентным методом на модульном спектрофлуориметре *Fluorolog-3* фирмы *Horiba and Jobin Yvon* (Франция), их поверхности — на люминесцентном микроскопе *VX43* фирмы *Olympus*. Вследствие пористости пленок хитозана ($56 \pm 2\%$) процесс кислородонасыщения проходил достаточно быстро (в течение 15 мин).

Изготовление модифицированных золотом шероховатых поверхностей титана

Для создания периодических структур на титановой пластине использовалось оптическое излучение длиной волны $\lambda = 1032$ нм одномодового фемтосекундного лазера (лазерная

установка фирмы *Avesta* TETA-25/30, Россия) с длительностью импульса $\tau = 280$ фс, частотой следования импульсов 25 кГц и горизонтальной линейной поляризацией лазерного луча. Титановая пластина устанавливалась на моторизованном позиционере 8 MTF-102LS05 (*Standa*, Литва), управляемом программным обеспечением XILab. Геометрия структурирования типа «сетка» изготовлена при следующих параметрах: поверхностная плотность энергии излучения лазера $E = 4$ Дж/см², количество импульсов на 1 мкм — 25, средняя скорость сканирования при изготовлении структур — 1000 мкм/с. Более подробно процесс изготовления периодических структур на металлической поверхности представлен в работе [21].

На полученную структурированную поверхность титана далее наносилась золотая пленка электроосаждением из электролита, приготовленного следующим образом. Гексацианоферрат(II)калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ массой 1,1 г растворялся в 50 мл дистиллированной воды, затем добавлялся карбонат калия K_2CO_3 массой 1,25 г до полного растворения при температуре 40 °С, после этого по каплям при перемешивании добавлялся 1 мл раствора тетрахлороаурата (III) водорода HAuCl_4 . Анодом служила золотая пластина, плотность тока в процессе осаждения — 10 мА/см². Толщина пленки золота, определенная по закону Фарадея, составила около 80 мкм.

Спектральные измерения

Измерения спектров флуоресценции, а также времени жизни долгоживущих (триплетных) состояний молекул флавоноидов экстракта калины и времени жизни фосфоресценции СК экстракта проводились при использовании оптической системы *Fluorolog-3*, источник импульсов — излучение ксеноновой лампы, прошедшее через монохроматор. Для измерения времени жизни флуоресценции использовалось излучение пикосекундного твердотельного диода модели *NanoLED-405L* с $\lambda = 405$ нм и $\tau = 200$ пс. Спектры поглощения в видимой области регистрировались на спектрофотометре *Shimadzu* (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические изображения пленок хитозана с экстрактом *Viburnum opulus L.* и электронные сканы электрохимически осажденных золотых пленок на лазерно-модифицированном титане

Оптико-электронные структуры комбинированных слоев экспериментальных образцов представлены на рис. 1.

Следует отметить, что толщина пленки хитозана с VO составляет около 10 мкм и является однородной. На рис. 1б представлен скан электрохимически осажденной пленки золота толщиной 80 нм на лазерно-модифицированной поверхности титана. Полученная пленка золота оптически не прозрачна. На нижней стороне золотой пленки при электролизе воспроизводится рельеф, содержащий лазерную абляционную канавку шириной около 10 мкм, соответствующую корреляционному расстоянию затухания поверхностных плазмонов. Шероховатость золота, оцененная по экспериментальным данным рис. 1б, находится в интервале 200–300 нм. Важно заметить, что на этих шероховатостях золотой пленки равновероятно существуют различные направления распространения и генерации поверхностных плазмонов. На рис. 1в видна кластерная структура матовой пленки золота, которая представляет собой шаровидные образования диаметром 200–300 нм.

Таким образом, после лазерного воздействия возникает шероховатость на поверхности титана, воспроизводимая на электрохимически осажденной пленке золота и приводящая к плазмонным генерациям оптической энергии.

Динамика спектров отражения и люминесценции структур, насыщенных кислородом

Сначала было проведено отдельное фотовозбуждение структур излучением с $\lambda = 400$ нм и лазерным наносекундным излучением с $\lambda = 405$ нм. Концентрация кислорода во всех экспериментах была достаточной для наблюдения спектральных изменений и составляла 0,025 моль/л. На рис. 2а представлены спектры отражения образцов 1 и 2 (табл. 1) — пленок хитозана с VO на стеклянных подложках, в диапазоне длин волн 500–800 нм. Из рисунка видно уменьшение отражения света пленками на стекле при насыщении кислородом. Предположительно это обусловлено появлением в объеме пленок хитозана с VO окисленных форм флавоноидов с дополнительными кислородными связями [18]. Коэффициенты отражения света значительно возросли в присутствии шероховатых структур. Обсудим некоторые механизмы процессов поглощения/отражения излучения в рассматриваемых образцах.

Излучение с $\lambda = 400$ нм, проходя через пленку хитозана с VO, попадает на пленку золота.

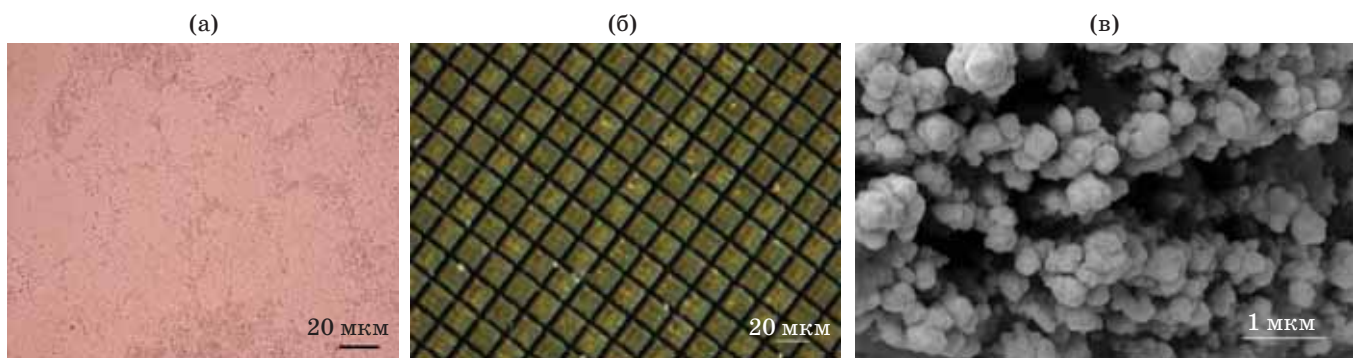


Рис. 1. Изображения поверхности пленки хитозана с VO (а), золотой пленки, электрохимически осажденной на лазерно-модифицированную поверхность титана (б), (в). Изображения (а) и (б) получены на люминесцентном микроскопе BX-43, изображение (в) — на электронном микроскопе

Fig. 1. Images of (a) the chitosan film surface with *Viburnum opulus L.*, (б) and (в) the gold film electrochemically deposited on the laser-modified titanium surface. Images (a) and (б) were obtained on a BX-43 luminescent microscope, image (в) is obtained on an electron microscope

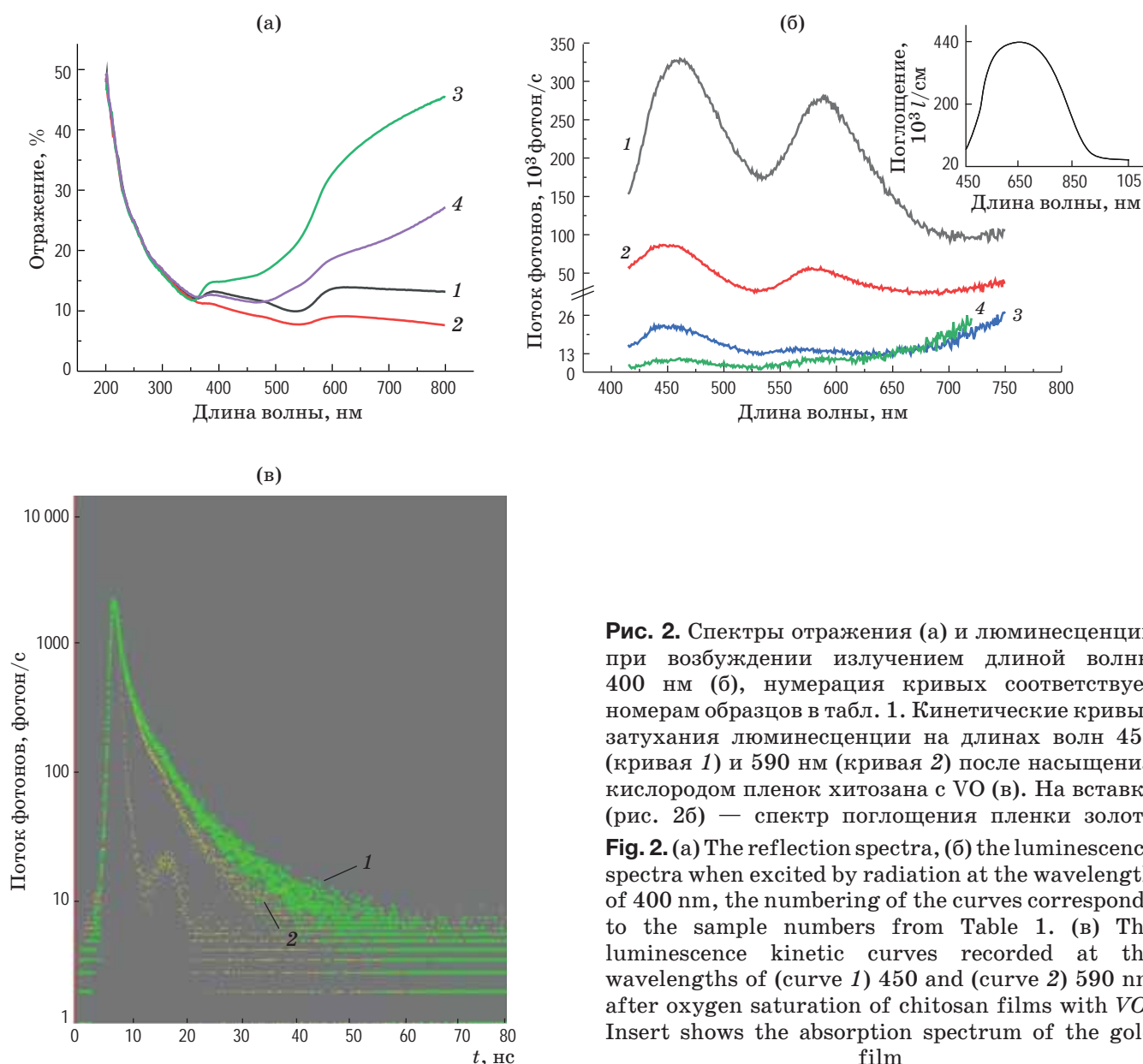


Рис. 2. Спектры отражения (а) и люминесценции при возбуждении излучением длиной волны 400 нм (б), нумерация кривых соответствует номерам образцов в табл. 1. Кинетические кривые затухания люминесценции на длинах волн 450 (кривая 1) и 590 нм (кривая 2) после насыщения кислородом пленок хитозана с VO (в). На вставке (рис. 2б) — спектр поглощения пленки золота

Fig. 2. (a) The reflection spectra, (б) the luminescence spectra when excited by radiation at the wavelength of 400 nm, the numbering of the curves corresponds to the sample numbers from Table 1. (в) The luminescence kinetic curves recorded at the wavelengths of (curve 1) 450 and (curve 2) 590 nm after oxygen saturation of chitosan films with VO. Insert shows the absorption spectrum of the gold film

Таблица 1. Состав исследуемых образцов
Table 1. Composition of the studied samples

| Номер образца | Описание |
|---------------|---|
| 1 | Пленка хитозана с VO на стекле |
| 2 | Пленка хитозана с VO на стекле, насыщенная кислородом |
| 3 | Пленка хитозана с VO на поверхности пленки золота, осажденной на шероховатую поверхность титана |
| 4 | Пленка хитозана с VO, насыщенная кислородом, на поверхности пленки золота, осажденной на шероховатую поверхность титана |

Далее в этой пленке излучение поглощается и возбуждает люминесценцию молекул флавоноидов, содержащихся в VO, (рис. 2б).

Наличие шероховатых плазмонных структур и молекул кислорода в системах диэлектрик–металл и оксид–металл приводит к изменению механизмов физических процессов.

Известно, что в тонких нанометровых слоях диэлектрик–металл генерируются поверхностные плазмоны [22], которые возбуждают люминесцирующие молекулы флавоноидов, содержащиеся в системе VO — хитозан. Наличие микро- и нанощероховатости Au в этом слое приводит к генерации плазмонной энергии,

которая характеризуется спектром поглощения в видимом диапазоне (вставка рис. 2б) с максимумом в интервале длин волн 600–700 нм. При этом пленка Au на шероховатом Ti также играет роль оптического отражающего элемента для возврата излучения в пленку хитозана с VO, что может привести в целом к увеличению интенсивности (потока фотонов) люминесценции VO в хитозане (рис. 2б). Действительно, при изучении спектров люминесценции (рис. 2б) установлено, что в пленках хитозана с VO имеется интенсивная люминесценция флавоноидов, которая простирается в длинноволновую область видимого спектра (до 750 нм). Из рис. 2б следует, что интенсивности люминесценции пленок хитозана с VO на шероховатой поверхности золота в области 450–700 нм (кривые 3 и 4) меньше примерно в 12 раз интенсивностей на стекле (кривые 1 и 2). Это обусловлено рассеянием излучения и дополнительной генерацией плазмонов на границе слоев «шероховатая поверхность Au — пленка хитозана с VO» с малым коэффициентом отражения — менее 10% (рис. 2а, кривые 1 и 2). Это излучение будет возбуждать люминесценцию в прилегающем слое хитозана с VO.

Далее была исследована динамика люминесценции пленок хитозан + VO с шероховатой поверхностью золота при наносекундном возбуждении излучением длиной волны 405 нм и при возбуждении излучением импульсной ксеноновой лампы на длинах волн 450 и 590 нм.

Было установлено, что кинетические кривые затухания люминесценции пленок хитозан + VO с высокими концентрациями кислорода (рис. 2в) представляют собой единый

спектр свечения с электронной структурой различных флавоноидов (кверцетин, морин, таурин, мурецетин и др. [16]).

Спектрально-кинетические исследования образцов с VO на стекле показали, что при насыщении их кислородом происходит увеличение времени жизни люминесценции, что связано с образованием новых форм люминесцирующих окисленных форм флавоноидов (кривые 1 и 2, рис. 2б).

При фотовозбуждении образцов с шероховатой поверхностью золота при наличии люминесценции часть энергии теряется за счет рассеяния и генерации поверхностных плазмонов [23]. В результате наблюдается уменьшение времени жизни и интенсивности люминесценции (кривые 3 и 4, рис. 2б).

Фотофизика генерации синглетного кислорода в пленках хитозана с экстрактом *Viburnum opulus L.* под влиянием поверхностных плазмонов золота

Известно, что электронная структура молекул флавоноидов VO состоит из набора синглетных и триплетных уровней энергии, где в присутствии молекулярного кислорода будут наблюдаться замедленная флуоресценция и фосфоресценция пленок хитозан + VO с шероховатой поверхностью золота. Исследования кинетики затухания свечения представлены на рис. 3. Рассмотрим кинетику и динамику люминесценции (на длинах волн 590 и 1272 нм) пленок хитозан + VO на стекле и с шероховатой поверхностью золота, насыщенных молекулярным кислородом (табл. 2).

Таблица 2. Средние значения времени затухания в максимумах люминесценции флавоноидов VO в пленке хитозана на стекле до насыщения кислородом (образец 1) и после насыщения (образец 2), на поверхности пленки золота до насыщения кислородом (образец 3) и после насыщения кислородом (образец 4)

Table 2. Average values of the decay time in the luminescence maxima of *Viburnum opulus L.* flavonoids in the chitosan film on glass before oxygen saturation (sample 1) and after saturation (sample 2), on the gold film surface before oxygen saturation (sample 3) and after oxygen saturation (sample 4)

| Номер образца | t_{460} , нс | t_{590} , нс | t_{590} , мкс | t_{1272} , мкс |
|---------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|
| 1 | 0,67 | 0,50 | 4,5 | – |
| 2 | 0,82 | 0,92 | 2,0 | 8,0 |
| 3 | 0,27 | 0,90 | 12,0 | – |
| 4 | 0,17 | 0,95 | 3,0 | 16,0 |

(стадия нарастания 5,0 мкс)

Примечание. Подстрочные индексы соответствуют длинам волн регистрации люминесценции.

Note. Subscripts correspond to the wavelengths of luminescence registration.

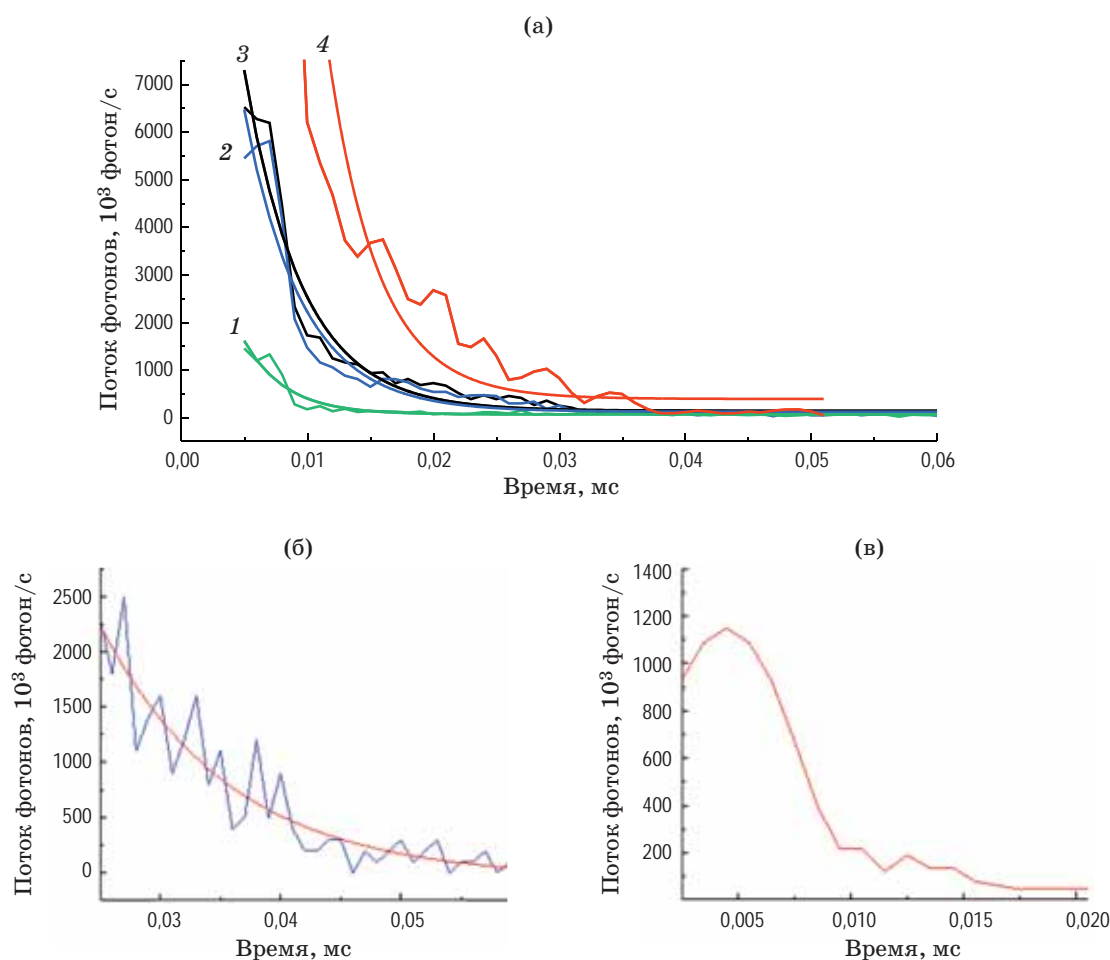


Рис. 3. Кинетические кривые затухания люминесценции образцов на длине волны 590 нм (а), нумерация кривых соответствует номерам образцов (табл. 1). Кинетики затухания люминесценции образца 3 (б) и образца 4 (в) на длине волны 1272 нм. Источник фотовозбуждения — Хе лампа

Fig. 3. (a) The kinetic decay curves of samples at the wavelength of 590 nm, the curves numbering corresponds to the sample numbers (Table 1). (б) Kinetics luminescence decay of sample 3 at the wavelength of 1272 nm, (v) kinetics of luminescence decay of sample 4 at the wavelength of 1272 nm. Xe lamp was used as a source

Люминесценция пленок хитозана с флавоноидами VO на шероховатой поверхности золота в области длин волн 590 и 1272 нм может быть связана с процессами дезактивации электронных триплетных состояний молекул флавоноидов и свечением молекулярного СК. Кинетика замедленной флуоресценции на длине волны 590 нм на шероховатой поверхности золота с пленкой хитозана с VO при изменении концентрации кислорода может быть биэкспоненциальной (рис. 3а, кривая 4). При большой концентрации триплетных возбужденных состояний могут также возникать триплет-триплетные аннигиляционные процессы, сопровождающиеся замедленной флуоресценцией [23] (рис. 4). Исследование

ее интенсивности на образцах с шероховатой поверхностью золота показало, что квантовая эффективность свечения составляет около 11%.

Экспериментально установлено, что пленка хитозана с VO на шероховатой поверхности золота люминесцирует на длине волны 1272 нм, а спектральный состав излучения соответствует люминесценции СК [24]. С целью понимания и уточнения физических процессов в указанных структурах введем названия электронных состояний флавоноидов VO в хитозане и аллотропов кислорода с константами скоростей исследуемых процессов: S_0 , S_1 , T_1 , 3O_2 , 1O_2 , $^1\Delta_g$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Sigma_g^+$, K_{ST} , K_{Tq}^T , K_{TTA} , K_{STA} , K_{dif} , K_{lum} [23]. Будем рассматривать только

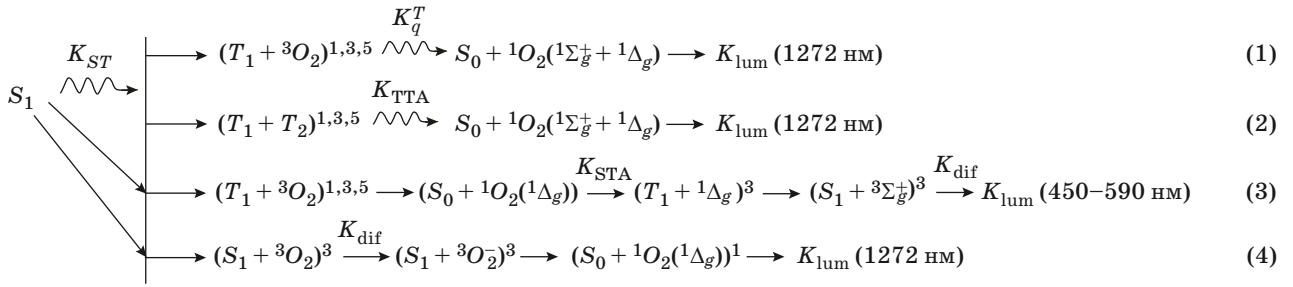


Рис. 4. Схемы бимолекулярных фотофизических процессов, где K_{ST} , K_q^T , K_{TTA} , K_{STA} , K_{dif} , K_{lum} — константы интерконверсии, тушения триплетов, триплет-триплетной (ТТА) и синглет-триплетной (СТА) аннигиляций, диффузии, люминесценции синглетного кислорода, замедленной флуоресценции соответственно; S_0 , S_1 , T_1 , 3O_2 , 1O_2 , ${}^1\Delta_q$, ${}^3\Sigma_q^-$, ${}^3\Sigma_q^+$ — синглетные и триплетные состояния молекул кислорода

Fig. 4. The schemes of bimolecular photophysical processes, where K_{ST} , K_q^T , K_{TTA} , K_{STA} , K_{dif} , K_{lum} are constants of interconversion, triplet quenching, triplet-triplet (ТТА) and singlet-triplet (СТА) annihilations, diffusion, luminescence of singlet oxygen and delayed fluorescence respectively; S_0 , S_1 , T_1 , 3O_2 , 1O_2 , ${}^1\Delta_q$, ${}^3\Sigma_q^-$, ${}^3\Sigma_q^+$ are singlet and triplet states of oxygen molecules

бимолекулярные фотофизические процессы с участием комплексов триплетных состояний молекул VO с триплетным кислородом, в которых происходит генерация СК (схемы 1–3) с фотофизическим типом хемилюминесценции (схема 4), рис. 4.

Возникновение триплетных состояний VO происходит в основном в процессе интеркомбинационных переходов $S_1 \rightarrow T_1$ с константой $K_{ST} \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$, а хемилюминесценция — в результате образования диффузионных столкновительных комплексов с константой диффузии $K_{dif} \approx 1,8 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ [23].

Рассмотрим схему 1 рис 4. В нашей работе генерация СК происходит по классической реакции (схема 1) с образованием спинового комплекса мультиплетностью 1, 3, 5. Квинтетное состояние переходит в более низкое энергетические спиновое триплетное состояние, которое дезактивирует в основное ${}^3\Sigma_q^-$ состояние. Константа скорости распада комплекса оценена при насыщении пленок кислородом: $K_q^T = (8,7 \times 10^{10})/9 = 9,6 \times 10^9 \text{ 1/моль л с}$ (1/9-спиновый фактор реакции). Однако константа K_q^T процесса тушения триплетных состояний молекул VO молекулярным триплетным кислородом полностью не отражает механизм формирования комплекса столкновения, так как молекулы VO в пленке хитозана неподвижны, а кислород за счет диффузии мигрирует в пленке. В данном вопросе ключевое значение имеют время жизни триплетного состояния после импульсного воздействия и константа скорости диффузии кислорода в пленке

хитозана. Поскольку поры пленки заполнены частично водой, то примем, что константа скорости диффузии кислорода в пленке хитозана примерно равна константе скорости диффузии кислорода в воде $K_{H_2O} = 5,6/10^9 \text{ 1/моль л с}$.

Образование СК энергетически возможно при переносе энергии на состояние ${}^1\Sigma_q^+$, которое выходит из спинового комплекса S^1 и релаксирует в синглетное люминесцирующее состояние по цепочке ${}^1\Sigma_q^+ \rightarrow {}^1\Delta_q \rightarrow {}^3\Sigma_q^- + K_{lum}$ (1272 нм) ($t_1 \approx 0,04 \text{ мс}$). Таким образом, генерация СК при тушении триплетных состояний молекулярным триплетным кислородом (схема 1, рис. 4) сопровождается свечением люминесценции с константой K_{lum} с неэкспоненциальной кинетикой затухания.

Рассмотрим также возможную кинетику генерации СК при триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) (схема 2, рис. 4) при образовании столкновительного комплекса $S_1 \rightarrow (T_1 + T_2)^{1,2,3}$ после генерации флуоресценции и распада спинового столкновительного комплекса $S^{1,2,3}$ с переходом в состояние ${}^1\Sigma_q^+$. Можно предположить, что энергетика будет такой же, как и по схеме 1 (рис. 4), но с меньшей эффективностью и с коэффициентом распада спинового комплекса, равным 1/9. Следует заметить, что процесс ТТА возбуждения (схема 2, рис. 4) в неоднородных средах происходит по механизму статического обменно-резонансного триплет-триплетного переноса с миграцией возбуждения по хаотически распределенным молекулам в пленке хитозана с VO на шероховатой поверхности

золота, где трансляционная диффузия не играет роли.

Воспользуемся экспериментальными расчетными данными нашей работы при изучении замедленной флуоресценции хитозана с VO в пленке на шероховатой поверхности золота с константой $K_{TTA}(t)$

$$K_{TTA}(t) \approx \pi r_0 L U(t).$$

Пространственно-энергетическая зависимость определена в работе следующим образом: r_0 — расстояние обменного взаимодействия молекул, примерно равное 0,1 нм, L — борковский радиус, равный 0,12 нм, $U(t)$ — константа потенциального взаимодействия порядка 10^8 1/с. Вычисления показали, что бимолекулярная константа TTA равна $2,04 \times 10^7$ 1/моль л с.

Сравнивая константы тушения кислородом триплетных состояний K_q^T и константы TTA, можно сделать вывод, что эффективность тушения кислородом на два порядка выше, чем константа TTA, где происходит генерация СК (схема 2, рис. 4).

Наибольший интерес для нашего исследования представляет кинетика генерации СК по схеме 3 (рис. 4), поскольку в этом случае имеет особое влияние динамика диффузии СК в пленках. Схема 3 описывает генерацию СК, в которой участвуют T -возбужденные молекулы из экстракта калины с молекулами СК. Особенностью процесса является образование триплетных столкновительных диффузионных комплексов $(T_1 + {}^1\Delta_g)^3$ и комплексов $(S_1 + {}^3\Sigma_q^+)^3$, где энергетически возможно возникновение замедленной флуоресценции типа E [21] или аннигиляционной флуоресценции с константой K_{df} в интервале длин волн 460–590 нм. Этот процесс впервые был описан в работе [25] и позже был назван синглет-триплетной аннигиляцией (СТА), которая возникла на адсорбентах, в полимерах и жидких средах.

Кинетической особенностью процесса СТА, в отличие от TTA (схема 2, рис. 4) и тушения триплетов кислородом $(T_1 + {}^3O_2)^{1,2,3}$ (схема 1, рис. 4), является наличие двухстадийной реакции возникновения диффузионных пар в различных областях хитозана: триплет-триплетная миграция возбуждений молекул в системе хитозан — VO в T_1 -состояниях и диффузия молекул СК в порах к зоне миграции по структурам.

На рис. 3б представлена экспоненциально затухающая люминесценция СК на длине волны 1272 нм. Такой же закон затухания люминесценции СК будет в реакциях TTA (схема 2, рис. 4) без стадии нарастания свечения люминесценции при малых концентрациях молекулярного кислорода.

В пленке хитозана с флавоноидами VO на шероховатой поверхности золота после фотовозбуждения происходит также генерация люминесценции СК (на длине волны 1272 нм). Спектр люминесценции СК представлен на рис. 3в. Однако в комплексе СТА с константой $K_{STA} \rightarrow (T_1 + {}^1\Delta_g)^3$ возникают люминесценция СК с константой $K_{lum}({}^1\Delta_g)$ и замедленная флуоресценция с константой $K_{df}(S_1)$.

На рис. 3б в тех же временных диапазонах 0,0025–0,06 мс представлен процесс разгорания и затухания замедленной флуоресценции. Формально-кинетическое представление процесса СТА (без анализа формы кривых затухания) было осуществлено нами в исследованиях [26] с целью выявления основных физических особенностей процесса схемы 3 (рис. 4).

Решение уравнения процессов схемы 3 (рис. 4) позволило сформировать функцию $I_{df}(t)$ свечения замедленной флуоресценции флавоноидов VO в пленке хитозана на шероховатой поверхности золота с параметрами концентрации молекул в состоянии T_1 и ${}^1\Delta_g$ с соответствующими константами (схема 3, рис. 4). Ранее нами было установлено [26], что время разгорания замедленной флуоресценции (t_r) можно определить как

$$t_r = \ln \left\{ \frac{K_q^T \left[{}^3 \sum g^- \right] + K_{dif} + K_{lum}}{2 \left(K_q^T \left[{}^3 \sum g^- \right] + K_{dif} \right)} \right\} / \left\{ K_{lum} - K_{dif} - K_q^T \left[{}^3 \sum g^- \right] \right\}.$$

В модели учтено, что при $[{}^3\Sigma_q^-] > [{}^1\Delta_g]$ даже в случае малой концентрации СК эффективность СТА значительна. Вычисленное время нарастания t_r СТА (I_{df}) составило $t_r \approx 0,005$ мс (рис. 3в), которое совпало с аналитическими данными [27–30]. Таким образом, в результате трансляционной диффузии молекул возбужденного СК в состоянии ${}^1\Delta_g$ по порам хитозана наблюдается динамика увеличения и тушения свечения люминесценции молекулярного

Таблица 3. Константы скорости фотопроцессов *Viburnum opulus L.* в пленке хитозана при взаимодействии с СК на модифицированной золотом поверхности титана при возбуждении излучением длиной волны 400 нм
Table 3. Constant rates of photoprocesses of *Viburnum opulus L.* in chitosan film when interacting with singlet oxygen on rough gold when excited by radiation with a wavelength of 400 nm

| Константы скорости фотопроцессов | K_q^T , 1/моль л с | $K_{ТА}$, 1/моль л с | $K_{СТА} (K_{dif})$, 1/моль л с | K_{dfl} , 1/с | K_{lum} , 1/с |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|
| Значения | $9,6 \times 10^9$ | $2,04 \times 10^7$ | $1,8 \times 10^7$ | $1,6 \times 10^4$ | $0,1 \times 10^6$ |

кислорода. Оценим константу $K_{СТА}$ как кинетический процесс возникновения диффузионного комплекса $(T_1 + {}^1\Delta_g)^3$ в результате диффузионного тушения синглетным (триплетным) кислородом T_1 -возбуждения

$$K_{СТА} = 4\pi R D_{\Delta},$$

где расстояние между центрами молекулы из экстракта VO и молекулы кислорода в комплексе $R \approx 1,5 \times 10^{-8}$ см, коэффициент диффузии кислорода $D_{\Delta} \approx 10^{-8}$ см²/с, $18,84 \times 10^{-16}$ см³/с.

Преобразуя в константу бимолекулярного тушения возбуждения, имеем $K_{СТА} = 1,8 \times 10^7$ 1/моль л с. Полученное значение $K_{СТА}$ меньше известной константы скорости диффузионных процессов малых молекул в жидкой воде ($5,6 \times 10^9$ 1/моль л с), что, вероятно, связано с затруднениями кинетического движения в порах. Таким образом, было установлено, что в результате диполь–дипольных (плазмонных) и обменно-резонансных процессов происходит генерация СК с испусканием люминесценции на длине волны 1272 нм.

Можно сделать замечание по поводу реакций с хемилюминесцентным свечением. На схеме 4 рис. 4 представлена реакция генерации СК [${}^1\Delta_g$], возникающего в результате свободно-радикальной реакции. В нашей работе была зарегистрирована люминесценция (K_{lum}) СК (1272 нм) с временами жизни более 0,09 мс (рис. 3в). Для математического анализа кинетики необходимы результаты дополнительного исследования с добавками доноров и акцепторов электронов в систему хитозан — VO с целью усиления генерации СК. По этой причине ограничимся лишь констатацией возможной хемилюминесценции при генерации СК.

В табл. 3 представлены основные экспериментальные результаты изучения процессов генерации люминесценции синглетного мо-

лекулярного кислорода в состоянии ${}^1\Delta_g$, которые могут быть использованы для создания стабильных окислительных комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в видимой области спектра наблюдаются максимумы люминесценции на длинах волн 460 и 590 нм флавоноидов экстракта калины на стекле с различными концентрациями кислорода в пленках хитозана. Кинетика затухания свечения носит экспоненциальный характер. Свечение молекул флавоноидов из экстракта на шероховатой поверхности золота с высокой концентрацией кислорода в области спектра люминесценции на длине волны 590 нм была аппроксимирована биекспоненциальной моделью затухания.

В пленках хитозана с VO на шероховатых золотых поверхностях при импульсном и постоянном фотовозбуждении зарегистрированы спектры быстрой, замедленной флуоресценций типа E с аннигиляционной люминесценцией (450–590 нм) и люминесценции СК (1272 нм).

Предположено, что в образцах пленок VO на шероховатой поверхности золота происходит генерация плазмонов на границе раздела «шероховатое золото — пленка хитозана с экстрактом VO» с последующим поглощением энергии молекулами флавоноидов из VO с диполь–дипольными и обменно-резонансными процессами в указанной структуре.

Изучены люминесцентные спектрально-кинетические реакции преобразования энергии возбуждения пленок с VO на шероховатой поверхности золота в синглетных и триплетных интеркомбинационных переходах и приведены экспериментальные константы скоростей преобразования энергии фотовозбуждения.

На основе исследования образцов с молекулярным кислородом в пленках хитозана толщиной 10 мкм с VO на стекле и на электрохи-

мически осажденной пленке золота на поверхности лазерно-модифицированного титана был разработан метод для получения синглетного кислорода в биомедицинских исследованиях

при ингибировании онкологических процессов. Предлагается использовать разработанный генератор синглетного молекулярного кислорода в биомедицинских экспериментах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Tuli H.S., Joshi R., Aggarwal D., et al. Molecular mechanisms underlying chemopreventive potential of butein: Current trends and future perspectives // *Chem. Biol. Interact.* Elsevier B.V. 2021. V. 350. № 16. P. 109699. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2021.109699>
2. Teke T., Zhang L., Ge X., et al. Stilbenes: Source plants, chemistry, biosynthesis, pharmacology, application and problems related to their clinical Application-A comprehensive review // *Phytochem.* Elsevier Ltd. 2022. V. 197. № 12. P. 113128. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2022.113128>
3. Zhang J., Liu S., Hu X., et al. Cyanine-curcumin assembling nanoparticles for near-infrared imaging and photothermal therapy // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2016. V. 2. № 11. P. 1942–1950. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819728-8.00064-4>
4. Poór M., Boba G., Lemli B., et al. Fluorescence spectroscopic investigation of competitive interactions between ochratoxin A and 13 drug molecules for binding to human serum albumin // *Luminescence.* 2013. V. 28. № 5. P. 726–733. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.10.024>
5. Ge M., Liu S., Li J., et al. Luminescent materials derived from biomass resources // *Coord. Chem. Rev.* The Authors. 2023. V. 477. № 12. P. 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214951>
6. Xu D.F., Miao L., Zhang J.S., et al. Bis-Iridoids from *Pterocarpus hookeri* and evaluation of their anti-inflammatory activity // *Chem. Biodivers.* 2022. V. 19. № 4. P. 365–370. <https://doi.org/10.1002/cbdv.202100952>
7. Zakłos-Szyda M., Pawlik N. The influence of viburnum opulus polyphenolic compounds on metabolic activity and migration of hela and mcf cells // *Acta Innov.* 2019. V. 15. № 31. P. 33–42. <https://doi.org/10.3390/nu12113398>
8. Kajszczak D., Zakłos-Szyda M., Podsiadek A. *Viburnum opulus* L. — A review of phytochemistry and biological effects // *Nutrients.* 2020. V. 12. № 11. P. 33–38. <https://doi.org/10.3390/nu12113398>
9. Abdelfadel M.M., Khalaf H.H., Sharoba A.M., et al. Effect of extraction methods on antioxidant and antimicrobial materials // *Int. J. Advanced Res.* 2015. V. 3. № 12. P. 165–179. <https://doi.org/10.1002/cbdv.202200942>
10. Huang W.H., Zhang Q.W., Yuan C.S., et al. Chemical constituents of the plants from the genus *Oplopanax* // *Chem. Biodivers.* 2014. V. 11. № 2. P. 181–196. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201200306>
11. Perova I.B., Zhogova A.A., Cherkashin A.V., et al. Biologically active substances from european guelder berry fruits // *Pharm. Chem. J.* 2014. V. 48. № 5. P. 332–339. <https://doi.org/10.1201/b10413-144>
12. Saltan G., Süntar I., Ozbilgin S., et al. *Viburnum opulus* L.: A remedy for the treatment of endometriosis demonstrated by rat model of surgically-induced endometriosis // *J. Ethnopharmacol.* 2016. V. 193. № 35. P. 450–455. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2016.09.029>
13. Qiu S., Zhou S., Tan Y., et al. Biodegradation and prospect of polysaccharide from crustaceans // *Mar. Drugs.* 2022. V. 20. № 5. P. 358–361. <https://doi.org/10.3390/md20050310>
14. Shi Z., Neoh K.G., Kang E.T., et al. Antibacterial and mechanical properties of bone cement impregnated with chitosan nanoparticles // *Biomaterials.* 2006. V. 27. № 11. P. 2440–2449. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.11.036>
15. Šimůnek J., Brandysová V., Koppová I., et al. The antimicrobial action of chitosan, low molar mass chitosan, and chitoooligosaccharides on human colonic bacteria // *Folia Microbiol. (Praha).* 2012. V. 57. № 4. P. 341–345. <https://doi.org/10.1007/s12223-012-0138-1>
16. Mocanu G., Nichifor M., Mihai D., et al. Bioactive cotton fabrics containing chitosan and biologically active substances extracted from plants // *Mater. Sci. Eng. C.* Elsevier B.V. 2013. V. 33. № 1. P. 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.007>
17. Rahman A., Goswami T., Naithani N., et al. Hot electron migration from gold nanoparticle to an organic molecule enhances luminescence and photosensitization properties of a pH activatable plasmon-molecule coupled nanocomposite // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Elsevier B.V. 2022. V. 432. № 5. P. 114–167. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114067>
18. Зенкевич И.Г., Пушкарева Т.И., О моделировании образования димерных продуктов окисления флавоноидов // *Химия растительного сырья.* 2018. Т. 5. № 3. С. 185–197. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018033589>
19. Zenkevich I.G., Pushkareva T.I. On modeling the formation of dimeric oxidation products of flavonoids // *Chemistry of Plant Raw Materials.* 2018. V. 5. № 3. P. 185–197. <https://doi.org/10.3390/12030654>
20. Ru E.C., Etchegoin P.G. Introduction to plasmons and plasmonics // *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy.* Elsevier. 2009. V. 8. № 3. P. 121–183. <https://doi.org/10.1021/ac053456d>
21. Vladimirov Y.A., Proskurnina E.V. Free radicals and cell chemiluminescence // *Biochem.* 2009. V. 74. № 13. P. 1545–1566. <https://doi.org/10.1134/s0006297909130082>
22. Zyubin A.Yu. Numerical FDTD-based simulations and Raman experiments of femtosecond laser LIPSS // *Opt. Exp.* 2021. V. 29. № 3. P. 4547–4558. <https://doi.org/10.1364/OE.413460>
23. Divya J., Selvendran S., Siva Nantha Raja A., et al. Surface plasmon based plasmonic sensors: A review on their past, present and future // *Biosensors and Bioelectronics: X.* 2022. V. 11. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.biosx.2022.100175>
24. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. 3rd ed. / Ed. by Lakowicz J.R. Boston, MA: Springer, 2006. 954 p.
25. Al-Nu'airat J., Zeinali N., Długogorski B.Z., et al. Review of chemical reactivity of singlet oxygen with organic fuels and contaminants // *The Oxygen Record.* 2020. V. 21. P. 315–342. <https://doi.org/10.1002/ocr.202000143>
26. Kazakov D.V. A new bright chemiluminescent reaction: Interaction of acetone with solid potassium peroxymonosulfate in the complex of europium nitrate // *Mendeleev Commun.* 2008. V. 18. № 5. P. 249–250. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2008.09.006>
27. Брюханов В. В., Минаев Б. Ф., Цибульникова А. В. и др. Плазмонное усиление и тушение флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей в различных средах // *Оптический журнал.* 2014. Т. 81. № 11. С. 7–14.

- Bryukhanov V.V., Minaev B. F., Tsubul'nikova A.V., et al. Plasmon amplification and quenching of the fluorescence and phosphorescence of anionic and cationic dyes in various media // *J. Opt. Technol.* 2014. V. 81. № 11. P. 625–630. <http://dx.doi.org/10.1364/JOT.81.000625>
27. Wu X., Li Zh., Tong K., et al. Датчик концентрации этанола на основе поверхностного плазмонного резонанса, усиленного использованием композитных плёнок TiO₂-ZnO с гибридными нанолитами MoS₂-графена [на англ. яз.] // *Оптический журнал.* 2019. Т. 86. № 4. С. 53–58. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2019-86-04-53-58>
- Wu X., Li Zh., Tong K., et al. Ethanol concentration sensor based on TiO₂-ZnO composite film enhanced surface plasmon resonance with molybdenum disulfide — graphene oxide hybrid nano-sheet // *J. Opt. Technol.* 2019. V. 86. № 4. P. 238–242. <https://doi.org/10.1364/JOT.86.000238>
28. Лантух Ю.Д., Летута С.Н., Пашкевич С.Н. и др. Высокоэффективный излучатель на основе плёнок желатина с модифицированной структурой // *Оптический журнал.* 2019. Т. 86. № 9. С. 63–67. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2019-86-09-63-67>
- Lantukh Yu.D., Letuta S.N., Pashkevich S.N., et al. Highly efficient emitter based on gelatin films with a modified structure // *J. Opt. Technol.* 2019. V. 86. № 9. P. 582–586. <https://doi.org/10.1364/JOT.86.000582>
29. Волынкин В.М., Евстропьев С.К., Караваяева А.В. и др. Прозрачные бактерицидные двухкомпонентные оксидные покрытия на основе TiO₂-ZnO и TiO₂-MgO на стеклах // *Оптический журнал.* 2017. Т. 84. № 7. С. 59–63. Volynkin V.M., Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., et al. Transparent bactericidal TiO₂-ZnO and TiO₂-MgO coatings on glass // *J. Opt. Technol.* 2017. V. 84. № 7. P. 477–480. <https://doi.org/10.1364/JOT.84.000477>
30. Дадко А.В., Муравьева Т.Д., Стародубцев А.М. и др. Изучение фотофизических свойств водорастворимого фотосенсибилизатора порфириновой природы — димегина // *Оптический журнал.* 2016. Т. 83. № 3. С. 71–75. Dadeko A.V., Muravieva T.D., Starodubtsev A.M., et al. Study of the photophysical properties of a water-soluble photosensitizer of porphyrin nature — dimegin // *J. Opt. Technol.* 2016. V. 83. № 3. P. 193–196. <https://doi.org/10.1364/JOT.83.000193>

АВТОРЫ

Анна Владимировна Цибульникова — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, 236041, Россия; Scopus ID: 57193169565; <https://orcid.org/0000-0001-8578-070>; memorgold@mail.ru

Евгения Сергеевна Землякова — кандидат технических наук, доцент Калининградского государственного технического университета, Калининград, 236022, Россия; Scopus ID: 57207346578; <https://orcid.org/0000-0002-0974-3914>; evgeniya.zemljakova@klgtu.ru

Василий Анатольевич Слежкин — кандидат химических наук, доцент Калининградского государственного технического университета, Калининград, 236022, Россия; Scopus ID: 6506061436; <https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>; vslezhkin@mail.ru

Илья Геннадьевич Самусев — кандидат физико-математических наук, директор департамента научно-исследовательских работ Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, 236041, Россия; Scopus ID: 12779220200; <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>; is.cranz@gmail.com

Иван Игоревич Лятун — старший научный сотрудник Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, 236041, Россия; Scopus ID: 56600612300; <https://orcid.org/0000-0002-4988-8077>; ILyatun@kantiana.ru

Дмитрий Александрович Артамонов — аспирант Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, 236041, Россия; <https://orcid.org/0000-0003-2141-8900>; euroset2016ig98@icloud.com

Андрей Юрьевич Зюбин — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, 236041, Россия; Scopus ID: 57193159520; <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>; azubin@mail.ru

Валерий Вениаминович Брюханов — доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, 236041, Россия; Scopus ID: 7003848491; <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>; bryukhanov_v.v@mail.ru

AUTHORS

Anna V. Tsubulnikova — PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russia; Scopus ID: 57193169565; <https://orcid.org/0000-0001-8578-070>; memorgold@mail.ru

Eugenia S. Zemlyakova — PhD (Engineering), Associate Professor, Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, 236022, Russia; Scopus ID: 57207346578; <https://orcid.org/0000-0002-0974-3914>; evgeniya.zemljakova@klgtu.ru

Vasily A. Slezhkin — PhD (Chemistry), Associate Professor, Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, 236022, Russia; Scopus ID: 6506061436; <https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>; vslezhkin@mail.ru

Ilya G. Samusev — PhD (Physics and Mathematics), Director of the Research Department, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russia; Scopus ID: 12779220200; <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>; is.cranz@gmail.com

Ivan I. Lyatun — Senior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russia; Scopus ID: 56600612300; <https://orcid.org/0000-0002-4988-8077>; ILyatun@kantiana.ru

Dmitry A. Artamonov — PhD Student, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russia; <https://orcid.org/0000-0003-2141-8900>; euroset2016ig98@icloud.com

Andrey Y. Zyubin — PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russia; Scopus ID: 57193159520; <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>; azubin@mail.ru

Valery V. Bryukhanov — Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Full Professor, Leading Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russia; Scopus ID: 7003848491; <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>; bryukhanov_v.v@mail.ru