

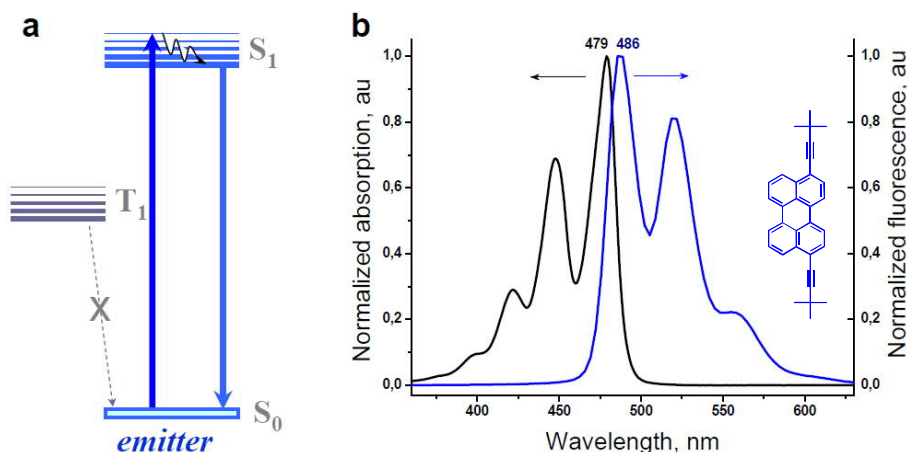
## ГЛАВА 3

### ТТА-УС в матрица от мека материя с ниска температура на встъкляване

*Забележка:* Тези изследвания бяха подкрепени от SONY Materials Science Laboratory (MSL) Щутгарт, Германия и Грант # 227127 “Smart light collecting system for the efficiency enhancement of solar cells”, 7<sup>th</sup> FP: EphotoCell – Проект, ЕУ. В тази глава ще бъде представена първата експериментална демонстрация на некохерентно възбудена (със слънчева светлина) фотонна ир-конверсия.

#### 3.1. Описание на енергетически оптимизираната ТТА-УС

Процесът на енергетически оптимизираната фотонна ир-конверсия (ТТА – УС) се извършва в мулти-хромофорна система от енергетически оптимизирани органични молекули, състояща се от сенсibiliзатор/и (метализирани макроцикли) и емитер/и (ароматни въглеводороди). Като пример, на Фигура 3.1 е представена опростената диаграма на Яблонски за конкретна емитерна молекула (Фигура 3.1a) и съответно, нормираните спектри на абсорбция (черната линия) и флуоресценция (синята линия), Фигура 3.1b.

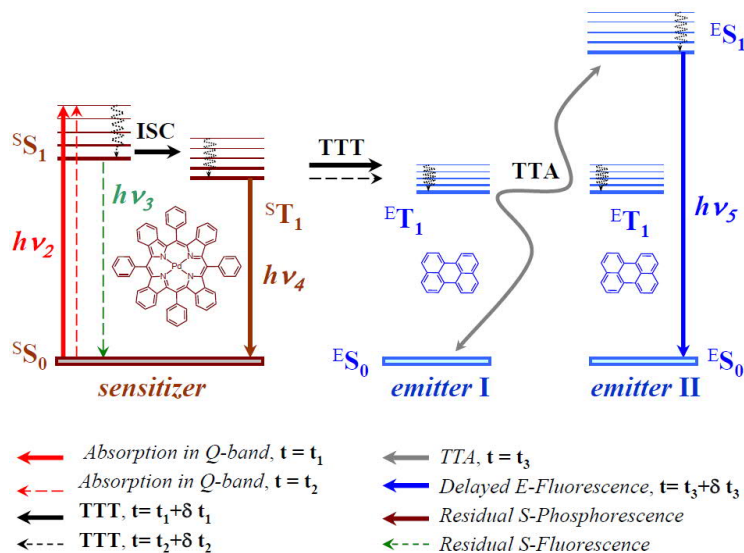


**Фигура 3.1:** (a) – Опростена диаграма на Яблонски за молекулата на емитера; (b) – Нормиран абсорбционен спектър (черна линия) и нормиран флуоресцентен спектър (синя линия). **Условия:** разтворител – толуол; концентрация -  $1 \times 10^{-4}$  M; Стайна температура; Условия на на glove-box, по-малко от 4ppm O<sub>2</sub>. **Инсет:** Структура на конкретния емитер, 3,10-Bis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)perylene (BDP).

#### Емпирически постулирани (от нашата група) *Селекционни Правила* за пресортиране на органични молекули, способни да извършват ефективна ТТА-УС

Метализираните макроцикли притежават лентова структура на абсорбционния спектър с две характерни линии: Soret и Q. В Глава 1 беше споменато, че независимо от линията

на поглъщане (Soret или Q), енергията на фотона се релаксира (относително бързо) до дъното на първото възбудено синглетно състояние  $^1S_1$ . Процесът на ТТА – UC включва поредица от взаимно допълващи се процеси – ISC, TTT, TTA и последваща емисия на закъсняла флуоресценция [G7, 42] и/или остатъчна фосфоресценция на сенсibiliзатора [G8, 43].



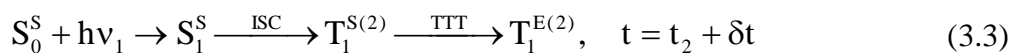
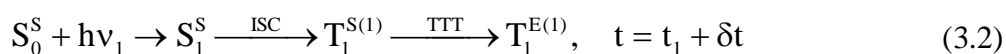
**Фигура 3.2:** Опростена енергетична схема на процеса на ТТА – UC в двукомпонентна органична система. **Условия:** Разтворител – толуол; Моларни концентрации: сенсibiliзатор –  $1 \times 10^{-5} M$ ; емитер –  $1 \times 10^{-4} M$ ; Стайна температура; Условия на на glove-box, по-малко от 4ppm  $O_2$ .

Първият процес от тази поредица е ISC, усилен от спин-орбиталното взаимодействие с централния тежък метален атом. Ефективният ISC позволява заселването на триплетното състояние на сенсibiliзатора посредством поглъщане на единичен фотон.

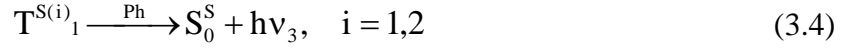
От друга страна, изчезващо малкият коефициент на ISC за емитерната молекула [36] предотвратява съществено депопулацията на възбуденото триплетно ниво на емитера чрез процеса на фосфоресценция, и го съхранява за процеса на ТТА. Следователно, **първо** изискване е да съществува голяма разлика в коефициентите на ISC за сенсibiliзатора и за емитера:

$$c_{ISC}^S \gg c_{ISC}^E \quad (3.1)$$

Вторият процес е трансферът на енергия (TTT, [44]) от сенсibiliзаторните триплети към триплетите на емитера:



Горният индекс <sup>(i)</sup> описва сенсibilизаторни или емитерни триплети създадени в моментите време  $t = t_i$ ,  $i = 1, 2$  съответно. Сенсibilизаторният триплетен ансамбъл е съществено обезселен чрез процеса на ТТТ [45]. Въпреки това, остатъчните триплетни състояния  $T^{S(i)}_1$  могат да участват в конкуриращият процес на фосфоресценция на сенсibilизатора (ММ):



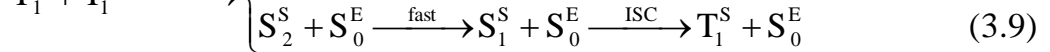
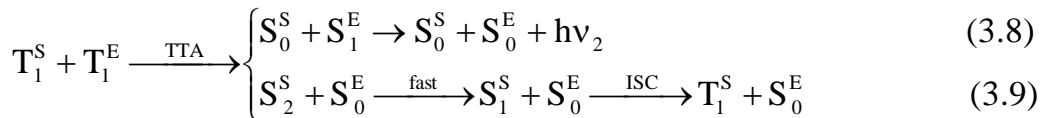
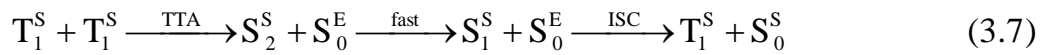
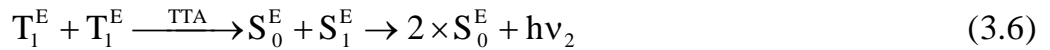
Тъй като сенсibilизаторният ансамбъл е ефективно обезселван, динамичните характеристики на остатъчната фосфоресценция, такива като интензивност и време на затихване ще бъдат силно изменени. Още повече, модулацията на тези параметри по отношение на не-смутената сенсibilизаторна фосфоресценция може да се използва като маркер за ефективността на ТТТ-процеса.

Ефективността на ТТТ – процеса е предопределена от степента на припокриване на сенсibilизаторното и емитерното триплетни нива, като това е **второто изискване** [G7] за ефективна ТТА – UC в мулти-хромофорната органична система:

$$\Delta E \rightarrow 0 \quad \text{in} \quad E_{\text{triplet}}^S + \Delta E = E_{\text{triplet}}^E \quad (3.5)$$

Трябва да се отбележи експлицитно, че ако емитерното триплетно ниво се нуждае от термична енергия, за да бъде заселено (т.е.  $\Delta E > 0$ ) това намалява силно ефективността на ТТТ-процеса.

Третият процес е процесът на ТТА [35]. Възможни са както *homo*-ТТА процеси (анихилация на емитерни триплетни [N31, 46, R35] състояния (равенство 3.6) или анихилация на сенсibilизаторни триплетни състояния (равенство 3.7)), така и *hetero*-ТТА (равенства 3.8 и 3.9), т.е. анихилация на емитерни и сенсibilизаторни триплетни състояния [N41].



Горните индекси <sup>S</sup> и <sup>E</sup> обозначават сенсibilизаторни и емитерни състояния, съответно.

**Третото правило** за ефективна ТТА – UC изисква изпълнението на равенство (3.10) без въвличане на термична енергия:

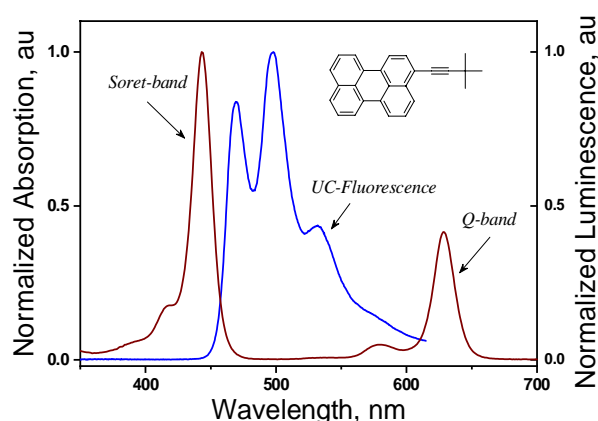
$$\Delta E \rightarrow 0 \quad \text{in} \quad 2 \times E_{\text{triplet}}^E + \Delta E = E_{\text{singlet}}^E \quad (3.10)$$

Това правило гарантира, че сумарната енергия на две емитерни триплетни състояния са достатъчни да заселят първото синглетно състояние на емитерната молекула без необходимостта от използване на термична енергия.

Последното, **четвърто правило**, е свързано със структурата на спектъра на сенсбилизаторната молекула. Необходимо е да се подбират такива сенсбилизатори, които да ограничат драстично процеса на ре-абсорбция на генерираната *up*-конверсионна емисия, т.е. „прозореца на прозрачност“ на сенсбилизаторната молекула в основно състояние трябва да е достатъчно широк. Макроцикличните молекули, такива като порфирины и фталоцианини имат лентовидна структура на абсорбционните си спектри и сравнително широк прозорец на прозрачност. Следователно, фотоните с енергии достатъчно различни от Soret-линията и Q-линията ще бъдат слабо поглъщани:

$$E_{\text{Soret-band}}^{\text{S}} > E_{\text{singlet}}^{\text{E}} \gg E_{\text{Q-band}}^{\text{S}} \quad (3.11)$$

Типичен абсорбционен спектър на сенибилизатор и UC – флуоресценция са представени на Фигура 3.3.



**Фигура 3.3:** Нормиран абсорбционен спектър (кафявата линия) на PdTPP и нормирана флуоресценция (синята линия) на емитера. **Инсет:** структура на 3,10-Bis(3,3-dimethylbut-1-ynyl) Dibenzo[de,kl]anthracene.

**Обобщение:** смисълът на така постулираните експериментални **Селекционни Правила** за подбор на мулти-хромофорните системи е, че ако равенствата (3.1), (3.5), (3.10) и (3.11) са изпълнени, то равенствата (3.2) и (3.6) ще бъдат изпълнени също, и ще бъде наблюдавана ефективна TTA-UC.

Специално внимание заслужава факта, че всички молекулни енергетични нива, въввлечени в процеса на TTA – UC са **реални** енергетични нива, и следователно не са използват **виртуални** енергетични нива. Следователно, процесът на *intra*-молекулна релаксация (IC) със характерна времева скала от  $n \times 10^{-12} \text{s}$  [36] не може да бъде пренебрегван. Като следствие, процесът на IC води до значителна загуба на фотонна

енергия, затова, *a priori* *ир*-конвертираната емисия има честота значително по-ниска от удвоената честота на светлината на възбуждане.

### 3.2. Квантов добив на TTA-UC

На страници 72-73 на настоящата дисертация е описана подробно процедурата за определяне на квантовия добив ( $\eta_{\text{TTA-UC}}$ ) на процеса на TTA – UC. Изключително важно е, че за такова комплексно явление, състоящо се от поредица *интра-молекулярни* и *интер-молекулярни* процеси се адаптира класическата (IUPAC) дефиниция за квантов добив:

$$\eta_{\text{TTA-UC}} = N_{\text{emitted}}^{\text{photons}} / N_{\text{absorbed}}^{\text{photons}} \quad (3.14)$$

Където под “абсорбция,  $N_{\text{absorbed}}^{\text{photons}}$ ” се разбира абсорбцията на сенсibilизаторните молекули, а под “емисия,  $N_{\text{emitted}}^{\text{photons}}$ ” - UC-флуоресценцията на емитерните молекули

### 3.3. Некохерентно възбудена TTA – UC

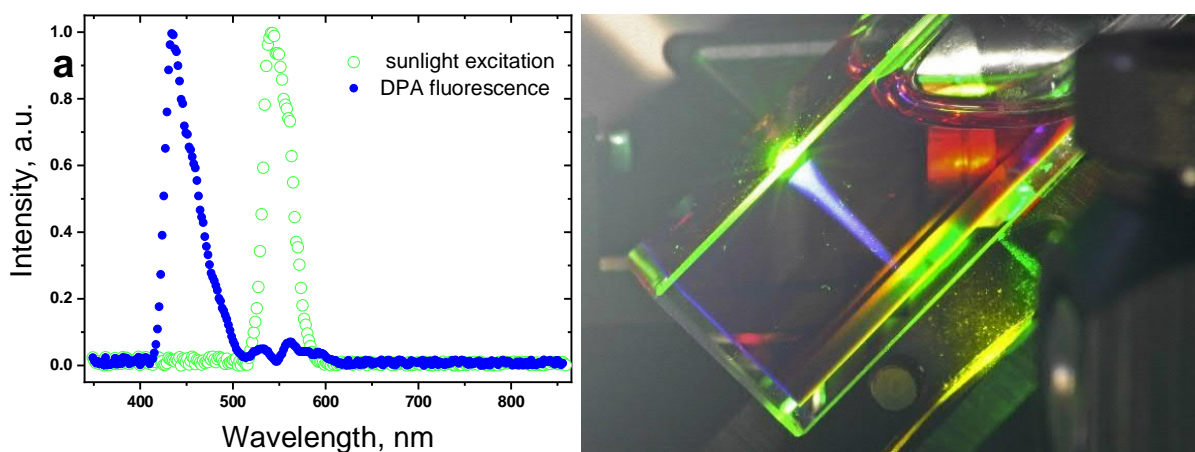
*Мотивация:* Директното увеличаване на спектралната яркост на късовълновата част на слънчевия спектър беше съществено технологично предизвикателство. Тук ще бъде демонстрирана директна *ир*-конверсия на емисията на Слънцето. Единствената експериментална демонстрация (до 2006 година) на подобен процес беше анти-Стоксовото Раманово разсейване, получено след силно фокусиране на Слънцето [115], (този експеримент е бил проведен през 1928 година).

Първото преимущество на TTA – UC системата е широкият абсорбционен спектър на единичен МОЕР (поне  $\Delta\lambda = 15$  nm ширина, FWHM) и възможност за комбиниране на сенсibilизатори [P25]. Фундаментално преимущество на TTA – UC системата е нейното *вътрешно присъща* независимост от кохерентността на светлината на възбуждане.

**\*\* Забележка:** Специално внимание заслужава термина “безкислородни условия”. При тези първи експерименти с UC-флуидни системи, ние следвахме общите за областта на органичната оптоелектроника техники за де-оксиженация, такива като  
(i) Продухване със сух газ (азот или аргон) за различни времеви интервали и налягане;  
(ii) Цикли на криогенно лиофилизиране, следвайки различни емпирични рецепти.

Навлизайки в дълбочина на изследваната област, аз осъзнах, че дори изчезващо малки концентрации (на ниво  $n \times 10^{-4}$ , доказано експериментално по-нататък в дисертацията и станало причина за серия от световни патенти) на кислород могат да променят динамичните характеристики на TTA – UC. Затова техниката на обезкислородяване ще бъде докладвана в експлицитна форма за всеки експеримент.

На Фигура 3.7а е представена първата некохерентно възбудена TTA – UC в системата на DPA (10mg / ml) легирана с 2%wt. PdOEP. На Фигура 3.7б се вижда добре разсеяната зелена част на слънчевия спектър и флуоресцентната следа на емитера – DPA. .



**Фигура 3.7:** (a) – Нормиран спектър на възбуждане (зелени кръгове); нормирана закъсняла флуоресценция на DPA (сини кръгове). (b) – CCD-фотография на *up*-конвертираната флуоресценция в 1 cm кювета, възбудена със зелената част на слънчевият спектър, без допълнителни оптични филтри. Дневна светлина. **Условия:** Стайна температура; Толуол, дегазиран\*\*;; Интензитет  $10W \times cm^{-2}$ .

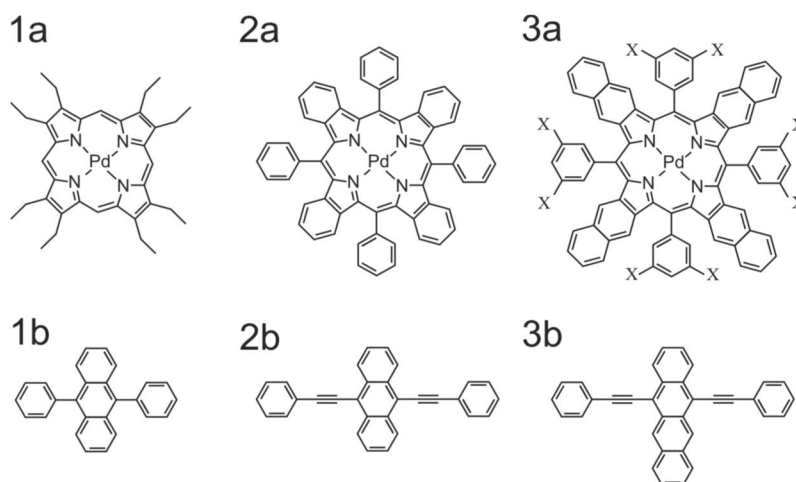
**Забележка:** Публикуването на нашите резултати бе посрещнато с огромен интерес от научната / технологичната преса. Бяха публикувани *серия от прес-релизи*, да спомена някои от тях:

- (1) „Partnervermittlung für Photonen“, *Forschung Aktuell*, 4/2006, Max Planck Forschung.
- (2) Michael Schirber, “Tuning the Sun's Rays”, *Physical Review Focus*, 10 October 2006.
- (3) Thorsten Trupke und Peter Würfel, „Blaues Wunder für grünes Licht: Up-conversion von Photonen für effizientere Solarzellen“, *Physik Journal* 5 (2006) Nr. 12
- (4) Jan Oliver Löffken, “Staffellauf der Moleküle”, *Financial Times* (D), 10 September 2006.
- (5) “Upconversion fluorescence achieved through incoherent excitation with sunlight”, *Laser Focus World*, December 2006, pp 15.
- (6) Stefan Maier, “Frisiertes Sonnenlicht”, *Spektrum der Wissenschaft*, July 2007, pp.18-19.

### 3.4. Общ подход за не-кохерентно възбудена аниhilационна *ир*-конверсия: Трансформиране на Слънчевия спектър

**Мотивация:** Следвайки нашата хипотеза за Селекционните Правила за TTA-UC [уравнения (3.1), (3.5), (3.10) и (3.11)] решихме да подберем органични багрила, които ги изпълняват с цел да разширим драстично спектъра на възбуждане.

На страници 79-87 от настоящата дисертация е описан подробно експериментът позволяващ абсорбцията на слънчевият спектър  $\Delta\lambda = 520 \div 740$  nm и неговата стъпаловидна трансформация към сини дължини на вълната с  $\lambda_{\max} = 420$  nm. Беше демонстриран *ир*-конверсионен квантов добив от 3.2% получен със слънчева светлина с нисък интензитет, от порядъка на  $I_{\text{exc}} = 0.1 \text{ W} \times \text{cm}^{-2}$  и екстремално ниска спектрална плътност на мощността, от порядъка на  $250 \mu\text{W} \times \text{cm}^{-2} \times \text{nm}^{-1}$ . На Фигура 3.8 са показани структурите на подбраните съгласно Селекционните Правила сенсibiliзаторни и емитерни молекули.



**Фигура 3.8:** Структури на сенсibiliзаторите (a) и на емитерите (b). Двойки - сенсibiliзатор / емитер, както следва, PdOEP (1a) и DPA (1b); PdPh<sub>4</sub>TBP (2a) и BPEA (2b); PdPh<sub>4</sub>OMe<sub>8</sub>TNP (3a) и BPEN (3b), X=OMe.

Сенсibiliзаторите от Фигура 3.8 са (1a) - (2,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin Palladium (PdOEP); (Фигура 3.8, 2a) - *meso*-Tetraphenyl-tetrabenzoporphyrin Palladium (PdPh<sub>4</sub>TBP), *meso*-Tetraphenyl-octamethoxide-tetranaphtho [2,3]porphyrin Palladium (PdPh<sub>4</sub>OMe<sub>8</sub>TNP) беше синтезиран в нашата група (Фигура 3.8, 3a). Емитерите, от Фигура 3.8 са (1b) - 9,10-diphenylanthracene (DPA); (2b) - 9,10-Bis(phenylethynyl) anthracene (BPEA); and (3b) - 9,10-Bis(phenylethynyl) naphthacene (BPEN).

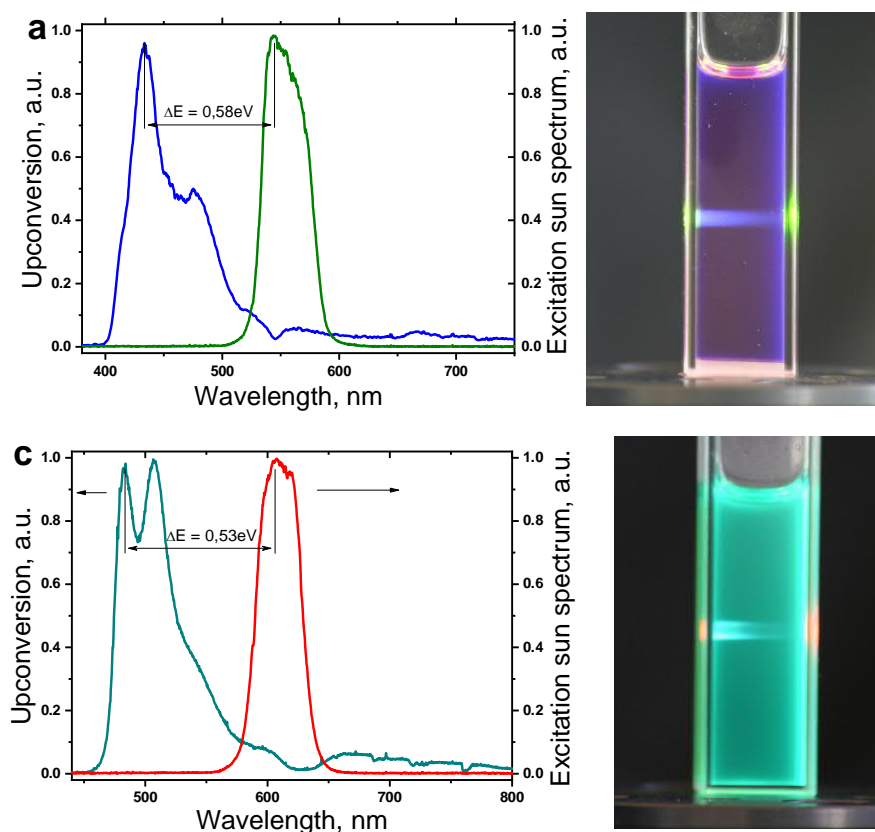
На Фигура 3.12 е представена експерименталната установка за изследване на TTA-UC при възбуждане със слънчева светлина, изградена на основата на Dobsonian

телескоп (12" *Lightbridge, Meade Corp.*) фокусиращ слънцето в оптично влакно (*Multimode, 1000 $\mu$ m, NA=0.48, Thorlabs Inc.*).

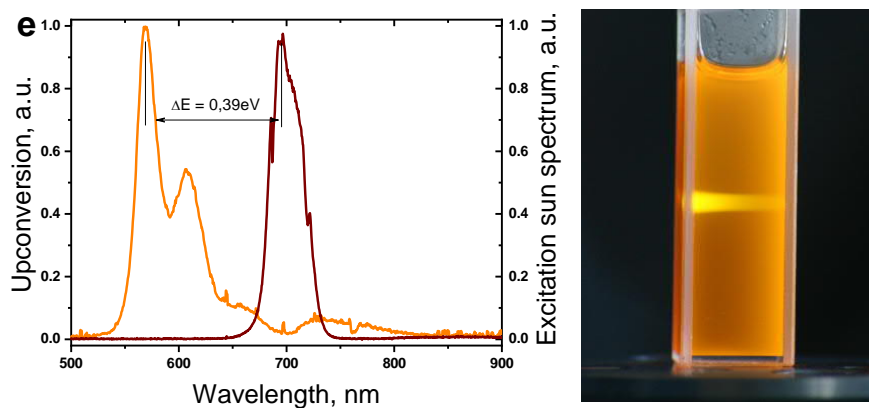


**Фигура 3.12:** (ляво) – Фотография на установката за улавяне на Слънцето, базирана на Dobsonian телескоп. Вижда се и 12-инчовия интерференчен филтър; (дясно) – Фотография на изхода на влакното.

С цел да се намали термичният стрес върху оптичните компоненти, IR-A спектърът на слънцето ( $\lambda > 750\text{nm}$ ) беше подтиснат с помощта на голям (12") интерференчен филтър (специална разработка на *AHF Analysentechnik GmbH, Germany*). Необходимата централна дължина на вълната беше селектирана с помощта на пренастройваем интерференчен филтър (*Shott AG, Germany*) на изхода на оптичното влакно. На Фигура 3.13 са представени резултатите за всяка от *up*-конверсионните двойки.





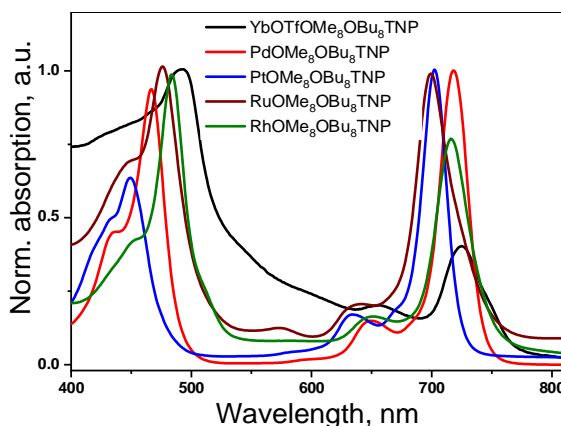


**Фигура 3.13:** Нормирани спектри на УС-двойки, заедно с нормирания слънчев спектър на възбуждане, както следва: DPA/PdOEP (**a**), синя линия) и  $\lambda = 550\text{nm}$  (**a**, зелена линия); ВРЕА/PdTBP (**c**, цианова) и  $\lambda = 630\text{nm}$  (**c**, червена) и ВРЕН/PdPh<sub>4</sub>OMe<sub>8</sub>TNP (**e**, оранжева) и  $\lambda = 700\text{nm}$  (**e**, кафява). **Условия:** За всяка УС-двойка, сенсibilизатор / емитер концентрация,  $1 \times 10^{-4}\text{M}$  /  $1 \times 10^{-3}\text{M}$ , съответно; Интензитет  $1\text{W} \times \text{cm}^{-2}$ ; Без-кислородни\*\* образци, приготвени в азотен glove box; Стайна температура; CCD-фотографии на *up*-конвертираната флуоресценция: (**b**) – за системата DPA/PdOEP; (**d**) – за системата ВРЕА/PdTBP и (**f**) – за ВРЕН/PdPh<sub>4</sub>OMe<sub>8</sub>TNP. **Условия:** Без допълнителни блокиращи филтри за CCD-образите; Дневно осветление; Кювета с дължина от 1cm.

### 3.5. ТТА-УС възбудена с дълбоко-червена светлина

**Мотивация:** В този експеримент беше променян централният метален катийон, с цел поглъщането на Q-линията на семейството на тетрафтало [2,3] порфирините (TNP) да се премести в дълбоко-червената област.

Нафто-порфирините описани на страници 88-90 са синтезирани в моята група, следвайки общите синтетични процедури [132, 133, 105] чрез кондензация на 4,9-dihydro-2H-benzo[*f*]isoindole с 3,5-dimethoxybenzaldehyde, следвана от *in situ* ароматизация с DDQ.

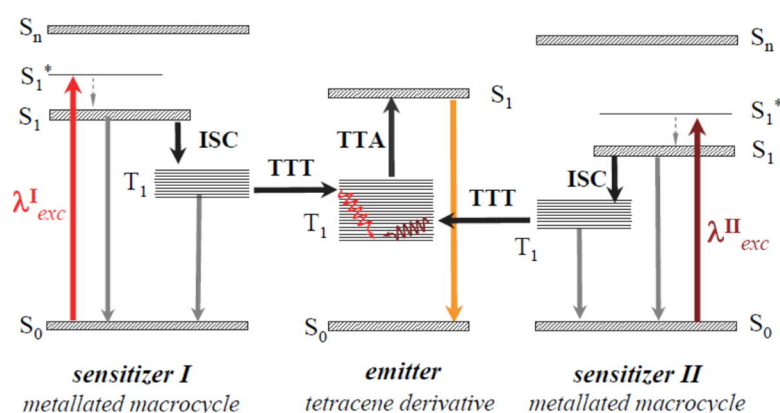


**Фигура 3.15:** Нормирани абсорбционните спектри. (**a**) – PdOMe<sub>8</sub>TNP = *tetrakis-meso*-(3,5-dimethoxyphenyl) tetranaphthalo[2,3] porphyrin Palladium; (**b**) – PdOMe<sub>8</sub>OBu<sub>8</sub>TNP = *tetrakis-meso*-(3,5-dimethoxyphenyl, 1,6-dibutoxy) tetranaphthalo[2,3] porphyrin Palladium; (**c**) – PtOMe<sub>8</sub>OBu<sub>8</sub>TNP = *tetrakis-meso*-(3,5-dimethoxyphenyl, 1,6-dibutoxy) tetranaphthalo[2,3]porphyrin Platinum; (**d**) – RuOMe<sub>8</sub>OBu<sub>8</sub>TNP = *tetrakis-meso*-(3,5-dimethoxyphenyl, 1,6-dibutoxy) tetranaphthalo[2,3]porphyrin Ruthenium; (**e**) – RhOMe<sub>8</sub>OBu<sub>8</sub>TNP = *tetrakis-meso*-(3,5-dimethoxyphenyl, 1,6-dibutoxy) tetranaphthalo[2,3]porphyrin Rhodium; (**f**) – YbOTfOMe<sub>8</sub>OBu<sub>8</sub>TNP = *tetrakis-meso*-(3,5-dimethoxyphenyl, 1,6-dibutoxy) tetranaphthalo[2,3]porphyrin Ytterbium(III)triflate;

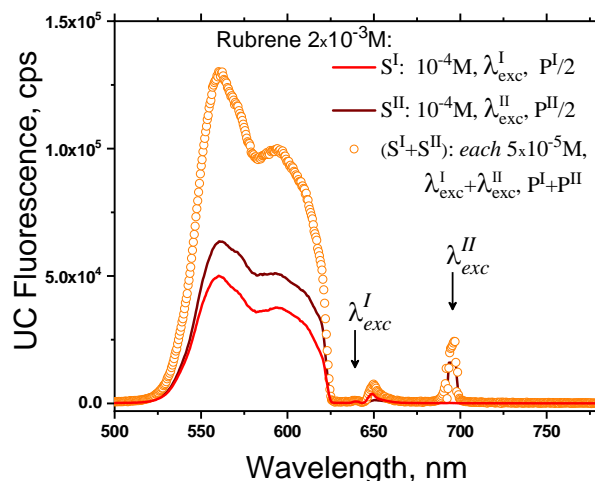
### 3.6. *Up*-конверсия с ултра-широка линия на възбуждане: Едновременно използване на два сенсibiliзатора

**Мотивация:** В тази глава се демонстрира комбинацията на два сенсibiliзатора, работещи ефективно с единичен емитер. Доказана е адитивността на сигнала на аниhilационната *up*-конверсия.

Използвани са два сенсibiliзатора – PdTBP ( $E_T^{PdTBP} \sim 1.54$  eV) и PdTNP ( $E_T^{PdTNP} \sim 1.37$  eV), работещи ефективно с емитер – рубрен ( $E_T = 1.12 \div 1.14$  eV, [137]). Тъй като TTA-процесът стартира от термично релаксираното триплетно състояние на емитера, нивото на което е извършен процеса на TTT не е от значение (Фигура 3.18).



Фигура 3.18: Енергетична схема на TTA-UC при участието на два сенсibiliзатора.



Фигура 3.21: *Up*-конверсионна флуоресценция на Rubrene/PdTBP (червена линия) и Rubrene/PdTNP (кафява линия) в толуол, при възбуждане с  $\lambda = 635$  nm и  $\lambda = 695$  nm, съответно. *Up*-конверсионна флуоресценция на Rubrene/PdTBP+PdTNP със същата концентрация на емитера и същата тотална концентрация на сенсibiliзатора, едновременно възбудени с  $\lambda = 635$  nm и  $\lambda = 695$  nm (оранжеви кръгове).

На Фигура 3.21 са сравнени *up*-конверсионните сигнали, получени от системите Rubrene/PdTBP (възбуден на  $\lambda = 635$  nm, червената линия) Rubrene/PdTNP (възбуден на

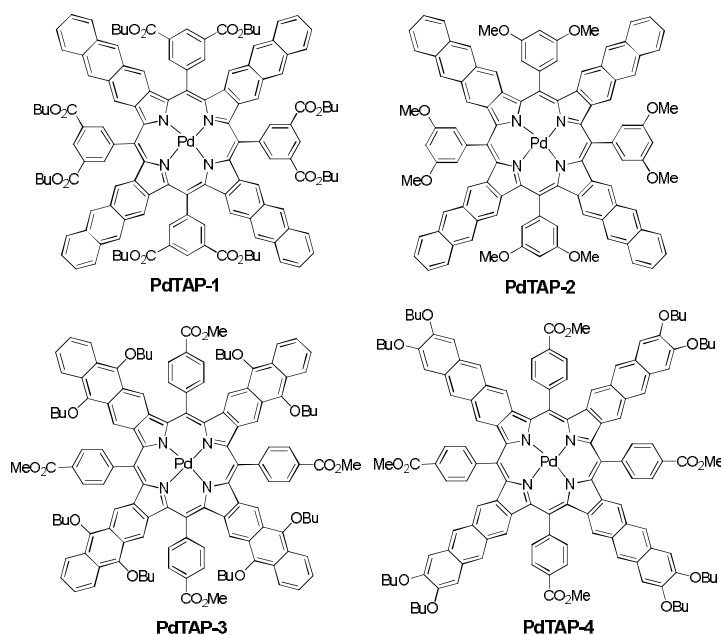
$\lambda = 695$  nm, кафявата линия). Видно е, че *ир*-конверсионният сигнал, получен при едновременното възбуждане ( $\lambda = 635$  nm и  $\lambda = 695$  nm) е дори малко по-голям (около 15%, поради частично припокриване на Q-линиите) от сумата на единичните сенсibiliзатор / емитер двойки.

Този експеримент потвърди нашата хипотеза, че комбинирането на различни сенсibiliзатори, ефективно работещи с един и същ емитер има адитивен характер.

### 3.7. В търсене на IR – границата за възбуждане на TTA-UC

**Мотивация:** Беше синтезирана серия от паладизирани антрапорфирини с цел да се изследва инфрачервената граница на некохерентно възбудената фотонна *ир*-конверсия. Основна цел беше да се намерят такива UC-двойки молекули, които позволяват да се използва инфрачервената слънчева светлина без допълнително фокусиране.

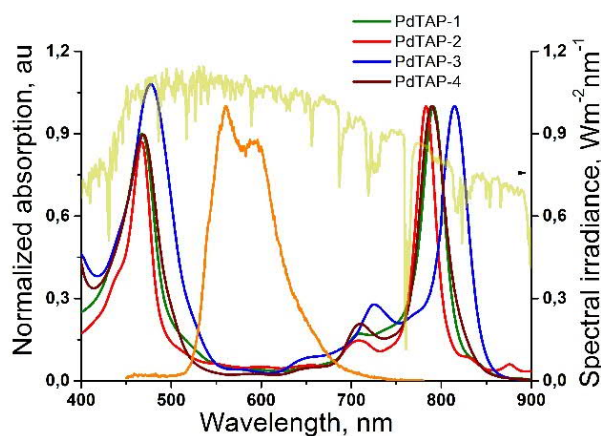
На Фигура 3.30 са представени структурите на синтезираните паладизирани антрапорфирини. Синтетичната процедура е описана на страници 96 – 102.



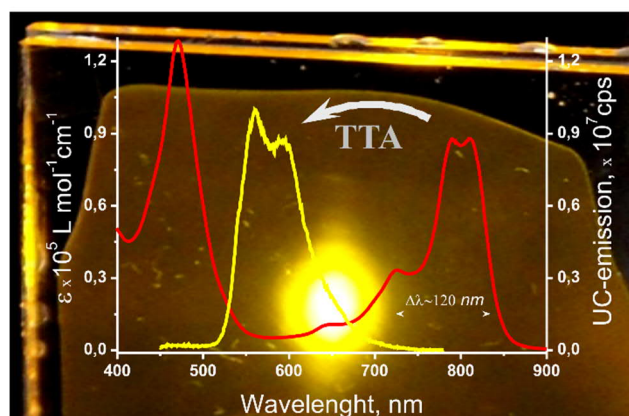
Фигура 3.30: Структури на синтезиране TAP - сенсibiliзатори.

Нормираните абсорбционни спектри на серията антрапорфирини (PdTAPs) са представени на Фигура 3.31. Характерно за тези съединения е, че моларната екстинкция на Soret-линията и Q-линията са сравними, оставайки достатъчно високи – от порядъка

на  $10^5$ . Допълнително, синтезираното PdTAP - семейство демонстрира много добра разтворимост.



**Фигура 3.31:** Нормирани абсорбционни спектри (по отношение на Q-линията) на TAP-сенсibiliзаторите. Нормиран флуоресцентен спектър на емитера (оранжевата линия). Слънчев спектър при AM 1.5 (жълтата линия).



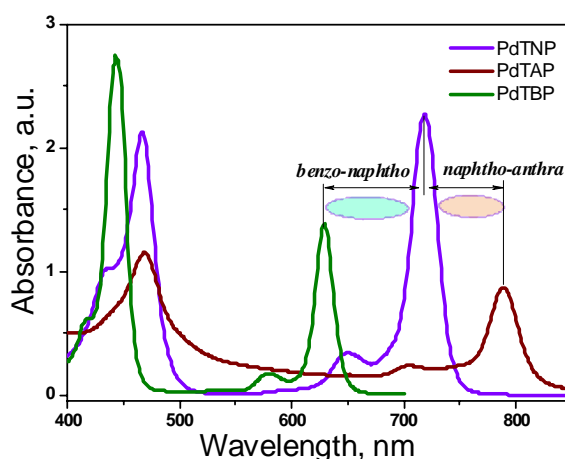
**Фигура 3.34:** Фон на фигурата - фотография на работещо UC-устройство, при възбуждане с широк спектър -  $\Delta\lambda = 720 - 840 \text{ nm}$  и интензивност от  $50 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$  т.е. 8 пъти концентрация на слънцето (AM1.5). **Условия:** Дневна светлина, диаметър  $D = 3 \text{ mm}$ ; Образец – приготвен в glove-box с 1 ppm  $\text{O}_2$ ; Моларна концентрация на сместа:  $0.6 \times 10^{-5} \text{ M PdTAP-1}$ ,  $0.4 \times 10^{-5} \text{ M PdTAP-2}$ ,  $2.5 \times 10^{-5} \text{ M PdTAP-3}$  and  $0.5 \times 10^{-5} \text{ M PdTAP-4}$ ; Тотална моларна концентрация -  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; Червената крива съответства на кумулативното поглъщане на сенсibiliзаторното семейство. Жълтата крива е *ip*-конвертираният спектър (rubrene,  $8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ); Разтворител - PND.

Всеки един от членовете на PdTAP – сенсibiliзаторното семейство демонстрира ефективен ТТТ към триплетното състояние на емитера (rubrene) и позволява изследването на системата - смес на PdTAP / rubrene. На Фигура 3.34 е представена TTA-UC на оптимално подбрана смес от PdTAPs 1-4 в съотношение, показано в подфигурния текст. Това позволява трансформирането на слънчевият спектър в областта от  $\Delta\lambda = 720-840 \text{ nm}$  чрез TTA-UC към видимата област с  $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ . При кумулативен интензитет на слабо концентрираната слънчева светлина (8 пъти,  $50 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ ) бе постигнат квантов добив (QY) на *ip*-конверсията от 3 %.

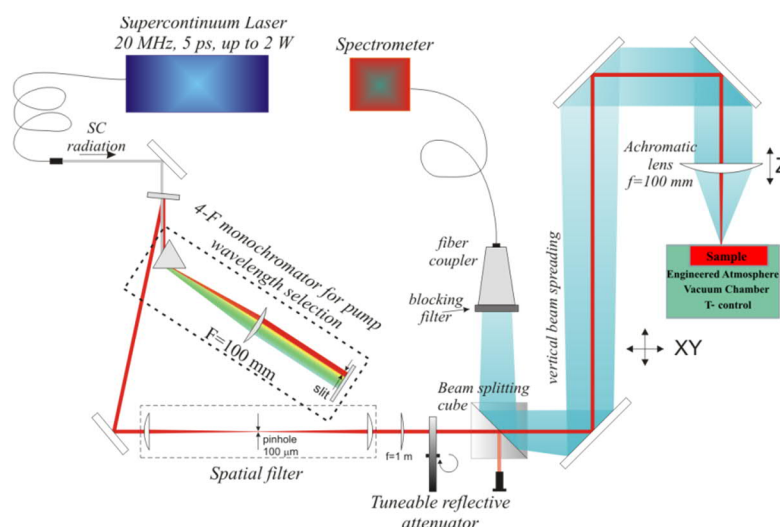
### 3.8. Трансформиране на целия червен спектър на слънчевата емисия чрез аниhilационна ир-конверсия

**Мотивация:** Целта е да се трансформира чрез ир-конверсия целият дълбоко-червен спектър на слънчевата емисия без никакъв спектрален провал, запазвайки всички фундаментални преимущества на TTA-UC процеса.

За тази цел бяха синтезирани семейства от смесени *benzo-naphtho*- и семейство от смесени *naphtho-anthra*-метализирани порфири (Фигура 3.35), които запълват честотните провали, както следва: между  $\Delta\lambda \sim 650 - 700$  nm чрез семейството на смесените *benzo-naphtho* порфири и  $\Delta\lambda \sim 720 - 760$  nm чрез семейството на смесените *naphtho-anthra* порфири.

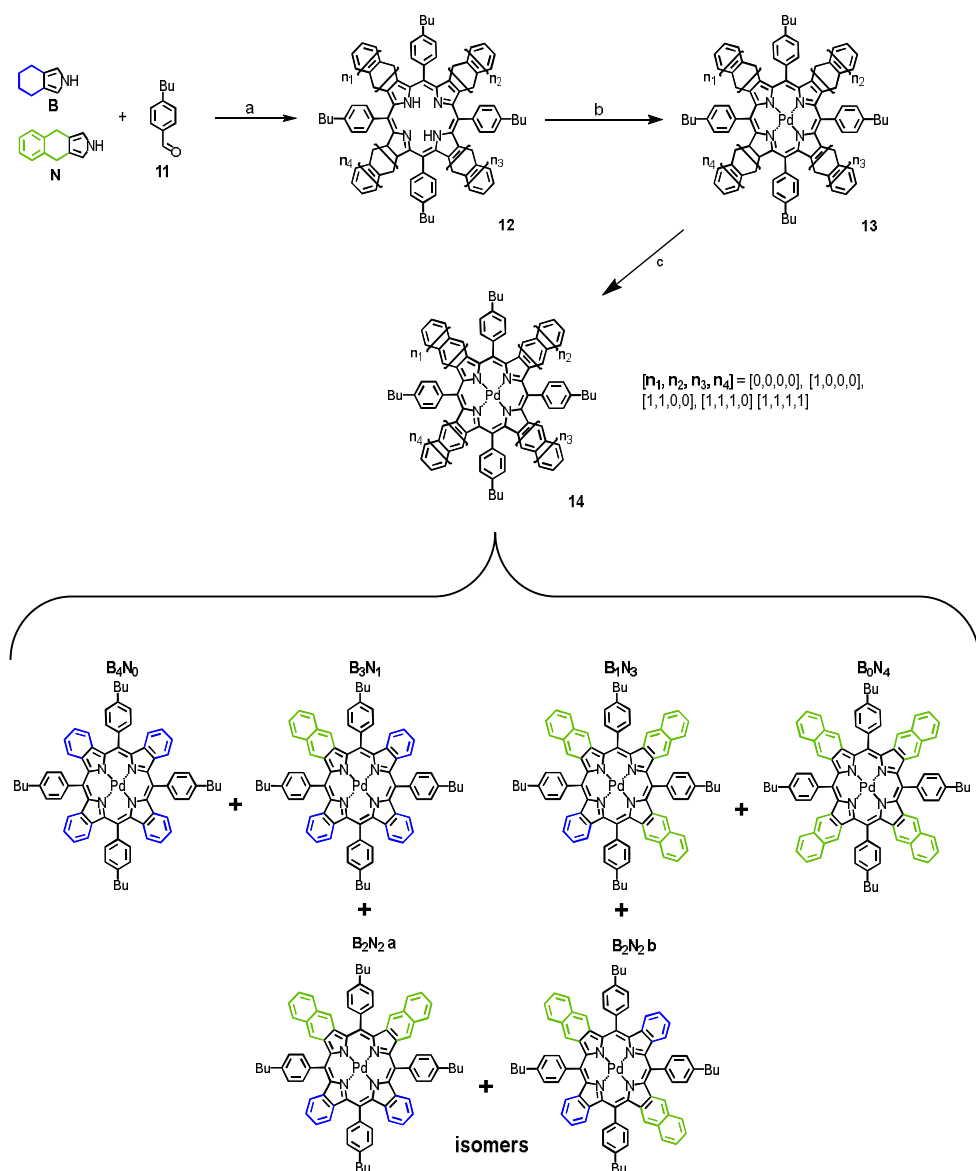


**Фигура 3.35:** Поглъщане на сенсibilизаторите: – PdTBP (зелена линия); – PdTNP (виолетова линия); – PdTAP (кафява линия). Кювета:  $1 \times 10^{-2}$  m; концентрация:  $1 \times 10^{-5}$  M.

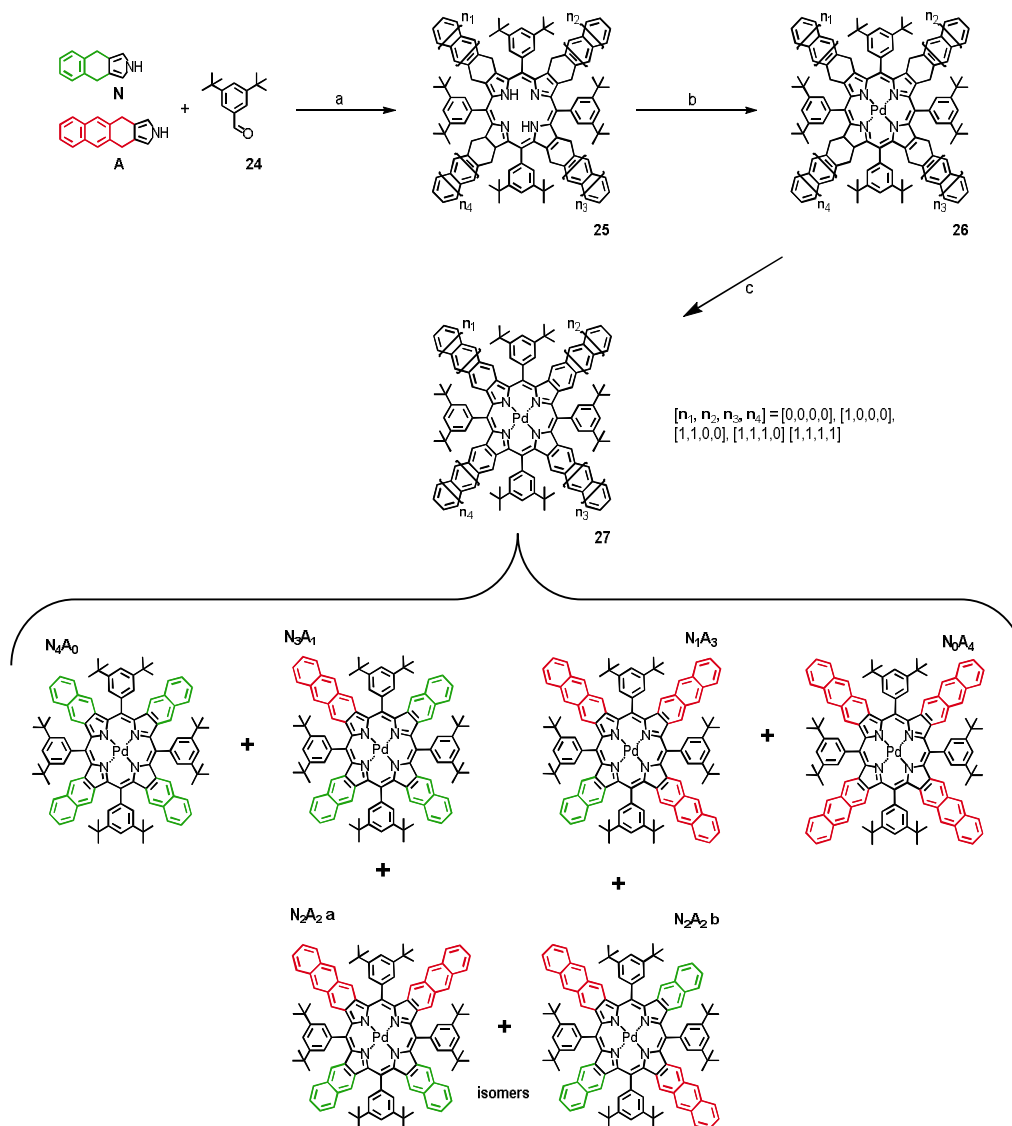


**Фигура 3.41:** Експериментална установка за измерване на TTA - UC квантов добив. Като функция на дължината на възбуждане, notch – филтрите се променят съответно. Приблизително TEM<sub>00</sub> мод на лазерирание. Образците са измервани в хоризонтално положение.

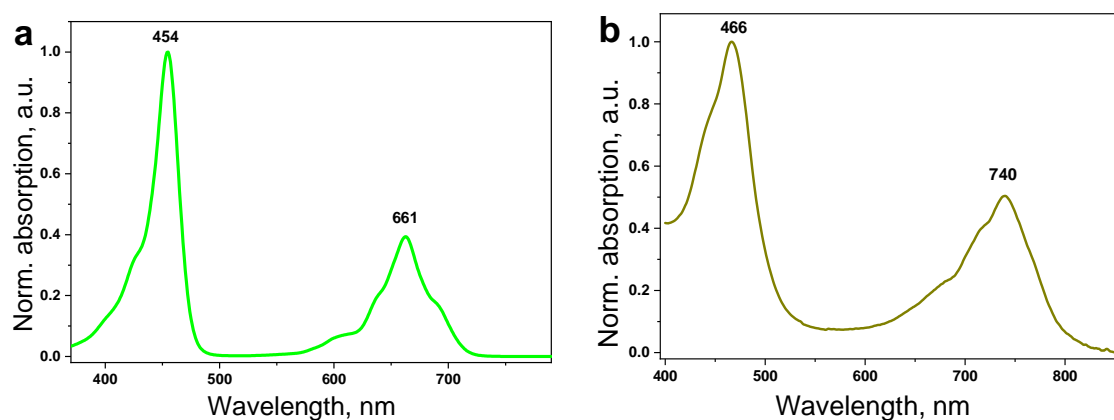
На страници 113-116 от дисертацията е описана подробно експерименталната установка, базирана на *quasi-cw* възбуждащ източник – суперконтиниум лазер (Фигура 3.41, SC400-2-PP, Fianium Ltd) с интегрална средна мощност от 2W, 20MHz честота на повторение и продължителност на импулса от 5ps. Този източник емулира добре квази-монохроматична светлина (с произволна централна дължина на вълната и с произволна ширина на спектъра) с интензитет сравним с 1-100 Слънца (AM1.5).



**Фигура 3.36:** Синтетична схема за получаване на семейство смесени benzo-naphtho порфирина. Условия на реакцията: (a) (i)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , 1h,  $20^\circ\text{C}$ ; (i) DDQ, 1h,  $20^\circ\text{C}$ ; (b) bis(benzonitrile)palladium(II)chloride,  $\text{NEt}_3$ , benzonitrile, reflux, 1h; (c) DDQ, THF, reflux, 20-40 min.

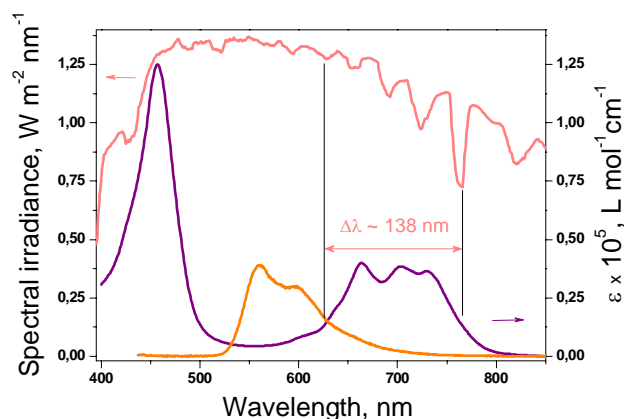


Фигура 3.39: Синтетична схема за получаване на семейство смесени naphtho-anthra порфирини. Условия на реакцията: (a) (i)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , 1h,  $20^\circ\text{C}$ ; (i) DDQ, 1h,  $20^\circ\text{C}$ ; (b) bis(benzonitrile)palla-dium(II)chloride,  $\text{NEt}_3$ , benzonitrile, reflux, 1h; (c) DDQ, THF, reflux, 20-40 min.



Фигура 3.40: Нормирани абсорбционни спектри: (a) – семейство смесени benzo-naphtho порфирини (14) and (b) – семейство смесени naphtho-anthra порфирини (27), в толуол.

На Фигура 3.45 е демонстриран абсорбционният спектър на сенсibilизаторен ансамбъл съставен от benzo-naphtho семейството (14) и naphtho-anthra семейството (27). Абсорбцията на интегралната Q-линия припокрива целия дълбоко-червен спектър на слънчевата емисия. Ширината на спектъра на възбуждане (на ниво FWHM) е  $\Delta\lambda \sim 142$  nm. Това позволява трансформирането на слънчевото излъчване с помощта на TTA-UC във видимата област, и използването му за последващо съхранение на енергията.



**Фигура 3.45:** Моларен коефициент на екстинкция на ансамбъла от смесени порфирини (14) и (27) в моларно отношение от 1:2, и totalна концентрация от  $1 \times 10^{-5}$  M (виолетовата линия); Спектър на Слънцето (розовата линия), AM 1.5; Флуоресцентен спектър на емитера – rubrene (оранжевата линия); За по-добра видимост, флуоресценцията на емитера е нормирана спрямо Q-линията на абсорбция на сенсibilизаторния ансамбъл. **Условия:** Стайна температура; Разтворител – сух хексадекан.

Необходимо е да се отбележи, че дори при 1 Слънце (AM1.5, интегралната интензивност, получена от Q-линията на сенсibilизаторния ансамбъл се оценява на  $9.5 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ ) УС-квантовият добив е на нивото на 0.017. За широк диапазон от нива на фокусиране на слънчевата светлина (от 0.2 Слънца до 20 Слънца), зависимостта на TTA – УС квантов добив се интерполира добре със степенна функция от вида  $Q.Y_{UC} \sim I_{EXC}^b$ , където  $b = 1.3$ .

Този екстремално широк спектър на възбуждане решава един от основните проблеми на технологиите за съхранение на слънчева енергия – необходимостта от фокусиране. Слънчеви концентратори, базирани на Френелови лещи [148] или 2D полимерни матрици от микро-лещи могат да постигнат необходимото концентриране. Дори слабото фокусиране (по-малко от 10 пъти) от Fresnel-Köhler плоски лещи [150], асферични лещи върху плоски полимерни субстрати [149], лещи, получени чрез ink-jet печат [151] или лещи, получени от течни кристали [152, 153] позволяват ефективно трансформиране на дълбоко-червената част на спектъра на Слънцето чрез TTA – УС към видимия спектър.



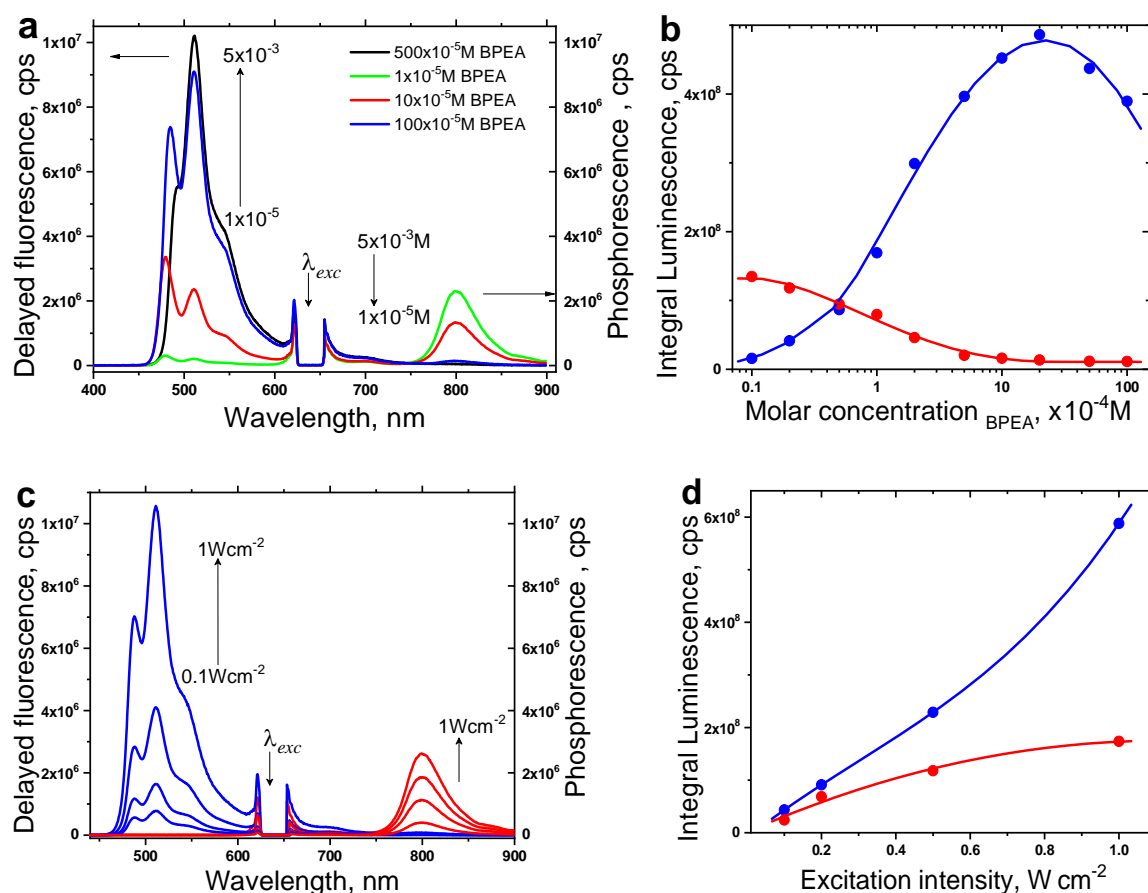
## ГЛАВА 4

### Оптимизация на процеса на ТТА-УС

#### чрез модификация на молекулните структури

#### 4.1. Използване (harvesting) на оптически създадените триплетни ансамбли чрез анниhilационна *ip*-конверсия

**Мотивация:** В тази глава са представени експериментални доказателства за съществуването на процеса на „triplet harvesting” – т.е. при взаимно енергетично оптимизиран (conjoined) процес на ТТА-УС, общият интензитет на закъснялата флуоресценция + остатъчната фосфоресценция е значително по-голям от фосфоресценцията на разтвор на чист сенсбилизатор, при аналогични други условия.

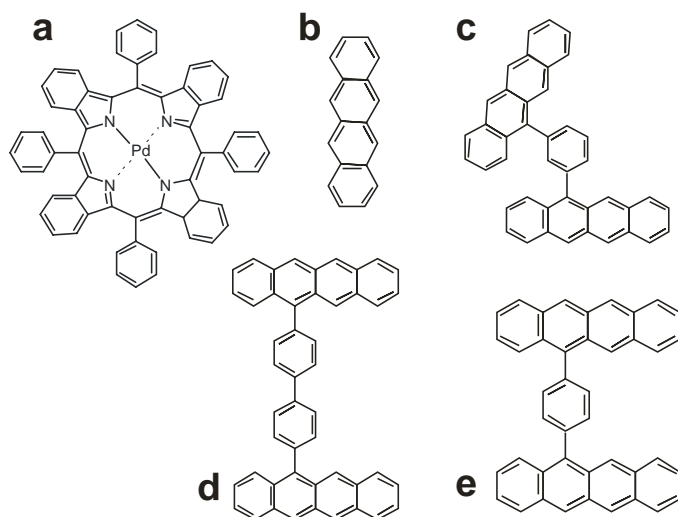


**Фигура 4.1:** (а) – Зависимост на луминесцентният спектър на разтвор на PdTBP / BPEA от концентрацията на емитера, при константни интензитет на възбуждане ( $1 \text{ W cm}^{-2}$ ,  $\lambda = 635 \text{ nm}$ ) и концентрация на сенсбилизатора ( $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  PdTBP); (б) – Зависимост на интегралните остатъчна фосфоресценция (червени кръгове) и закъсняла флуоресценция (сини кръгове), като функция на емитерната концентрация; (в) – Зависимост на закъснялата флуоресценция от интензитета на възбуждане (сини линии), за УС-двойка

PdТВР / ВРЕА ( $1 \times 10^{-4} \text{M} / 5 \times 10^{-3} \text{M}$ ); Зависимост на флуоресценцията на сенсбилизатора от интензитета на възбуждане (червени линии) за разтвор, съдържащ само PdТВР -  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ; (d) – Зависимост на интегралната флуоресценция (чист разтвор) на сенсбилизатора (червени кръгове) и емитерната закъсняла флуоресценция (сини кръгове) от интензитета на възбуждане. **Условия:** Стайна температура; Образци – приготвени в азотен glove box; Дебелина на образца  $t = 400 \mu\text{m}$ ;

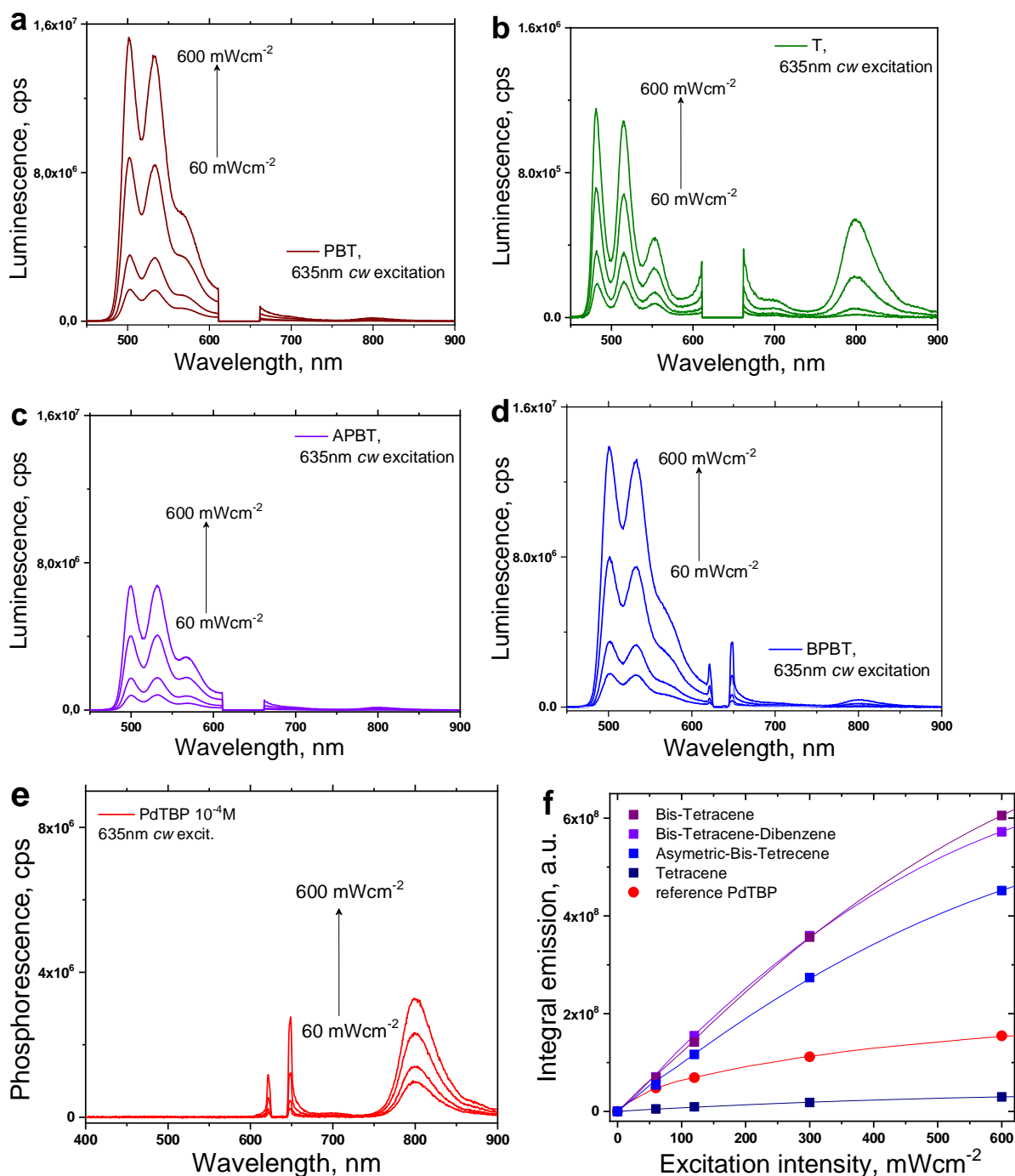
На Фигура 4.1 е представено директното количествено сравнение на емисионните характеристики на PdТВР / ВРЕА и чист разтвор на PdТВР, при идентични други експериментални параметри. Тук е демонстрирано рядко явление – посредством емисията на късовълнови фотони (следствие на TTA-UC) е увеличен тоталният емисионен поток, произтичащ от възбуденото триплетно състояние на сенсбилизатора – т.е. *подтиснат е не-емисивният* релаксационен канал.

По-нататък, подобно поведение се наблюдава и за структурно-изменените емитерни молекули, представени на Фигура 4.2. В този експеримент, са сравнени TTA-UC параметрите на системи, изградени от синтезираните в нашата лаборатория емитери и един и същ сенсбилизатор. Емитерите са синтезирани следвайки процедурата описана в [154], както следва, (i) 1,4- bis(tetracen-5-yl)benzene (Фигура 4.2e, **РВТ**); (ii) 1,3- bis(tetracen-5-yl)benzene (Фигура 4.2c, **АВРВТ**) and (iii) 4,4'-bis(5-tetraceny)l-1,1'- biphenylene (Фигура 4.2d, **ВРВТ**).



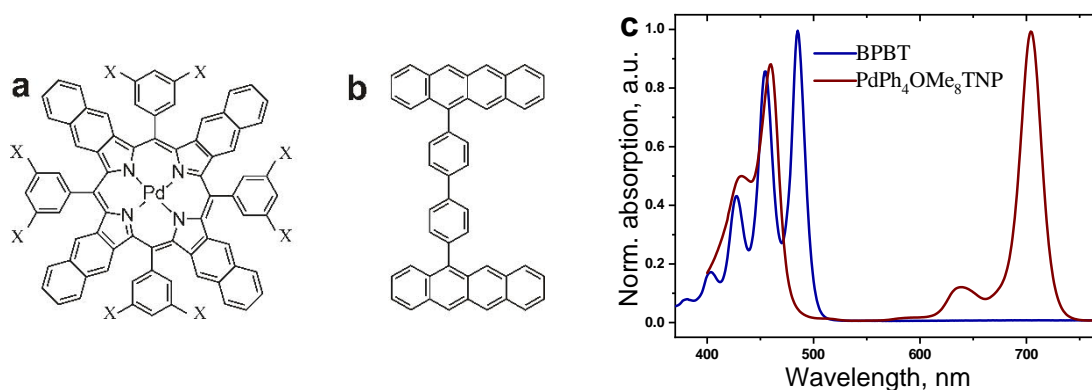
**Фигура 4.2:** Структури на бензен-свързани емитери, както следва: (b) – tetracene; (c) – 1,3-bis(tetracen-5-yl)benzene (АВРВТ); (d) – 4,4'-bis(5-tetraceny)l-1,1'-biphenylene (ВРВТ); (e) – 1,4-bis(tetracen-5-yl)benzene (РВТ).

На фигура 4.3 са сравнени луминесцентните спектри на разтвори, съдържащи UC – двойките, както следва, РВТ /PdТВР (4.3a); АВРВТ /PdТВР (4.3c) and ВРВТ /PdТВР (4.3d) за различни интензитети на възбуждане. Както се вижда от Фигура 4.3f, *triplet harvesting* съществува за 3 от разглежданите системи.



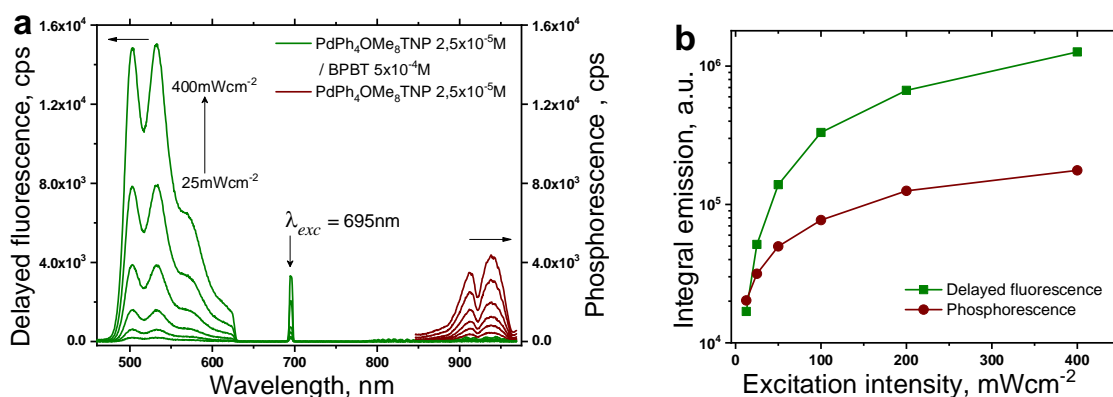
**Фигура 4.3:** (a) / (b) / (c) / (d) – Зависимост на луминесцентния спектър на разтвори, съдържащи PdTBP (при неизменна концентрация  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ) и емитери, с концентрация, както следва:  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  (PBT) /  $2 \times 10^{-3} \text{M}$  (T) /  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  (APBT) /  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  (BPBT) като функция на интензитета (показан на фигурите). (e) – Зависимост на фосфоресценцията на чист разтвор на сенсбилизатора,  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  като функция на интензитета. (f) – Сравнение на зависимостите на различните UC-системи от интензитета на възбуждане, показан на фигурата. **Условия:** Стайна температура; Образци – от азотен glove box; Дебелина на образца  $t = 1000 \mu\text{m}$ ; Възбуждане,  $\lambda = 635 \text{ nm}$ .

Същевременно, с един от изследваните емитери – BPBT успяхме да получим TTA-UC с рекордно голямо хипсохромно отместване, от порядъка на  $\Delta E \sim 0.7 \text{ eV}$ . На Фигура 4.7 са показани структурата на PdPh<sub>4</sub>OMe<sub>8</sub>TNP / BPBT UC-двойката.

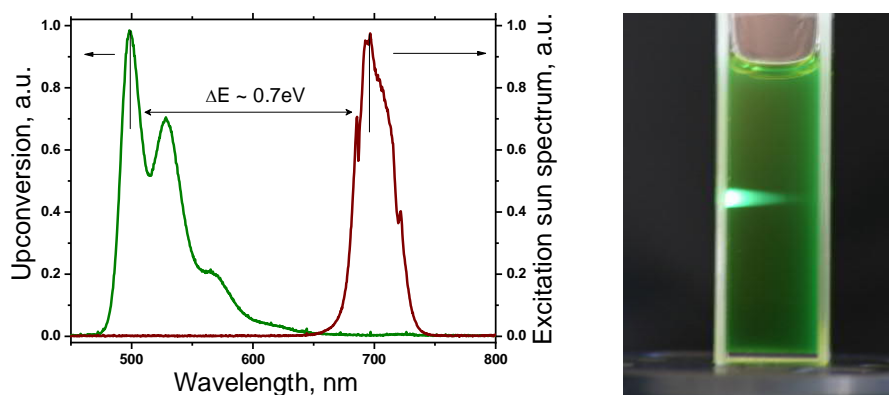


**Фигура 4.7:** Структури на (a) сенсibiliзатора, *tetrakis-meso*-(3,5-dimethoxyphenyl)tetranaphthalo[2,3]porphyrin (PdPh<sub>4</sub>OMe<sub>8</sub>TNP, X=OMe) и (b) емитера, 4,4'-bis(5-tetracenyl)-1,1'-biphenylene (BPBT); (c) – Абсорбиционни спектри на BPBT (синя линия, 1×10<sup>-5</sup>M) и PdPh<sub>4</sub>OMe<sub>8</sub>TNP (кафява линия, 1×10<sup>-5</sup>M), в толуол.

На Фигура 4.8a е демонстрирана фосфоресценцията на разтвор, съдържащ само сенсibiliзатора (кафявата линия) в сравнение с *up*-конвертираната флуоресценция на съответната UC-двойка (зелената линия). Отново се наблюдава *triplet harvesting* като в този случай UC-емисията е по-интензивна от не-пертурбираната фосфоресценция с повече от 10 пъти.



**Фигура 4.8:** (a) – Сравнение на фосфоресценцията на 2.5×10<sup>-5</sup>M PdPh<sub>4</sub>OMe<sub>8</sub>TNP (кафява линия) и на закъснялата флуоресценция на 2.5×10<sup>-5</sup>M PdPh<sub>4</sub>OMe<sub>8</sub>TNP / 5×10<sup>-4</sup>M BPBT (зелена линия) за различни интензитети на възбуждане; (b) Зависимост на съответните интегрални интензитети.



**Фигура 4.8:** Нормиран слънчев спектър - възбуждане (тъмно червената линия); Нормирана *up*-конвертирана флуоресценция на BPBT (зелената линия). Стайна температура, в толуол, интензитет на възбуждане 1 W×cm<sup>-2</sup>. **Инет:** CCD-фотография на *up*-конвертираната флуоресценция в 1 cm кювета, възбуждена с показания слънчев спектър, без допълнителни оптични филтри, дневно осветление.

## 4.2. Оптимизация на аниhilационната *ip*-конверсия чрез сканиране на триплетното ниво на емитерните молекули

Процесът на TTA – UC представлява поредица от взаимно свързани процеси, затова, например, оптимизирането на процеса на TTA и същевременно намаляване на ефективността на процеса на TTT (при използването на нова двойка сенсibilизатор/емитер) ще рефлектира в слабо изразено изменение на ефективността на TTA – UC. Необходимо е да се създаде процедура за независимо оптимизиране на процесите на TTA и TTT.

### 4.2.1 Директно определяне на енергетичната позиция на емитерното триплетно състояние

*Мотивация:* На страници 130 – 135 е описан експеримента за директно определяне на емитерното триплетно състояние. За съжаление, емитерните молекули имат голямо сечение за TPA, което не позволява наблюдаването на закъсняла флуоресценция, при директно напояване с IR-лазер.

### 4.2.2. Индиректна оценка на относителната енергетичната позиция на емитерното триплетно състояние

*Мотивация:* Като критерий за активна депопулация на сенсibilизаторното триплетно ниво посредством процеса на триплет-триплет трансфер (TTT) бяха използвани динамичните параметри на остатъчната фосфоресценция на сенсibilизатора. На страници 136-140 са описани проведените експерименти.

## 4.3. Синергетичен ефект при TTA-UC: Иключително ефективни хетерохромофорни емитери

*Мотивация:* В тази глава ще се демонстрира създадената синтетична процедура за независимо и едновременно оптимизиране на процесите на триплет-триплет трансфер (TTT) и триплет-триплет аниhilация (TTA) чрез асиметрична емитерна диада.

Ефективността на TTT е предопределена [N39, N42] от степента на припокриване на сенсibilизаторния и емитерен триплет.

$$E_{sensitizer}^{triplet} + \Delta E = E_{emitter}^{triplet} \quad (4.3)$$

Съответно, ако сенсibilизаторното триплетно ниво се нуждае от термична енергия за да достигне емитерното триплетно ниво, ефективността на ТТТ е редуцирана значително, следователно трябва да е изпълнено  $\Delta E \leq 0$ .

В дву-компонентна молекулна система, процесът на ТТА се извършва предимно между идентични молекули:

$$2 \times E_{emitter}^{triplet} + \Delta E = E_{emitter}^{singlet} \quad (4.4)$$

Отново, ако изпълнението на равенство (4.3) изисква използването на термична енергия, ефективността на ТТА-процес е малка, следователно трябва да е изпълнено  $\Delta E \leq 0$ .

В представената в тази глава UC-система, съществуват два типа емитерни молекули, с равни моларни концентрации. Затова, и концентрациите на възбудени емитерни триплетни състояние трябва да са сравними. Необходимо е да се разглеждат както *homo*-ТТА така и *hetero*-ТТА:

$$T_{Ei}^* + T_{Ei}^* \xrightarrow{TTA} S_{Ei}^0 + S_{Ei}^* \rightarrow 2S_{Ei}^0 + hv_i, \quad i = 1, 2 \quad (4.5)$$

Където  $T_{Ei}^*$ ,  $S_{Ei}^*$  and  $S_{Ei}^0$  for  $i = 1, 2$  са възбуденото триплетно състояние, възбуденото синглетно състояние и основното състояние на емитерните молекули, съответно. Например, ако  $E_{E1}^{singlet} > E_{E2}^{singlet}$ , то емитерната молекула с по-ниско лежащото синглетно ниво ще бъде преференциално заселвана чрез процеса на ТТА:

$$T_{E1}^* + T_{E2}^* \xrightarrow{TTA} S_{E1}^0 + S_{E2}^* \xrightarrow{dF} S_{E1}^0 + S_{E2}^0 + hv_2 \dots \dots \dots (4.6)$$

Следователно, равенство (4.4) се модифицира:

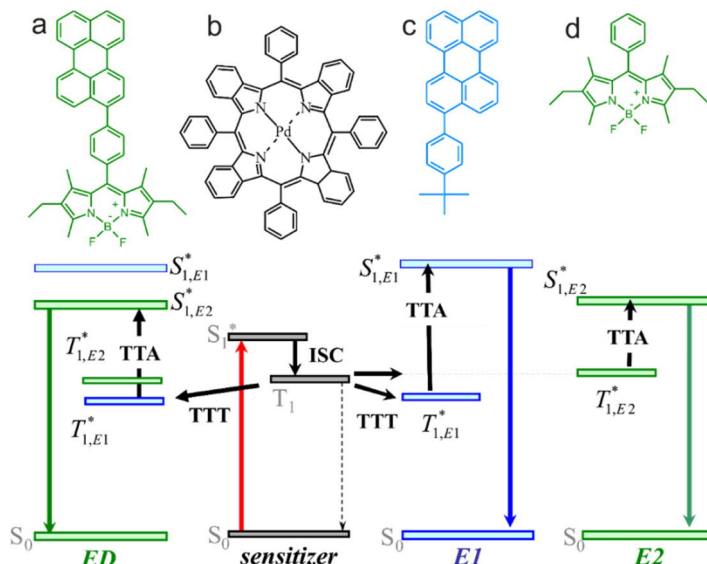
$$E_{E1}^{triplet} + E_{E2}^{triplet} \geq E_{E1}^{singlet} \quad or \quad E_{E2}^{singlet} \quad (4.7)$$

Следвайки идеята за through-bond енергиен трансфер [163, 164] флуоресценцията на диада, изградена от двете емитерни молекули ще се осъществява от по-ниско лежащото синглетно състояние. *Обобщавайки, в много-компонентна молекулна система, процесът на ТТТ може да се припише на емитерната молекула с по-ниско лежащото триплетно състояние, докато процесът на ТТА може да се осъществява от емитерната молекула с по-ниско лежащото първо възбудено синглетно състояние.* Следователно, в многокомпонентна молекулна система интегралната ефективност на ТТА-UC процеса се модифицира:

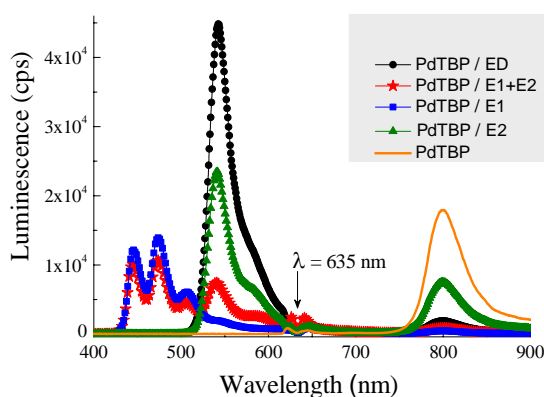
$$\eta_{TTA-UC} = \eta_{ISC} * \eta_{TTT}^{E1} * \eta_{TTA}^{E2} \times \eta_F^{E2} \quad (4.8)$$

Където  $\eta_F^{E2}$  е флуоресцентната ефективност на UC-емитера за дадените условия. Критично важно е, че и двата процеса – TTT и TTA ще се извършват без необходимостта от привличане на термична енергия.

В тази глава се демонстрира за първи път [G5] синергетично взаимодействие на два емитера работещи ефективно с единичен сенсibilизатор.



**Фигура 4.26:** Структури на сенсibilизатора: (b) – meso-Tetraphenyl-tetrabenzoporphyrin Palladium (PdTBP) и емитерите: (c) – 3-(4-tert-Butylphenyl)perylene (phenyl perylene, E1), (d) – 1,3,5,7-tetramethyl-8-phenyl-2,6-diethyl dipyrromethane•BF<sub>2</sub> (BODIPY, E2) and (a) – 4-(perylene-3'-yl)-8-phenyl-1,3,5,7-tetramethyl -2,6-diethyl dipyrromethane•BF<sub>2</sub> (ED). Енергетична схема на TTA – UC процеса в мулти-компонентна молекулна система. **Емитер 1:**  $E_{E1}^{T_1^*} \sim 1.54 \div 1.39 eV$  [18],  $E_{E1}^{S_1^*} \sim 2.78 eV$ ; **Емитер 2:**  $E_{E2}^{T_1^*} \sim 1.64 eV$  [19],  $E_{E2}^{S_1^*} \sim 2.35 eV$ . **Сенсibilизатор:**  $E_{PdTBP}^{T_1^*} \sim 1.55 \div 1.62 eV$ .



**Фигура 4.29:** Луминесцентни спектри на UC-системите: PdTBP / E1 ( $2 \times 10^{-6} M / 8 \times 10^{-5} M$ , синя линия), PdTBP / E2 ( $2 \times 10^{-6} M / 8 \times 10^{-5} M$ , зелена линия), физическа смес на PdTBP / E1 + E2 ( $2 \times 10^{-6} M / 4 \times 10^{-5} M + 4 \times 10^{-5} M$ , червена линия) и PdTBP / ED ( $2 \times 10^{-6} M / 4 \times 10^{-5} M$ , черна линия). Фосфоресценция на чист разтвор на PdTBP ( $2 \times 10^{-6} M$ , оранжева линия).

Тъй като емитерното триплетно ниво на E1 е относително ниско (много близо до границата  $\frac{1}{2} E_{E1}^{S_1^*}$ ) то процесът на *homo* - TTA – UC ще бъде с посредствена ефективност

(синята линия на Фигура 4.29,  $E_{E1}^{S_1^*} \leq 2 \times E_{E1}^{T_1^*}$ ). По подобен начин, наблюдавана е относително слабо ефективна *homo* - TTA – UC за емитера E2 (зелената линия, Фигура 4.29). Във физическата смес на двата емитера интегралната UC – флуоресценция е относително по-висока (Фигура 4.29, червената линия), защото в мулти-компонентна система равенството (4.6) се изпълнява по-лесно ( $E_{E2}^{S_1^*} < E_{E1}^{T_1^*} + E_{E2}^{T_1^*}$ ). В случая на ковалентно свързани емитери E1 / E2 – т.е. асиметрична емитерна диада, UC-процеса демонстрира (следвайки равенство (4.8)) изключително висока ефективност (Фигура 4.29, черната линия).

Експерименталните данни са сумирани в Таблица 4.2, където  $\tau_{\text{phos}}$  е времето на живот на остатъчната фосфоресценция на сенсibiliзатора и  $\tau_{\text{UC}}$  е времето на живот на закъснялата флуоресценция за различните UC – системи:

**Table 4.2:** Фотофизични параметри на изследваните UC – системи. За чист разтвор на PdTBP в тулуол при концентрация от  $2 \times 10^{-6}$ М,  $\tau_{\text{phos}} = 384 \mu\text{s}$ .

	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>mixture of E1+E2</b>	<b>ED</b>
<b>b</b>	1.12±0.01	1.17±0.01	1.14±0.01	1.11±0.01
$\tau_{\text{phos}}$ [ $\mu\text{s}$ ]	45	266	56	36
$\tau_{\text{UC}}$ [ $\mu\text{s}$ ]	328	368	363	251
$\eta_{\text{TTA-UC}}$	0.066	0.060	0.076	0.113

Трабва да се отбележи експлицитно, че представените резултати са за UC-системи с **идентични моларни концентрации на хромофорите** – т.е. моларната концентрация на диадната молекула е 2 пъти по-ниска, отколкото моларната концентрация на всеки един от единичните емитери.

В синергетично–функциониращата TTA-UC система беше измерен изключително висок UC-квантов добив (в класически смисъл, следвайки дефиницията на IUPAC) - 0.11, запазвайки всички други преимущества на анихилационната *ip*-конверсия.



## ГЛАВА 5

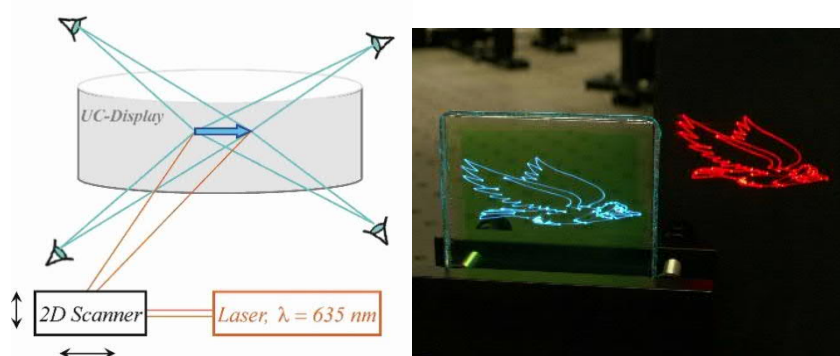
### Органични, гъвкави и прозрачни многоцветни дисплеи, базирани на ТТА-УС

**Мотивация:** В тази глава ще бъде представен реализираният за първи път органичен, гъвкав и прозрачен многоцветен дисплей, базиран на аниhilационна ир-конверсия. Този резултат е защитет с признат световен патент [P29]. Аниhilационният дисплей функционира с ултра-нисък интензитет на възбуждане от порядъка на  $10\text{mW}\times\text{cm}^{-2}$  червена / IR-A светлина, кохерентна или некохерентна. Времето за отклик на дисплея е от порядъка на  $n\times 1\ \mu\text{s}$  до  $n\times 100\ \mu\text{s}$ , позволявайки kHz-честота на обновяване. Оптичестката плътност на дисплеите може да се променя, така че да се постигне оптимално пропускане на светлината на напомпване. Разсейването е минимално, така че не е необходимо антирефлексивно покритие. За получаване на цветен образ е необходим само един напомващ източник. Няма ограничения на физическите размери на аниhilационния дисплей.

#### 5.1. Замяна на волатилният органичен разтворител

На страници 149-152 от дисертацията е описана подробно технологията за замяна на волатилните органични разтворители с не-волатилни, с цел да се удължи съществено времето на живот на аниhilационния дисплей (AD).

#### 5.2. Сравнение с други ир-конверсионни дисплеи

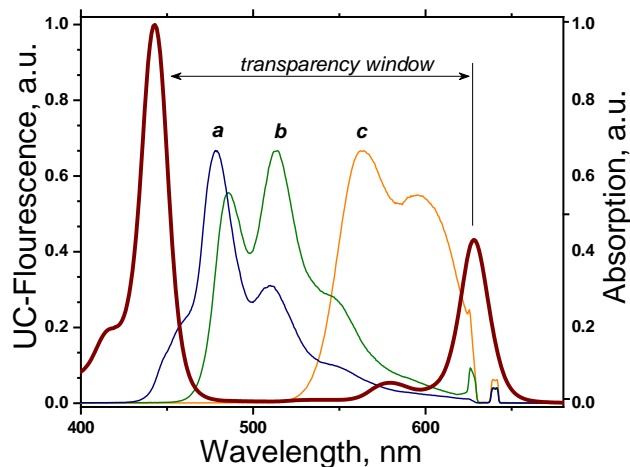


**Фигура 5.4:** (ляво) – Схематично, принцип на функциониране на UC – дисплей; (дясно) – Експериментална реализация на ТТА-УС дисплей. Пропуснатият лазерен сноп се вижда на черният дифузивен екран, разположен зад ТТА-УС дисплея. **Условия:** Дължина на вълната на възбуждане  $\lambda = 635\ \text{nm}$ ;  $sw$  – диоден лазер,  $10\text{mW}$ ; Не са използвани блокиращи филтри за CCD-образа; Дневно осветление.

На Фигура 5.4. е демонстриран общият принцип на действие на UC – дисплеите.

### 5.3. Материали и методи за създаването на ТТА-UC дисплеи

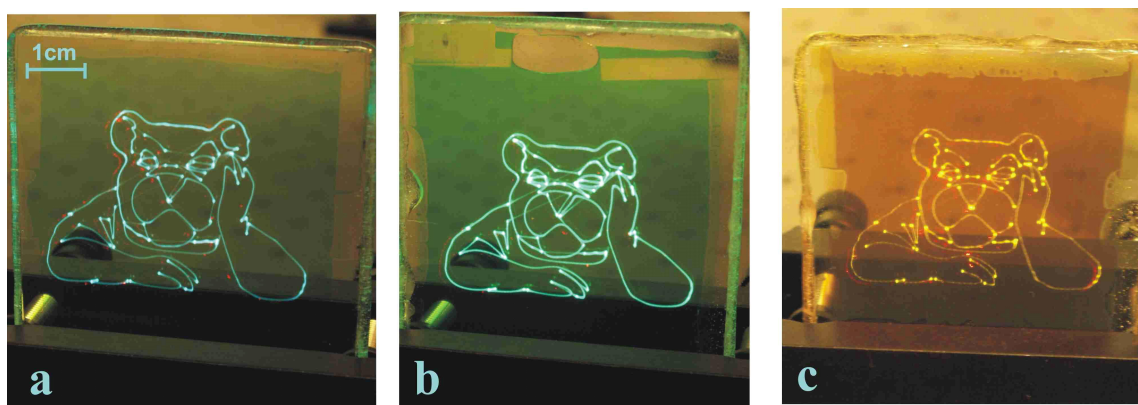
На страници 153-156 от дисертацията са представени структурите, оптичните свойства на UC-двойките, на базата на които са изградени многоцветните ТТА-UC дисплеи.



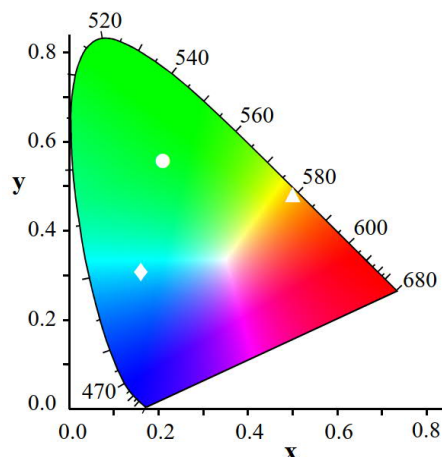
**Фигура 5.7:** UC – прозорец на прозрачност. Нормиран абсорбционен спектър на сенсibiliзатора – PdTBP (червената линия) заедно с нормираните флуоресцентни спектри на сенсibiliзатор/емитер двойки, както следва, PdTBP / Perylene (синя линия **a**), PdTBP / BPEA (зелена линия **b**) и PdTBP / Rubrene (оранжева линия **c**). *Условия:* Дължина на възбуждане  $\lambda = 635 \text{ nm}$ ; Безкислородна среда; Матрица – PS400; За по-добра видимост, флуоресцентните спектри са нормирани към 0.6.

На Фигура 5.7 е демонстриран прозорецът на прозрачност на сенсibiliзатора PdTBP, работещ ефективно с PdTBP / Perylene (син цвят на дисплея), PdTBP / BPEA (зелен цвят на дисплея) и PdTBP / Rubrene (жълт цвят на дисплея). От Фигура 5.7 се вижда че повече от 90% от емитираната UC-емисия не се препоглъща от сенсibiliзатора.

На Фигура 5.8 са демонстрирани 2D-UC дисплеи, реализирани с един и същ източник на възбуждане - 10mW cw-диоден лазер,  $\lambda=635\text{nm}$ , single мод.



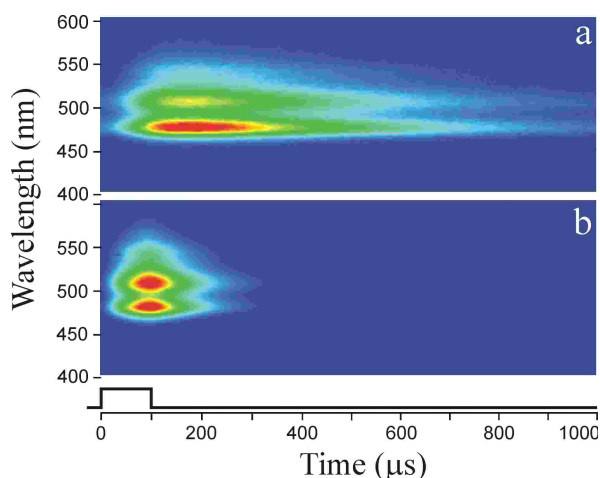
**Фигура 5.8:** CCD-фотография на функциониращи UC органични 2D-дисплеи. *Условия:* Размери – 60x60 mm; Субстрат - поликарбонат; Фронтално възбуждане; ТТА-UC системи, както следва: **a** – PdTBP/Perylene/PS400; **b** – PdTBP/BPEA/PS400; **c** – PdTBP/Rubrene/ PS400; Усреднената интензивност в петното на възбуждане е по-малко от  $25 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ , Дължина на вълната -  $\lambda=635\text{nm}$ ; Честота на галво-скенера – 8 kHz. Не са използвани блокиращи филтри за CCD-образа; Дневно осветление.



**Фигура 5.10:** Цветни координати на TTA-UC дисплеите показани на Фигура 5.8, в съответствие на CIE 1931 диаграма на цветното пространство (2-градуса стандартен наблюдател), както следва – за PdTBP/Perylene –  $x = 0.156$ ,  $y = 0.305$  (диамант); за PdTBP/BPEA –  $x = 0.204$ ,  $y = 0.559$  (кръг); за PdTBP/Rubrene –  $x = 0.500$ ,  $y = 0.493$  (триъгълник).

### 5.5. Време на отклик на TTA-UC дисплеите

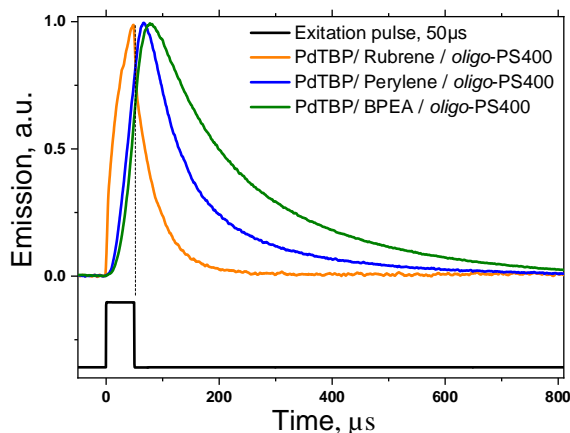
Като пример за широкият диапазон на пренастроиване на времето за отклик, на Фигура 5.13 са представени динамичните характеристики на една и съща UC-двойка (PdTBP/BPEA/PS400) за две моларни концентрации, означени на фигурата. Измерването е извършено със Streak Camera (Hamamatsu C5680, single shot, slow mode).



**Фигура 5.13:** Време на нарастване и време на затихване на UC – флуоресценцията, след импулс с продължителност от  $100\mu\text{s}$ . Интензитетът на възбуждане е  $1\text{W}\times\text{cm}^{-2}$ ,  $\lambda = 635\text{ nm}$  (single mode диоден лазер), стайна температура. UC-двойка - PdTBP/BPEA in *oligo*-PS400, с моларни концентрации  $1\times 10^{-4}\text{ M}$ / $1\times 10^{-3}\text{ M}$  (a) и  $1\times 10^{-3}\text{ M}$ / $2.5\times 10^{-2}\text{ M}$  (b).

Въпреки че всички други експериментални параметри (интензитет на възбуждане, вискозност на матрицата, температура на образца, остатъчна концентрация на кислорода) са идентични, се наблюдава съществено изменение както на времето на нарастване на UC-сигнала (намалява от  $130\mu\text{s}$  до  $80\mu\text{s}$ ) така и на времето за затихване (намалява от  $400\mu\text{s}$  до  $80\mu\text{s}$ ) при увеличаване на концентрацията на UC-багрилата.

Следователно, pulse-to-pulse честота на повторение може да бъде увеличена от 1.6 kHz до 6 kHz.

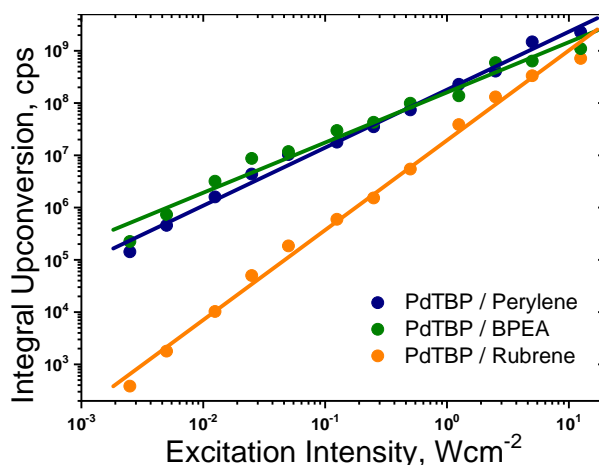


**Фигура 5.14:** Време на нарастване и време на затихване на ТТА-UC за дисплеите, показани на Фигура 5.8 след възбуждане с импулс с продължителност от 50μs.

На Фигура 5.14 е представена зависимостта на времето за отклик на UC – сигнала за различните двойки сенсibiliзатор / емитер, представени на Фигура 5.8.

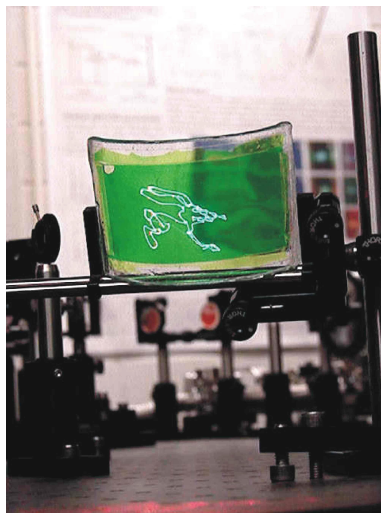
## 5.6. Интензитетен отклик на ТТА-UC дисплеите

Така нареченият „grey scale response“ – т.е. яркостен отклик на ТТА-UC дисплей (такива като демонстрираните на Фигура 5.8) се осъществява с *приблизително линейна* модулация на интензитетът на възбуждане. На Фигура 5.17 е представена зависимостта на UC – флуоресценцията като функция на интензитета на възбуждане.



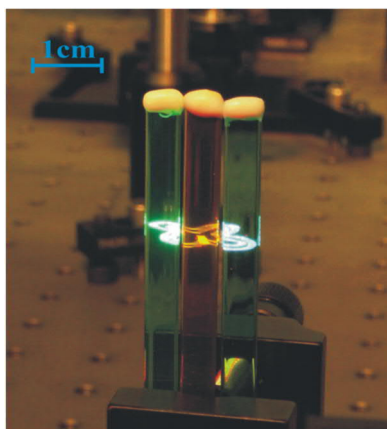
**Фигура 5.17:** Зависимост на ТТА-UC като функция на интензитета на възбуждане за различни UC – двойки, както следва: PdTBP/Perylene/PS400 (сини кръгове), PdTBP/BPEA/PS400 (зелени кръгове) и PdTBP/Rubrene /PS400 (оранжеви кръгове). Правите са степенни функции. **Условия:** Площ на петното на възбуждане – 0.2 mm<sup>2</sup>; Дължина на вълната  $\lambda = 635\text{nm}$ ; Стайна температура; Образците са приготвени в безкислородна среда.

Интензитетната зависимост на UC-дисплеите се апроксимира добре със степенна функция от вида:  $P_{UpConv} = a * P_{exc}^b$  където  $b=1\pm 0.05$  е за PdTBP/perylene,  $b=0.97\pm 0.05$  за PdTBP/BPEA и  $b = 1.37\pm 0.05$  за PdTBP/rubrene.



**Фигура 5.18:** Функциониращ гъвкав TTA-UC органичен 2D-дисплей. **Условия:** Размери – 100x60 mm; Екструдирани PS-субстрат (1.2mm дебел, Goodfellow GmbH); Фронтално възбуждане; TTA-UC-слой – 250µm дебелина; UC-двойка: PdTBP/BPEA/oligo-PS; Интензитет на възбуждане < 20 mW×cm<sup>-2</sup>; Дължина на вълната λ=635nm; Честота на галво-скенера – 12 kHz; TTA-UC дисплеят е приготвен и запечатан в азотен glove-box, с по-малко от 2 ppm кислород; Не са използвани блокиращи филтри за CCD-образа; Дневно осветление. **Забележка:** На стената на лабораторията се вижда постер, базиран на нашата публикация [R17]. Моля, запознайте се с филмовия материал, приложен към дисертацията.

Следващото преимущество на органичните UC-дисплеи е тяхната относителна прозрачност (Фигура 5.18). Разсейването на напompващото излъчване е пренебрежимо, ясен образ може да се наблюдава и без антиотражателно покритие. Както се вижда UC-дисплеите са гъвкави, като не съществуват особени изисквания за лепилата използвани при приготвянето им.

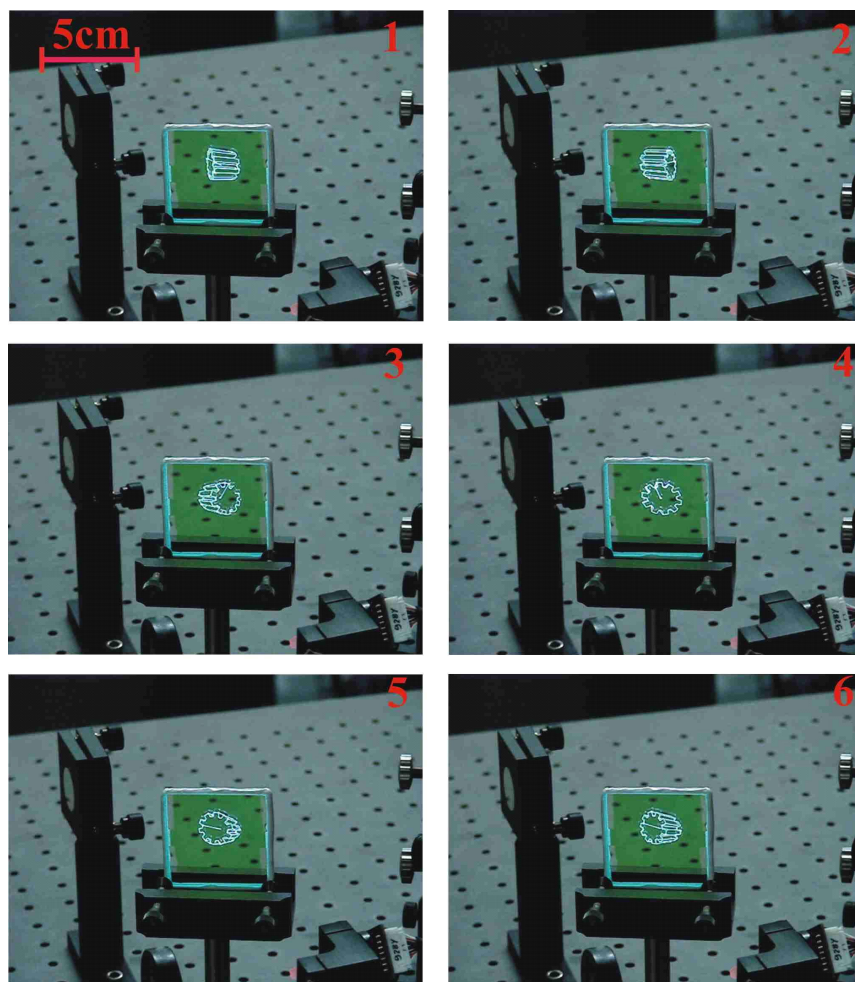


**Фигура 5.19:** CCD-образ на трицветен 2D-дисплей, възбуден едновременно с единичен лазер. **Условия:** Интензитет на възбуждане – 50mW×cm<sup>-2</sup>; Фронтално възбуждане; Честота на галво-скенера – 12 kHz; TTA-UC-слой – 400µm дебелина; Дължина на вълната λ = 635nm. UC – двойки, както следва: PdTBP/BPEA/PS400 (ляво), PdTBP/Rubrene /PS400 (сreda) and PdTBP/Perylene/PS400 (дясно); TTA-UC

дисплеят е приготвен и запечатан в азотен glove-box, с по-малко от 2 ppm кислород; Не са използвани блокиращи филтри за CCD-образа; Дневно осветление.

На Фигура 5.19 е демонстрирано едновременното излъчване на трицветен образ, което доказва нагледно, сранително еднаквите квантови добиви за трите наблюдавани цвята.

На Фигура 5.20 са показани 6 кадъра, изолирани от филмовият материал, приложен към настоящата дисертация.



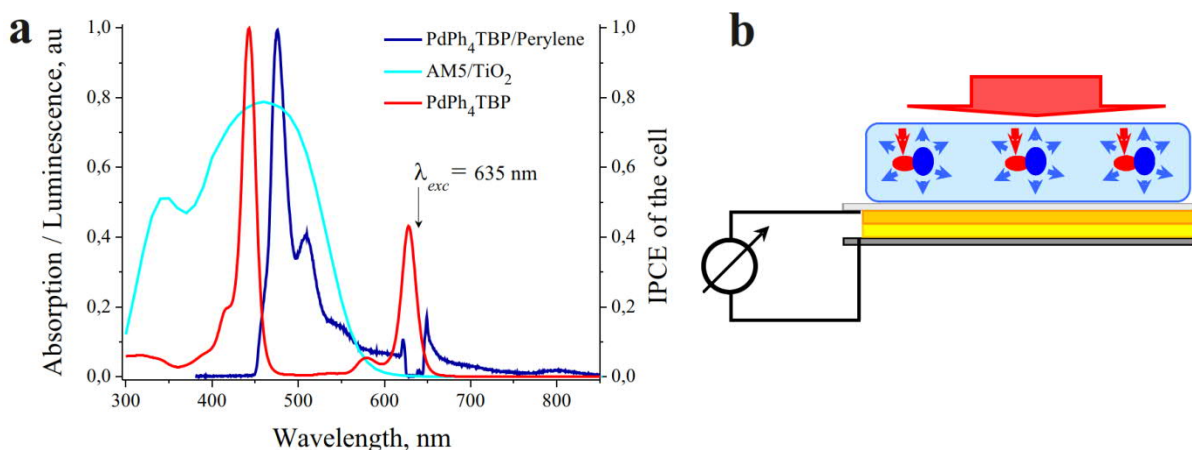
**Фигура 5.20:** Функциониращ UC органичен 2D-дисплей (1-6). **Условия:** Размери – 50×50 mm; Екструдирани PS-субстрат (*Goodfellow GmbH*, 1.2mm дебелина); UC-слой – 250µm дебелина, UC-двойка – PdTBP/Perylene/PS400. Интензитет на възбуждане <math>< 20\text{mW}\times\text{cm}^{-2}</math>; Дължина на вълната  $\lambda=635\text{nm}$ ; Честота на галво-скенера – 12 kHz; Емисионна дължина на вълната  $\lambda = 475\text{ nm}$ , с  $\Delta\lambda \sim 22\text{ nm}$ , FWHM; TTA-UC дисплей е приготвен и запечатан в азотен glove-box, с по-малко от 2 ppm кислород; Не са използвани блокиращи филтри за CCD-образа; Дневно осветление.

## ГЛАВА 6

### Ур-конверсия, приложена за DSSC – слънчеви клетки

**Мотивация:** Прилагайки процеса на ТТА-УС увеличихме спектралната яркост на Слънцето в спектралния регион, който въвпада оптимално със спектъра на максимално утилизирание на падащият светлинен поток (IPCE, *photon-to-current efficiency*) за органичните, сенсibiliзирани с багрила слънчеви клетки (DSSC).

На Фигура 6.2а (светло синята линия) е представен IPCE-спектъра на използваната DSSC - слънчева клетка. Вижда се добре, че УС-емисията (тъмно синята линия) съвпада оптимално с IPCE-спектъра. Същевременно, поглъщането на Q-региона на сенсibiliзатора (червена линия) лежи изцяло извън IPCE-спектъра на слънчевата клетка.



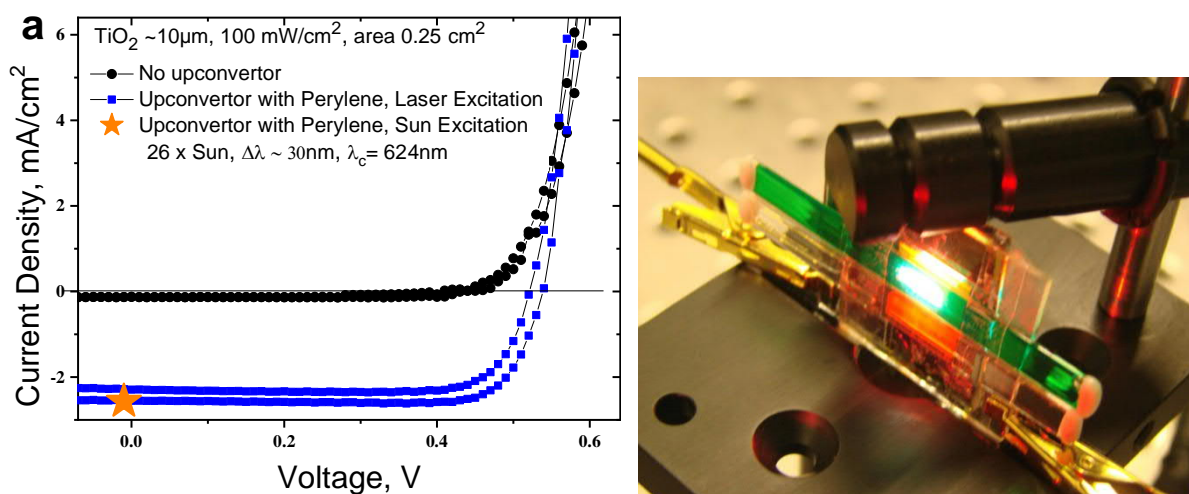
**Фигура 6.2:** (а) – Абсорбционен спектър на сенсibiliзатора (червена линия), луминесценция на системата PdTBP/Perylene възбудена в *ур*-конверсионен режим (тъмно синята линия) и IPCE-спектър на слънчевата клетка (светло синята линия); (б) – Схематично представяне на експерименталната комбинация DSSC+ УС. Източниците на червена светлина са или лазерен диод с дължина на вълната  $\lambda = 635 \text{ nm}$  и интензивност от  $100 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$  или част от терестриалния слънчев спектър с ширина приблизително  $\Delta\lambda \sim 30 \text{ nm}$ , при централна дължина на вълната  $\lambda = 624 \text{ nm}$ .

Използваната слънчева клетка бе характеризирана със слънчев симулатор (*LOT Oriel*) при интегрален интензитет от  $100 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ . При тези условия DSSC-клетката показва плътност на тока  $J_{sc} = 14 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ , с ефективна мощност на преобразуване от 6.4 %. Кривата на IPCE показва, че фотони с дължина на вълната по-големи от  $\lambda = 610 \text{ nm}$ , практически не се използват.

Експерименталната установка е показана на Фигура 6.2b, площта на възбуждане на комбинацията DSSC + УС е  $0.125 \text{ cm}^2$ , като интензитета на възбуждане отново е 100

$\text{mW} \times \text{cm}^{-2}$ . Ширината на абсорбционния спектър на UC – конвертора е приблизително  $\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$ , така че при концентриране на терестриалното слънчево излъчване от порядъка на 26 пъти (Mainz, Germany, 2006, August, 2pm) се получава интензитет на възбуждане от  $100 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ .

Волт-амперната характеристика на DSSC-клетка, работеща с *up*-конвертиран фотонен поток е показана на Фигура 6.3 (сините квадрати). Измерванията без *up*-конвертор са проведени в идентични експериментални условия, като DSSC-клетка е осветена през кювета, съдържаща само прозрачния матричен материал (Фигура 6.3b).



**Фигура 6.3:** (a) – Волт-амперна характеристика DSSC възбудена с червена светлина – със и без *up*-конвертор. (b) – Фотография на функционираща комбинация от DSSC + UC. Моля, запознайте се с филмвия материал, приложен към дисертацията.

Без *up*-конвертор слънчевата клетка, възбудена с  $100 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$  червена светлина ( $\lambda = 635 \text{ nm}$ ) демонстрира много ниска плътност на тока (по-малък от  $0.1 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ ), показан на Фигура 6.3a, (черната волт-амперна характеристика). При осветяване на DSSC-клетката през *up*-конвертора (Фигура 6.3b) се наблюдава драстично увеличаване на плътността на тока до  $1.2 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  (Фигура 6.3a, синята волт-амперна характеристика). Това е повече от 12-кратно увеличение на ефективността на DSSC-слънчева клетка, за светлина попадаща извън конкретния IPCE- спектър.



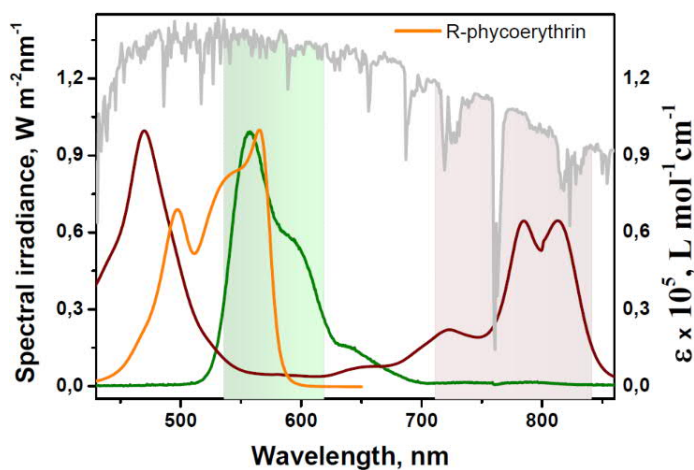
## ГЛАВА 7

### Разширяване на IR-границата за кислородна фотосинтеза чрез анихилационна *up*-конверсия

**Мотивация:** В тази глава е показано култивирането на фотосинтезиращи бактерии чрез *up*-конвертирана IR-A.

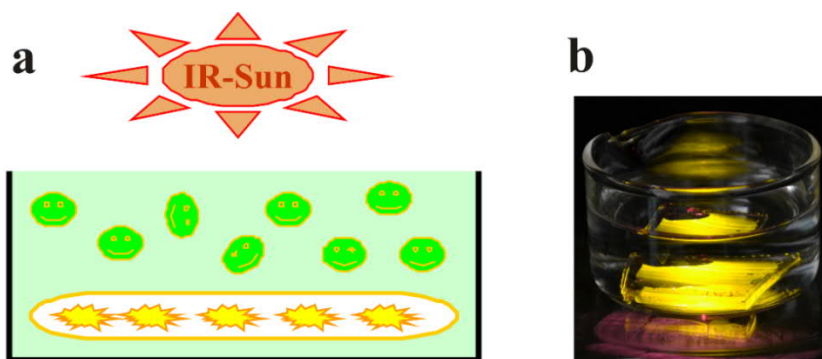
Фотосинтетически активното излъчване (PAR, photosynthetically active radiation) дефинира спектралната област от слънчевият спектър (от около  $\lambda = 400$  до  $\lambda = 710$  nm), който е използваем за синтезиране на въглеводороди. Инфрачервената граница за кислородна фотосинтеза е дефинирана от централната дължина на поглъщане ( $\lambda = 706$  nm) на Chlorophyll F, използван от строматолитите (съобщества на цианобактерии).

Разширяването на PAR – границата до IR-A спектралната област има фундаментално значение, и до пролетта на 2012 г. не беше предложено съответно технологично решение. На Фигура 7.2 са съпоставени спектрите на поглъщане (кафявата линия) на TTA-UC система, базирана на семейство-PdTAP / rubrene, *up*-конвертираната емисия (зелената линия) и спектъра на поглъщане на R-phycoerythrin (оранжевата линия: това е съпътстващото багрило, съдържащо се в редица представители на семейство *Algae*, и ускоряващо процеса на кислородна фотосинтеза).



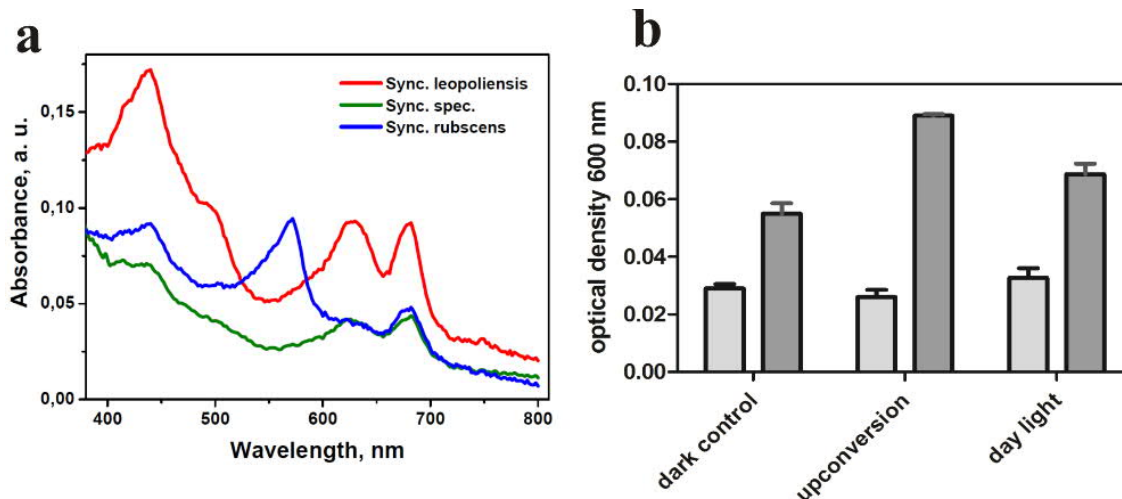
**Фигура 7.2:** *Up*-конверсия на IR-A спектралната област към видима светлина. Сивата линия – слънчев спектър (AM 1.5), кафява – абсорбция на семейство-TAP сенсibiliзатори, зелена линия – UC емисия, оранжева линия – абсорбция на R-phycoerythrin.

Както се вижда от Фигура 7.2 налице е почти перфектно припокриване на спектрите на UC-флуоресценция на  $\lambda = 560$  nm (rubrene) и абсорбционният спектър на фотосинтезиращите бактерии (R-phycoerythrin).



**Фигура 7.3:** (a) – Схематично, експериментална геометрия. (b) – Фотография на работещ UC – образец във водна среда, възбуждане -  $\lambda = 808 \text{ nm}$ ; UC – двойка (PdTAP ( $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) / rubrene ( $6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) / phenylheptadecane); Образци – приготвени в азотен glove-box.

За демонстриране на UC-предизвикана фотосинтеза, култура от *Synechocystis spec.* беше осветена през UC-образец (Фигура 7.3b), възбуден със светлина с  $\lambda = 808 \text{ nm}$  ( $1 \text{ W} \times \text{cm}^{-2}$  интензивност) за 8 часови периоди в продължение на 5 дни. Същевременно, две контролни култури бяха инкубирани: едната беше държана на тъмно и една беше изложена на дневно осветление, за аналогични периоди на активност. На Фигура 7.4b са съпоставени бактериалните популации (измерени чрез контрол на абсорбцията на образците), развили се при различните методи на илюминация – забелязва се че при UC-осветление бактериалната култура нараства дори по-силно, отколкото при дневно осветление).



**Фигура 7.4:** (a) – Абсорбционни спектри на различни цианобактерии в хранителна среда. (b) – Нарастване на бактериалния ансамбъл от *Synechocystis spec.* при различни условия на илюминация, оценени по метода на абсорбционната спектроскопия: светло сиво – ден 0; тъмно сиво – ден 5.

Този експеримент беше повторен за още два типа цианобактерии (Фигура 7.4a). С този експеримент беше доказано принципно [G4], че е възможно култивирането на фотосинтезиращи бактерии, при възбуждане с инфрачервена светлина.

## ГЛАВА 8

### Дифузионно контролиран енергиен транспорт в плътно заселени органични триплетни ансамбли

*Мотивация:* Процесът на ТТА-UC се базира на създадени по оптически път триплетни ансамбли, следователно, трансферът на енергия трябва да бъде от Dexter-тип – т.е. чрез директен обмен на електрони (Фигура 8.1) между участващите органични молекули [35, 36]. Експлицитно трябва да се отбележи, че и двата процеса – ТТТ и ТТА – са принудени да използват Dexter-тип механизма. Следвайки класическото представяне, Dexter-тип обмен се извършва **само на малки дистанции** [181], типично  $10 \text{ \AA}$ , като се дава от израза:  $k_{\text{DET}} \sim J \exp(-2r/L)$ , където  $J$  е интеграла на спектрално припокриване, определен от  $J = \int f_D(\lambda) \epsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda$ , като  $r$  е разстоянието между донор – акцептор, а  $L$  е сумата от Van der Waals радиусите на донора и акцептора.

Класическата **p**-тип закъсняла флуоресценция, при която оптически активните багрилни молекули са ко-кристализирали в матрица на органичен кристал се описва добре от класическият модел [35, 36]. И във момента, процесът на ТТА-UC в мека материя (до лятото на 2018 г.) продължава се разглежда в класическата схема [от 182 до 187], приета в директна форма от класическите монографии [35, 36].

Трябва да се отбележи, че съществуват множество материални характеристики и експериментални резултати, демонстриращи, че параметрите на ТТА-процесът в мека материя се **отличава драстично** от ТТА-процеса в органични кристали:

(1) – Енергията на възбудените триплетни състояния на „твърдотелният разтворител“ (молекулите на органичния кристал) са сравними с енергията на възбудените триплетни състояния на взаимодействащите молекули, което подкрепя механизма на класическо тунелиране:

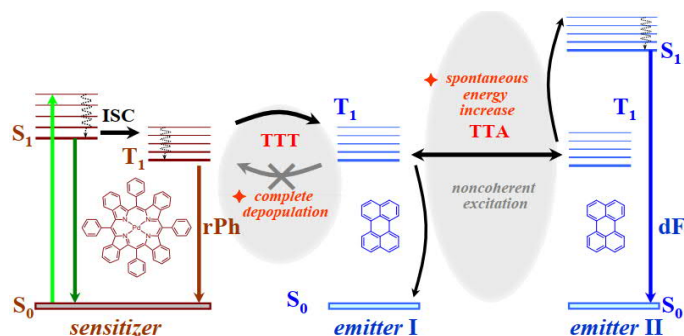
$$\Delta(E_{\text{crystal}}^{\text{triplet}} - E_{\text{donor}}^{\text{triplet}}) \leq 0.2\text{eV} \quad (8.1)$$

**Противоположно**, в матрица на мека материя (или хидрофобен разтворител), тази енергитична разлика е повече от 10 пъти по-висока [188]; т.е. класическият механизъм на тунелиране не може да се приложи ефективно:

$$\Delta(E_{\text{solvent}}^{\text{triplet}} - E_{\text{sensitizer}}^{\text{triplet}}) \gg 2\text{eV} \quad (8.2)$$

(2) – Класическите (разтворени в кристална матрица) ТТА-системи не са чувствителни към малки изменения на температурата ( $\Delta T \sim 10\text{K}$ ) – т.е. системите са “замръзнали”,

което обеснява също и изчезващата ( $QY \sim 10^{-4}$ ) квантова ефективност на класическият ТТА-процес [35, 36]. **Противоположно**, в матрица на мека материя ТТА-системи са чувствителни към локални, екстремално малки изменения на температурата ( $\Delta T \sim 0.1$  К) или изменения на вискозността на разтворителя. Съответно, квантовият добив е повече от 1000 пъти по-висок, т.е.  $QY \sim 10^{-1}$  [от 182 до 187].



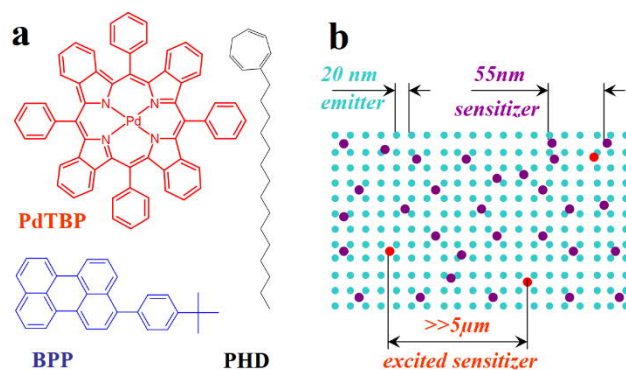
**Фигура 8.2:** Опростена енергетична схема на процеса на ТТА-УС в безкислородна среда на мека материя. **Инсети:** структури на двойката сенсibiliзатор / емитер : meso-tetraphenyl-tetrabenzoporphyrin palladium (II) (PdTBP) и – perylene, съответно.

(3) – Друго интригуващо явление, наблюдавано в ТТА-УС системи в матрици от мека материя, не е намерило досега (лялото на 2020) пълноценно обяснение. При **енергетично оптимизирана ТТА-УС система**, триплетното ниво на сенсibiliзатора е **напълно обезселено** (наблюдава се експериментално чрез пълното подтискане на остатъчната фосфоресценция, кафявата стрелка на Фигура 8.2). Обратният процес – т.е. заселване на триплетното ниво на сенсibiliзатора чрез триплетното ниво на емитера не е наблюдавано експериментално (Фигура 8.2, ТТТ-процеса). Трябва да се отбележи, че двете триплетни нива имат приблизително еднаква енергия, моларна концентрация. Времето на живот на не-пертурбираното сенсibiliзаторно ниво е приблизително 1000 пъти по-малко от това на емитерната молекула. *Изглежда, че смесените молекулни системи (сенсibiliзатор/емитер) тендират да удължават съществуването на възбудено триплетно състояние, и по този начин да се противопоставят на процеса на дисипация на енергия.*

## 8.1. Фундаментални експериментални ограничения наложени на ТТА-УС от дифузията

Всички съществуващи модели на ТТА-UC [от 182 до 187] декларират, че аниhilационният процес е дифузионно ограничен, приемайки индиректно че **физическата дифузия на молекули във възбудено състояние** е основният физически механизъм, т.е. за да се наблюдава ТТА-UC процес, сенсibiliзаторните и емитерни молекули, трябва да дифундират с цел да бъдат в непосредствена близост – така че се осъществява Dexter-тип енергиен трансфер.

Моят **експериментален опит** в областта на ТТА-UC в матрица на мека материя **ми позволява да се съмнявам** в тази физическа картина.



**Фигура 8.3:** (а) – Структури на типична ТТА-UC двойка: сенсibiliзатор - meso-tetraphenyl-tetrabenzoporphyrin palladium (II) (PdTPP); емитер - 3-(4-*Tert*-butylphenyl)perylene (BPP) и разтворител 1-Phenylhexadecane (PHD). (б) – Схематично, средно разстояние между 2-сенсibiliзаторни и 2-емитерни молекули, за типични ТТА-UC моларни концентрации:  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  за сенсibiliзатор,  $2 \times 10^{-4} \text{M}$  за емитер.

(4) – Метализираните макроцикли се използват ефективно като оптически ограничители (optical limiters, [93, 189]). Беше демонстрирано експериментално [93, 189], че фотонният поток, водещ до насищане на поглъщането за порфирини е от порядъка на  $10 \times \text{mJ} \times \text{cm}^{-2}$  (при продължителност на напoмващия импулс  $t = 500 \times 10^{-12} \text{s}$ , 1Hz), което съответства на интензитет на насищане от  $I_{\text{sat}} = 20 \times \text{MW} \times \text{cm}^{-2}$ . Следователно, при такава интензивност приблизително всички сенсibiliзаторни молекули ще бъдат във възбудено състояние. На Фигура 8.3b са представени средните дистанции между сенсibiliзаторните и емитерните молекули при характерни моларни концентрации; предположено е **хомогенно разпределение** (т.е. активните молекули са **добре разтворени**, и не се наблюдава агрегация). Това предположение е в съзвучие с експерименталните резултати, доказващи, че агрегацията е контра-продуктивна за QY в случая на ТТА-UC процес [N37].

Опростявайки динамиката на ТТА-UC процеса и прилагайки типичен интензитет на възбуждане за ТТА-UC,  $I_{\text{exc}}^{\text{TTA-UC}} \sim 20 \times \text{mW} \times \text{cm}^{-2}$ , може да се оцени средното разстояние между 2 възбудени молекули на сенсibiliзатора:

$$\Delta L \sim \left( I_{\text{sat}} / I_{\text{exc}}^{\text{TTA-UC}} \right)^{1/3} \times 55 \times 10^{-9} \text{ m} \gg 5 \times 10^{-6} \text{ m} ! \quad (8.3)$$

(5) – Дифузионният коефициент  $D$  в среда с динамичен вискозитет  $\eta$  се определя чрез Stokes-Einstein равенството:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}, \text{ където} \quad (8.4)$$

$k_B$  е константата на Boltzmann,  $T$  е температурата и  $R_h$  е хидродинамичният радиус на молекулата, оценен например с Флуоресцентна Корелационна Спектроскопия (FCS) [190]. Квадратът на средното отместване на разтворената молекула  $\text{MSD} = \langle \Delta r(t)^2 \rangle$  зависи от коефициента на дифузия  $D$  и времето на наблюдение (приели сме, че това е времето на затихване на наблюдавания процес):

$$\text{MSD} = \langle \Delta r(t)^2 \rangle = 6Dt \quad (8.5)$$

Важно е да се отбележи, че MSD е преместването на молекулата, извършен в режим на **random-walk** – т.е. вероятността, да се намери молекулата в сфера с радиус MSD е приблизително 1. За TTA-UC двойката (покана на Фигура 8.3), поместена в дадения разтворител, вискозността е  $\eta_{\text{PHD}} = 8.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ; хидродинамичният радиус на емитера (за сензибилизатора не може да се определи лесно)  $R_h^{\text{BPP}} = 5.3 \times 10^{-10} \text{ m}$ ; и следователно  $D_{\text{BPP}} = 7.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (стайна температура). Приемаме, че времето за дифузия е равно на времето за затихване на TTA-UC, т.е.  $t_{\text{travel}} = t_{\text{decay}}^{\text{TTA-UC}} = 100 \times 10^{-6} \text{ s}$ , може да се оцени MSD емитерната 3-(4-*tert*-butylphenyl)perylene молекула:

$$\text{MSD}_{\text{BPP}} = 6 \times D_{\text{BPP}} \times t_{\text{decay}}^{\text{TTA-UC}} \leq 0,35 \times 10^{-6} \text{ m} \quad (8.6)$$

(6) – Директното сравнение между стойностите за  $\Delta L$  (eq. 8.3) и  $\text{MSD}_{\text{BPP}}$  (eq.8.6) показва повече от 1 порядък разлика. Това означава, че директното прилагане на физическия механизъм [35, 36] за обмен на триплетна енергия, базиран **само на транспорт на масата** на възбудени състояния **изпитва съществени противоречия**.

(6.1) Още повече, че това не е цялостната физична картина – допълнително, още **по-силни ограничения са наложени**: MSD – предствлява random walk на дифундиращата молекула, но за наблюдаване на ТТТ-процес, и последващо на TTA-процес, взаимодействащите молекули трябва да бъдат **по едно и също време на едно и също място!**

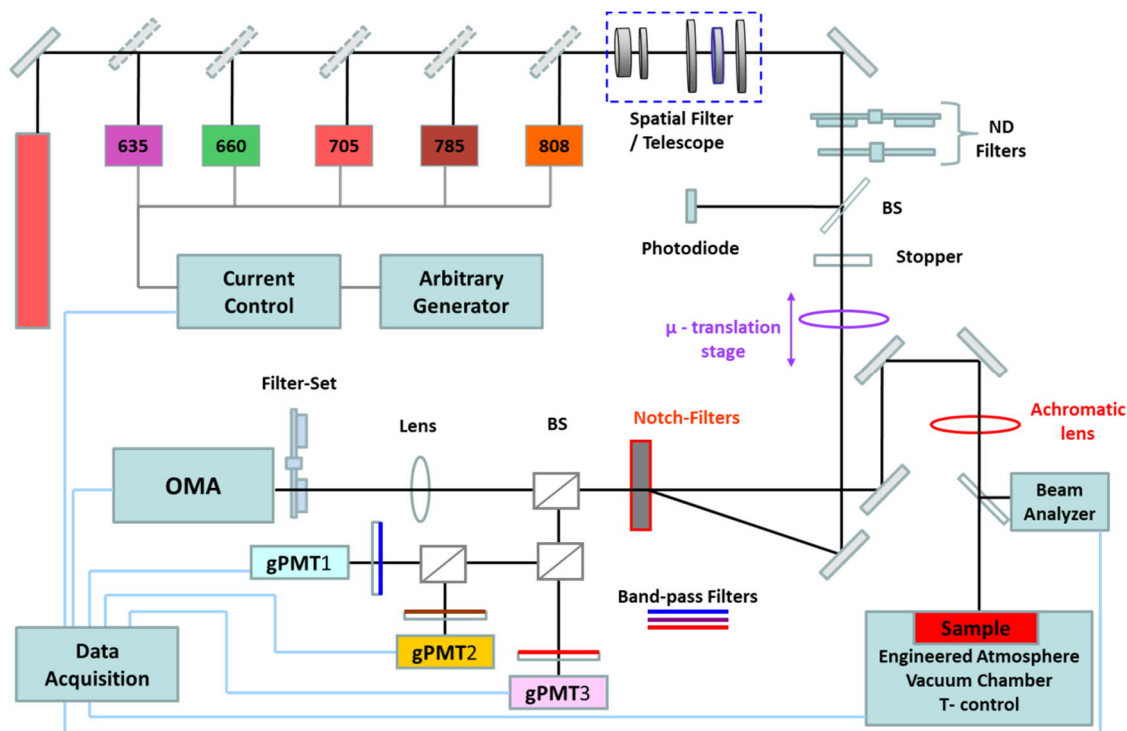
(6.2) Това, че молекулите са вписани в две пресичащи се сфери, **не означава**, че взаимодействащите молекули са в непосредствена близост (close proximity), което е ултимативно условие за Dexter-тип енергиен трансфер.

(6.3) Последно, за времето от  $t = t_{\text{decay}}^{\text{TTA-UC}} = 100 \times 10^{-6} \text{ s}$ , поне 3 последователни процеса трябва да бъдат извършени: *i*) ТТТ – генерация на първо емитерно триплетно състояние; *ii*) Отново чрез ТТТ – генерация на второ емитерно триплетно състояние; *iii*) ТТА – генерация на емитерно синглетно ниво, и емисия на **dF** – фотон.

Всички тези особености на ТТА-UC в матрица на мека материя, дефинират необходимостта да се търси физически механизъм, позволяващ извършването на **Dexter-тип енергиен трансфер на големи интермолекулярни дистанции**. По мое мнение, това може да бъде **молекулната ратационна дифузия (RD)**, тъй като дифузионният коефициент  $D_r$  е поне 3 порядъка по-голям от този за транспорт на маса ( $D$ ):

$$D_r = \frac{k_B T}{8\pi\eta R_h^3}, \text{ като} \quad (8.7)$$

квадрата на средното ъглово завъртане се дава от равенството  $\langle \Delta\Theta^2 \rangle = 2D_r t$ .



**Фигура 8.4:** Експериментална схема за регистрация на динамичните параметри на ТТА-UC в атмосфера с контролирано (произволно) съдържание на кислород. В зависимост от възбуждащия лазер, централната дължина на вълната на notch-филтъра се променя. Могат да се характеризират – *(i)* запечатани течни образци – при налягане от 1 bar; – *(ii)* незапечатани образци – филми, във вакуум с динамчно налягане от  $1 \times 10^{-5}$  torr или в инженерингова атмосфера. Образците са измервани в среда с активен контрол на температурата. С цел да се минимизира ефектът на конвекция, течните образци са измервани в хоризонтално положение.

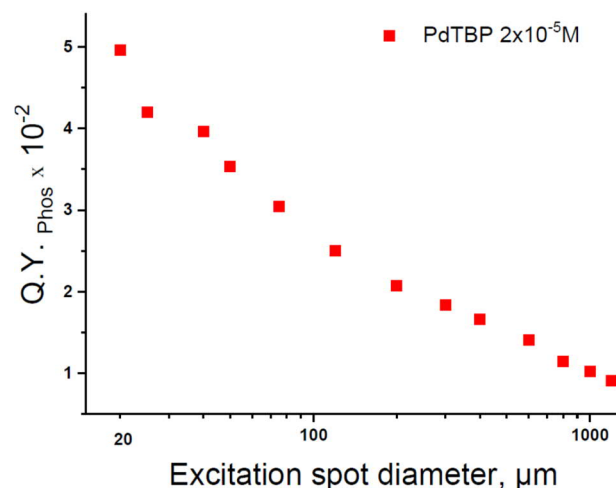
По-долу ще бъдат представени експериментални доказателства, че:

*(i)* Дифузионната дължина на триплетната енергия надхвърля в порядъци дистанцията за транспорт на маса на разтворени органични молекули;

(ii) Процесът на ТТА-УС в матрица от мека материя е чувствителен към изключително малки локални изменения на температурата ( $\Delta T \sim 0.1\text{K}$ ) или вискозността.

На страници 184-193 от дисертацията са описани подробно експерименталната установка за изследване на ТТА-УС в инженерингова атмосфера (Фигура 8.4) и при постоянен контрол на сечението на петното на възбуждане, заедно с оригиналната разработка за създаване на среда с логаритмично изменение на кислородното съдържание, вариращи от пълноценна хипоксия до нормоксия и поддържане на налягането на водните пари.

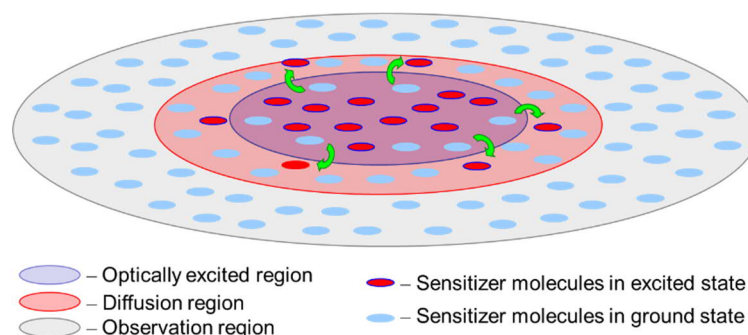
Енергийният трансфер на възбудени триплетни състояния в матрица от мека материя е изключително ефективен: на Фигура 8.11 е представена зависимостта на QY на фосфоресценцията на единичен (single solution) сенсбилизатор, разтворен в матрица на мека материя като функция на диаметъра на петното на възбуждане.



**Фигура 8.11:** Зависимост на QY на фосфоресценцията на PdTBP ( $2 \times 10^{-5}\text{M}$ , чист разтвор!) като функция на петното на възбуждане. Интензитетът за всяко петно е **константен**,  $32\text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ . **Условия:** Стайна температура; Дебелина на образца -  $1000\mu\text{m}$ ; Възбуждащ лазер – HeNe,  $\lambda_{\text{exc}} = 632.8\text{ nm}$ ; Vitrotube® стъклен образец, запечатан в азотен glove-box; Кислород  $< 2\text{ppm}$ ; Разтворител – 98 vol% толуол / 2 vol% скуален;

Беха направени специални усилия, за да се осигури **еднаква концентрация на възбудени триплетни състояния** в петното на напомване: мощността на напомващия лазер беше променяна така, че независимо от диаметъра на лазерното петно, интензитетът на възбуждане да бъде винаги един и същ -  $32\text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ . Образците са приготвени и запечатани в азотен glove box с остатъчна концентрация на кислород по-малка от 2 ppm, като допълнително към разтворителя е добавен 2% скуален (силен консуматор на синглетен кислород), така че влиянието на кислорода върху QY на фосфоресценцията може да се пренебрегне. На Фигура 8.12 е представена геометрията на експеримента.





Фигура 8.12: Геометрия на експеримента.

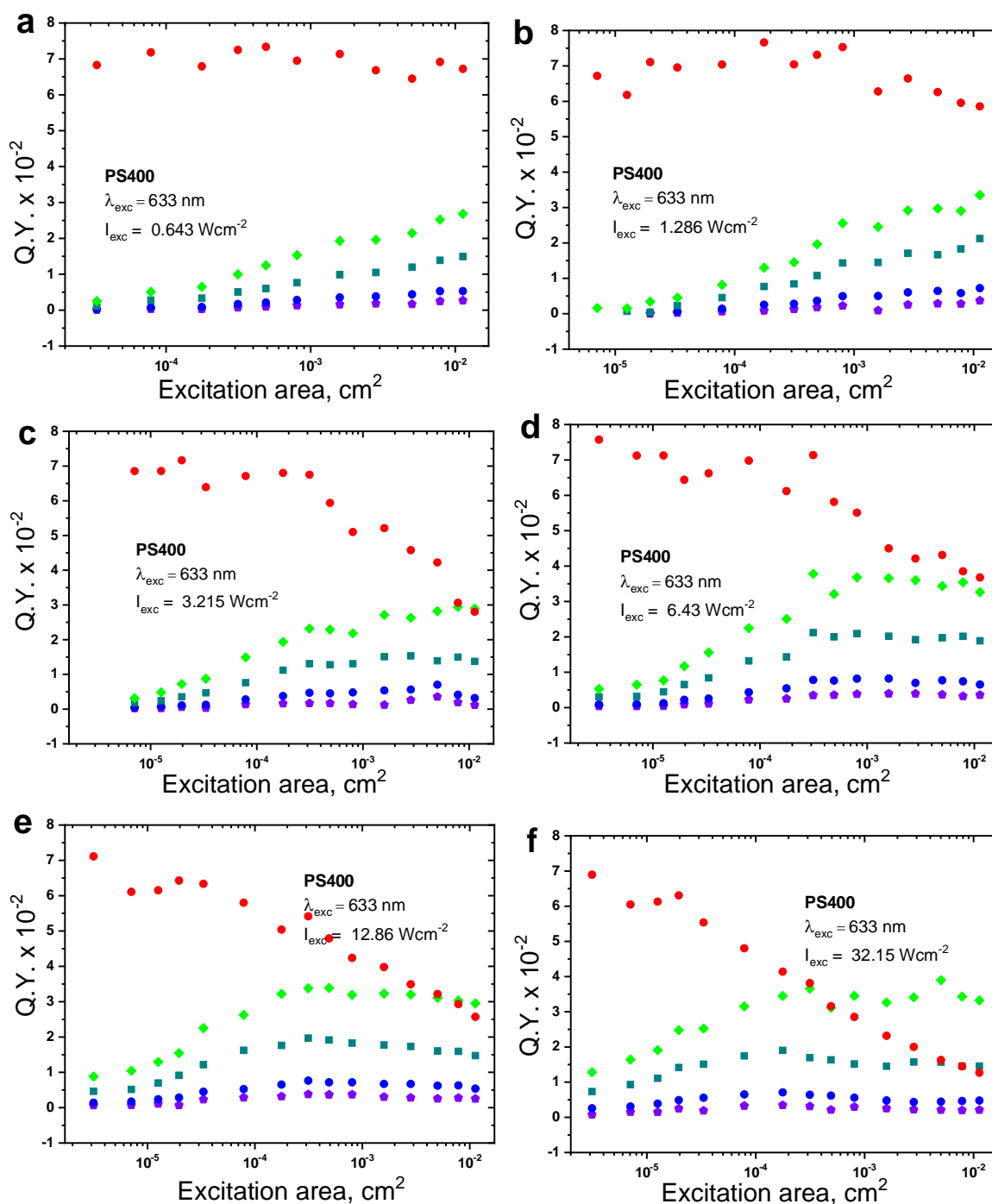
Както се вижда от Фигура 8.11 квантовият добив на фосфоресценцията демонстрира ( $QY_{Ph}$ ) силна зависимост от диаметъра на петното на възбуждане: при малки диаметри,  $QY_{Ph}$  е почти 6 пъти по-висок в сравнение с големите диаметри на петното.

Тъй като процесът на ТТА-УС е дифузионно ограничен процес, е необходимо да се допусне дифузия на възбудени триплетни състояния през виртуалните граници на петното на напомване. Това е изключително важно, особено ако  $QY$  на процеса на ТТА-УС е определян в стационарно състояние т.е., при  $sw$  - напомване.

Дифузията на възбудени триплетни състояния води до добре измеряема зависимост на  $QY_{ТТА-УС}$  като функция на размера на петното на възбуждане. На Фигура 8.12 е представена геометрията на експеримента. Като източници на напомване са използвани лазери, така че диаметърът на петното на напомване може да се контролира прецизно.

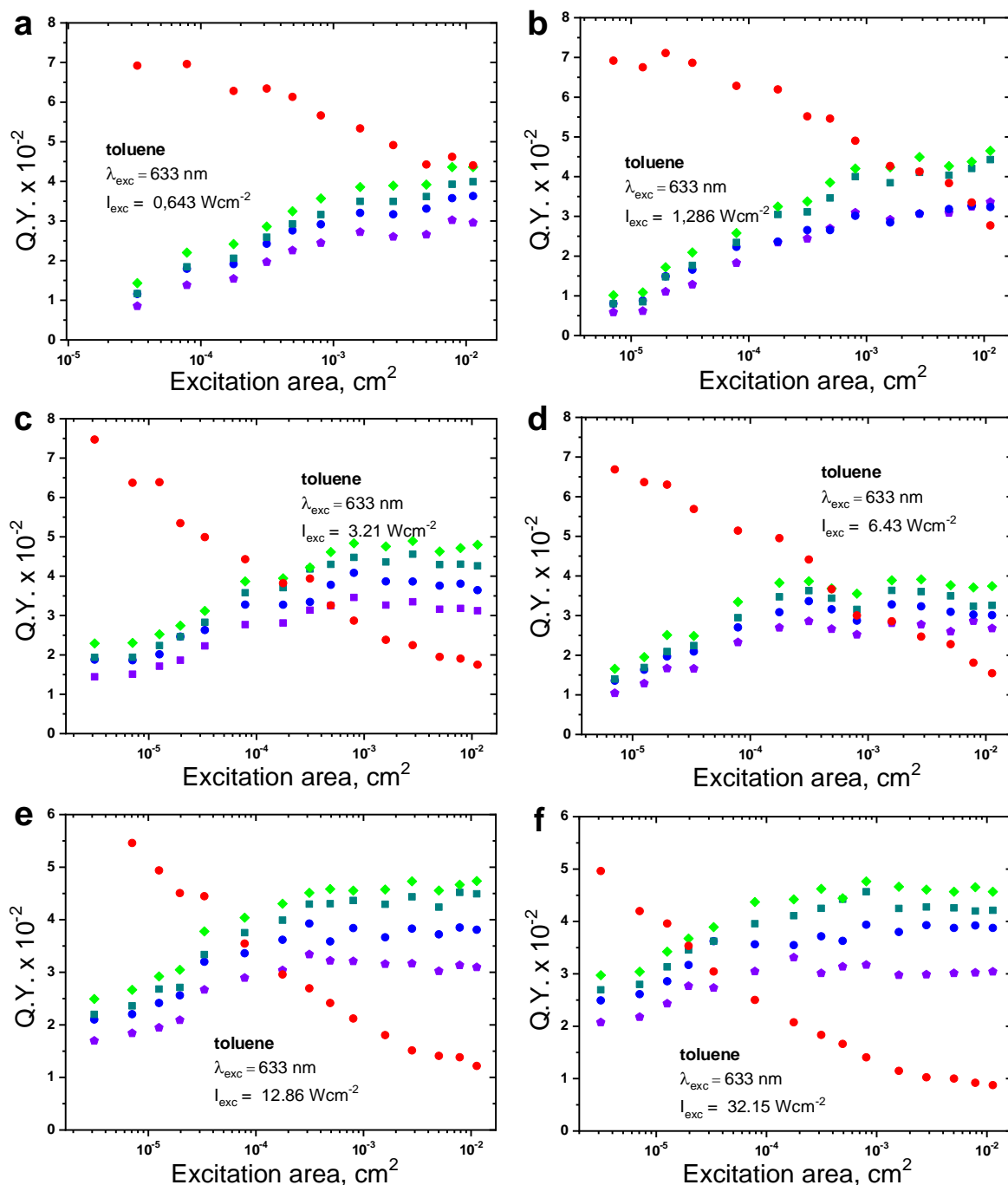
На Фигури 8.13 и 8.14 са показани много-параметричните сканове на зависимостта на  $QY_{ТТА-УС}$  като функция на площта на петното на възбуждане, заедно със същата зависимост на  $QY_{Ph}$  (за чист разтвор на сенсibiliзатор). Едновременно са варирани експерименталните параметри:

- (i) Относителна моларна концентрация (сенсibiliзатор / емитер);
- (ii) При константна абсолютна концентрация на сенсibiliзатора;
- (iii) Интензитет на възбуждане;
- (iv) Вискозност на разтворителя: на Фигура 8.13 – голяма вискозност (PS400) и на Фигура 8.14 ниска вискозност (toluene).



**Фигура 8.13:** Зависимост на Q.Y. на UC-флуоресценция като функция на площта на петното на възбуждане. Интензитетът на възбуждане е константа и е представена на всяка фигура, за различни относителни моларни концентрации ( $C_S / C_E$ ) и неизменна концентрация на сенсibiliзатора, както следва: **1/5** (лилави петогълници,  $\blacklozenge$ ) - PdTBP ( $2 \times 10^{-5} M$ ) / perylene ( $1 \times 10^{-4} M$ ); **1/10** (сини кръгове,  $\bullet$ ) - PdTBP ( $2 \times 10^{-5} M$ ) / perylene ( $2 \times 10^{-4} M$ ), **1/20** (зелени квадрати,  $\blacksquare$ ) - PdTBP ( $2 \times 10^{-5} M$ ) / perylene ( $4 \times 10^{-4} M$ ), **1/40** (светло зелени ромбове,  $\blacklozenge$ ) - PdTBP ( $2 \times 10^{-5} M$ ) / perylene ( $8 \times 10^{-4} M$ ), and (червени кръгове,  $\bullet$ ) – фосфоресценция на чист разтвор на PdTBP ( $2 \times 10^{-5} M$ ).

**Условия:** Стайна температура  $T=22^\circ C$  (активна температурна стабилизация); Дебелина на образца -  $1000 \mu m$ ; Лазер – HeNe,  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ ; Vitrotube® стъкло, запечатан в азотен glove-box, кислород  $< 2 \text{ ppm}$ ; разтворител – 98 vol% **PS400** / 2 vol% squalene; Интензитети на възбуждане, както следва: **(a)** –  $0.64 W \times cm^{-2}$ ; **(b)** –  $1.86 W \times cm^{-2}$ ; **(c)** –  $3.21 W \times cm^{-2}$ ; **(d)** –  $6.43 W \times cm^{-2}$ ; **(e)** –  $12.86 W \times cm^{-2}$ ; **(f)** –  $32.15 W \times cm^{-2}$ ;



**Фигура 8.14:** Зависимост на Q.Y. на UC-флуоресценция като функция на площта на петното на възбуждане. Интензитетът на възбуждане е константа и е представена на всяка фигура, за различни относителни моларни концентрации ( $C_S / C_E$ ) и неизменна концентрация на сенсibiliзатора, както следва: 1/5 (лилави петогълници,  $\color{purple}\bullet$ ) - PdTBVP ( $2 \times 10^{-5} M$ ) / perylene ( $1 \times 10^{-4} M$ ), 1/10 (сини кръгове,  $\color{blue}\bullet$ ) - PdTBVP ( $2 \times 10^{-5} M$ ) / perylene ( $2 \times 10^{-4} M$ ), 1/20 (зелени квадрати,  $\color{green}\blacksquare$ ) - PdTBVP ( $2 \times 10^{-5} M$ ) / perylene ( $4 \times 10^{-4} M$ ), 1/40 (светло зелени ромбове,  $\color{lightgreen}\blacklozenge$ ) - PdTBVP ( $2 \times 10^{-5} M$ ) / perylene ( $8 \times 10^{-4} M$ ), and (червени кръгове,  $\color{red}\bullet$ ) – флуоресценция на чист разтвор на PdTBVP ( $2 \times 10^{-5} M$ ).

**Условия:** Стайна температура  $T=22^\circ C$  (активна температурна стабилизация); Дебелина на образца - 1000 $\mu m$ ; Лазер – HeNe,  $\lambda_{exc} = 633$  nm; Vitrotube® стъкло, запечатан в азотен glove-box, кислород < 2ppm; разтворител – 98 vol% toluene / 2 vol% squalene; Интензитети на възбуждане, както следва: (a) –  $0.64 W \times cm^{-2}$ ; (b) –  $1.86 W \times cm^{-2}$ ; (c) –  $3.21 W \times cm^{-2}$ ; (d) –  $6.43 W \times cm^{-2}$ ; (e) –  $12.86 W \times cm^{-2}$ ; (f) –  $32.15 W \times cm^{-2}$ ;

Забележително е, че отново (както при експериментално наблюдаваните явления **1Q**, **2Q**, **3Q** и **4Q** от Глава 2.8) динамичните параметри на оптически създадените плътно заселени органични триплетни състояния, следват класическите предвиждания само в силно ограничени примери: например, в класическите примери [35 and 36] квантовият добив на  $QY_{\text{ph}}$  не зависи от диаметъра на снопа на възбуждане. Разбира се, при ниски концентрации на възбудените триплетни състояния (Фигури 8.13a и 8.13b, червените кръгове) и висока вискозност на органичния разтворител (PS400, 1630mPa×s, [191]), квантовият добив на  $QY_{\text{ph}}$  приблизително не зависи от диаметърът на снопа на възбуждане. В последствие, когато концентрацията на триплетни състояния нарасне, дифузията на триплетната енергия нараства също (т.е. влиянието на триплетната дифузия става чувствително), и се наблюдава силно изменение на квантовият добив на  $QY_{\text{ph}}$  и като функция на диаметъра на снопа на възбуждане, например, Фигура 8.13f.

В противоположност на поведението на фосфоресценцията на чистия разтвор на сенсбилизатора, монотонното увеличаване на концентрацията на възбудени триплетни състояния, независимо от метода на създаването им – като следствие на увеличения интензитет на напмпване, и/или увеличение на относителното моларно отношение  $C_S/C_E$  (Фигура 8.13 и Фигура 8.14) и/или увеличаване на диаметъра на снопа на възбуждане – води до увеличаване на квантовия добив на закъснялата флуоресценция  $QY_{\text{df}}$ . Тези експериментални явления (**Q5**) не са описани в литературата досега (лялото на 2020 г.). Фигура 8.13 позволява да се направи емпиричното заключение, че средната дифузионна дължина на триплетната енергия, в случая на PS400 матрица, е около 80  $\mu\text{m}$ , тъй като за диаметри по-големи от  $d_{\text{exc}} = 160 \mu\text{m}$ , стойността на  $QY_{\text{df}}$  не нараства повече. За разтворители със значително по-ниска вискозност (toluene, 0.56mPa×s, [192]), насищане на нарастването на квантовия добив на закъснялата флуоресценция  $QY_{\text{df}}$  се наблюдава за диаметри на напмпване по-големи от  $d_{\text{exc}} > 400 \mu\text{m}$ .

Експерименталното явление **Q5** се нуждае от по-нататъшни теоретични и експериментални изследвания.

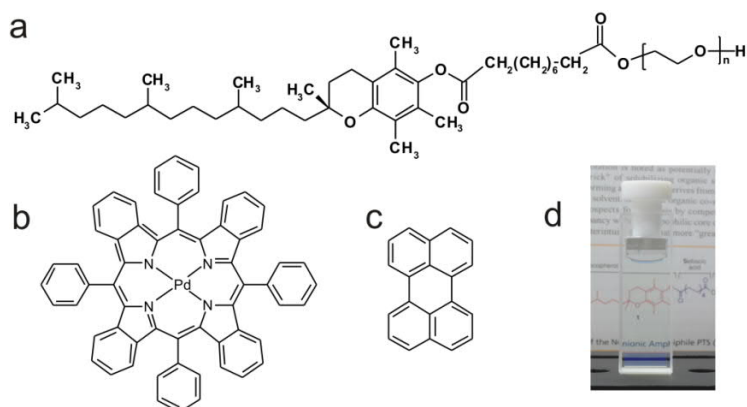
## ГЛАВА 9

### ТТА-УС във водна среда

**Мотивация:** Всички ТТА-УС образци, демонстрирани в предходните глави (Гл.6., Гл.7 и Гл.8) са базирани на органични разтворители. Въпреки техните уникални характеристики, те имат ограничено приложение за комплексни технологични схеми. Основният проблем е дълговременното (необходимо е, например - от порядъка на 1000 часа) запечатване (*sealing*) на органичните разтворители. Неоптималното запечатване е следвано от пенетрация на кислород. В тази глава се демонстрира пренос на процеса на ТТА-УС във водна среда, с неограничено време на запечатване.

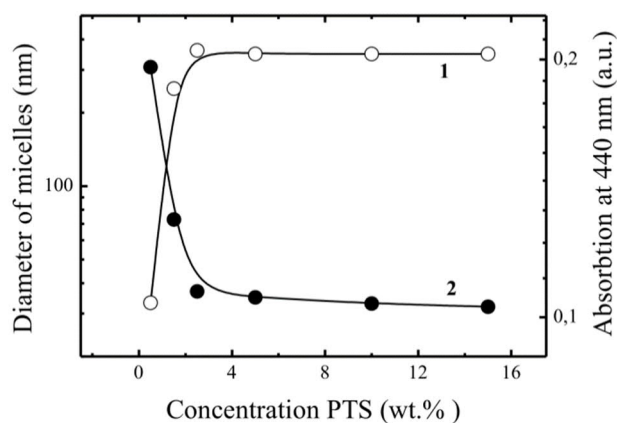
#### 9.1. ТТА-УС във водна среда: Мицели на не-йонни тензиди

На Фигура 9.1а е представена структурата на амфифилен блок-кополимер от семейството на polyoxyethanyl  $\alpha$ -tocopheryl sebacate (PTS), използван за солубизиране във вода на хидрофобните УС – багрила. По този начин [G3] стареенето на образците, породено от глобалното присъствие на органичен разтворител е намалено драстично.

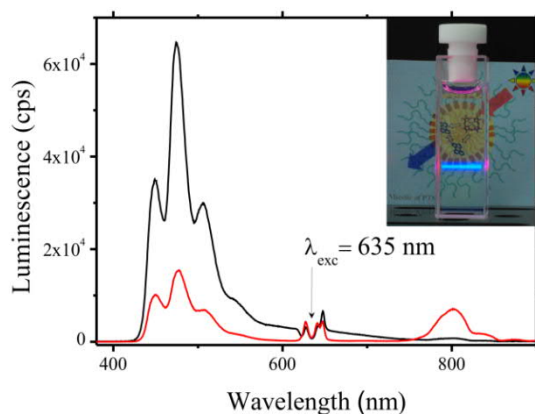


**Фигура 9.1:** Структури на (a) – polyoxyethanyl  $\alpha$ -tocopheryl sebacate (PTS), (b) – *meso*-Tetraphenyl-tetrabenzoporphine Palladium (PdTBP) и (c) – Dibenzo[*de,kl*]anthracene (perylene). (d) – Фотография на получената водна суспензия.

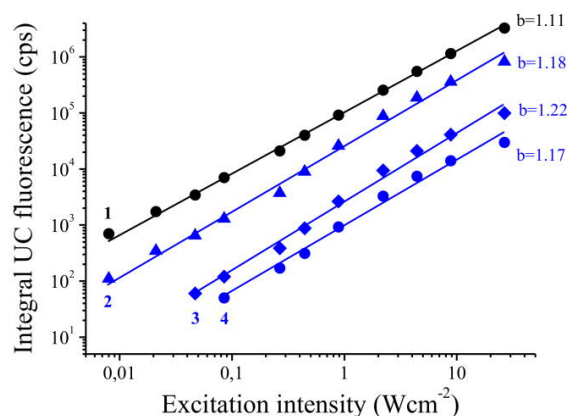
Размерите на PTS – мицелите, съдържащи УС-двойката са малки (Фигура 9.2, незапълнени кръгове) около 30 – 35 nm, така че получената суспензия е „прозрачна“, т.е. не се наблюдава разсейване на напояващия лазер. На Фигура 9.3 са сравнени луминесцентните спектри на двойката PdTBP / perylene в две матрици – толуол (черната линия) и PTS (червената линия). При еднакви други експериментални условия, мицеларната матрица от мека материя демонстрира приблизително 4 пъти по-нисък фотонен поток на УС-емисията, запазвайки всички други преимущества на ТТА-УС.



**Фигура 9.2:** Зависимост на оптичкото поглъщане на perylene солубилизиран в PTS/вода (незапълнени кръгове) и размер на мицелите (черни кръгове) като функция на концентрацията на PTS. Концентрацията на perylene е неизменна,  $5 \times 10^{-5}$  M.



**Фигура 9.3:** UC – луминисцентен спектър на двойката PdTBP/peryene ( $C_{\text{peryene}} = 4 \times 10^{-4}$  M,  $C_{\text{PdTBP}} = 2 \times 10^{-5}$  M) в суспензия на PTS/вода ( $C_{\text{PTS}} = 5$  wt. %) (червената линия) и разтворена в толуол ( $C_{\text{peryene}} = 4 \times 10^{-4}$  M,  $C_{\text{PdTBP}} = 2 \times 10^{-5}$  M) (черната линия). Дължината на възбуждане е подтисната повече от  $10^6$  пъти чрез notch филтър ( $\lambda = 633$  nm). **Инсет:** Фотография на водната суспензия при напояване с червен лазер. Дневно осветление. Не са използвани допълнителни оптически филтри.



**Фигура 9.5:** Зависимост на интегралната TTA – UC флуоресценция като функция на интензитета на възбуждане за UC – двойка PdTBP / perylene в различни разтворители и моларни съотношения ( $C_{\text{sensitizer}} / C_{\text{emitter}}$ ), както следва: **(1)** – в толуол ( $2 \times 10^{-5}$  M /  $4 \times 10^{-4}$  M, **1:20**); **(2)** – в 5wt.% PTS/вода ( $2 \times 10^{-5}$  M /  $4 \times 10^{-4}$  M, **1:20**); **(3)** – в 5wt.% PTS/вода ( $1 \times 10^{-6}$  M /  $5 \times 10^{-4}$  M, **1: 500**); **(4)** в 2.5wt.% PTS/вода ( $1 \times 10^{-6}$  M /  $5 \times 10^{-5}$  M, **1:50**). **Условия:** Стайна температура; Диаметър на петното на възбуждане – 1000 $\mu$ m; Дебелина на образца – 400 $\mu$ m; Безкислородна среда.

Зависимостта на интегралната UC – флуоресценция в органичен разтворител и в PTS/вода суспензия като функция на интензитета на напояване са сравнени на Фигура 9.5, като правите са степенни функции от вида:  $I_{UpConv} = a * I_{exc}^b$  с  $b = 1.11$  за TTA-UC в толуол (Фигура 9.5, черната линия) и  $b = 1.18 - 1.22$  за TTA-UC в мицеларни системи (Фигура 9.5, сините линии). Важно е да се отбележи, че диапазонът от интензитети на възбуждане, в който UC-молекулната система демонстрира интензитетна зависимост добре апроксимирана със суб-квадратна функция, е широк повече от 3 порядъка.

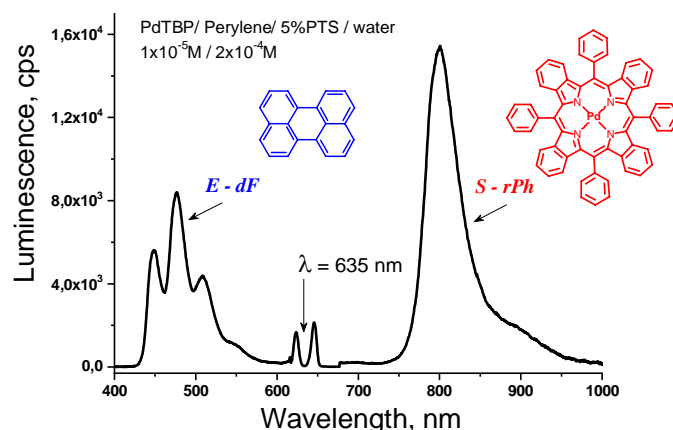
### 9.3. Измерване на локалната температура във водна среда

*Мотивация:* Тук ще се представи,  $T$ -измерване, базирано на мицели от не-йонни тензиди, солубилизираци UC-активните органични багрила и позволяващи наблюдаването на ефективна TTA-UC във водна среда. Тук зависимостта на процеса на TTA-UC от локалната температура и локалната вискозност се манифестира в пълна сила.

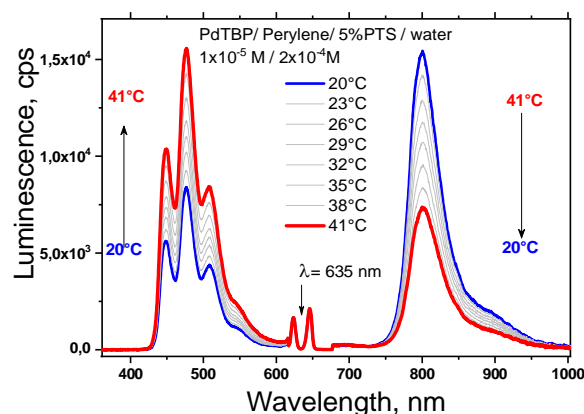
*Забележка:* Тези експерименти са проведени в безкислородна среда (остатъчната концентрация на кислород е по-малка от 1 ppm).

Възбудените триплетни състояния са дългоживеещи и затова *интер-молекулният* енергиен трансфер е повлиян силно от състоянието и параметрите на околната среда. В частност, процесът на TTA – UC зависи от локалната мобилност на взаимодействащите молекули. Увеличаването на ротационната дифузия (RD) в локализираната среда (i.e. confined environment) на мицела на не-йонните тензиди водят до *изключително силна зависимост* на TTA – UC процеса от температурата.

На Фигура 9.9 е представен луминесцентният спектър на процеса на TTA – UC за активни молекули, капсулирани в мицели на не-йонни тензиди. Необходимо е да се отбележи, че остатъчната фосфоресценция на сенсibiliзатора (**rPh**) е сравнима по интензитет със закъснялата флуоресценция на емитера (**dF**), затова не е наложително някой от наблюдаваните спектрални региони да бъдат отслабвани. Това опростява значително експерименталната схема. Допълнително, образците са „прозрачни“ и не разсейват тествания лазер. При измерването на температура се използва демонстрираната вече процедура на ратиометричен отговор, Фигура 9.10.



**Фигура 9.9:** Луминесцентен спектър на моделната TTA-UC система: PdTBP / perylene / PTS във вода; с **dF** е обозначена закъснялата флуоресценция на емитерната молекула; с **rPh** е обозначена остатъчната фосфоресценция на сензибилизаторната молекула. **Инсет:** структура на сензибилизатора, PdTBP (дясно); структура на емитера(ляво).

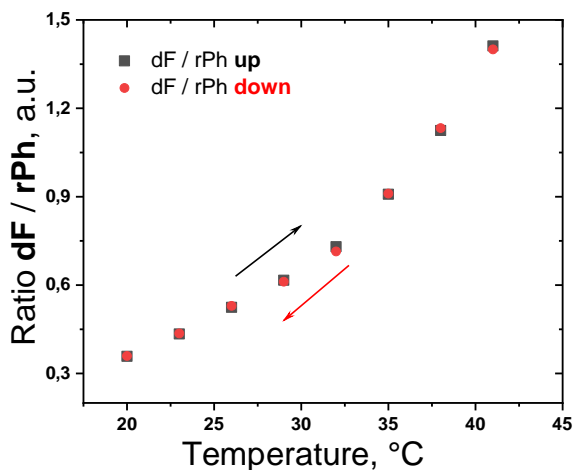


**Фигура 9.10:** Зависимост на луминесценцията на моделната UC – система: PdTBP / perylene / PTS във вода като функция на температурата. **Условия:** Концентрациите на активните материали са, съответно,  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  /  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  / 5 % wt. (в дисперсната фаза); Интензитетът на възбуждане е константен за всички измервания,  $100 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ ; cw – диоден лазер,  $\lambda_{\text{ext}} = 635 \text{ nm}$ ; **Безкислородна** среда.

Както се вижда от Фигура 9.9 сигналите на закъсняла флуоресценция (**dF**,  $\lambda = 480 \text{ nm}$ ) и остатъчна фосфоресценция (**rPh**,  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) са оптически раздалечени един от друг, и с помощта на notch филтър възбуждащият лазер може да бъде елиминиран напълно.

Както се вижда от Фигура 9.10 сигналът на **dF** нараства монотонно при нарастване на температурата на образеца, а сигналът на **rPh** намалява монотонно при нарастване на температурата. Това позволява създаването на калибрационна крива (Фигура 9.12) *без изразен хистерезис*, независимо от посоката на изменение на температурата. Калибрационната крива се възпроизвежда многократно, с органичелното условие – да се избегне замърсяване с кислород.

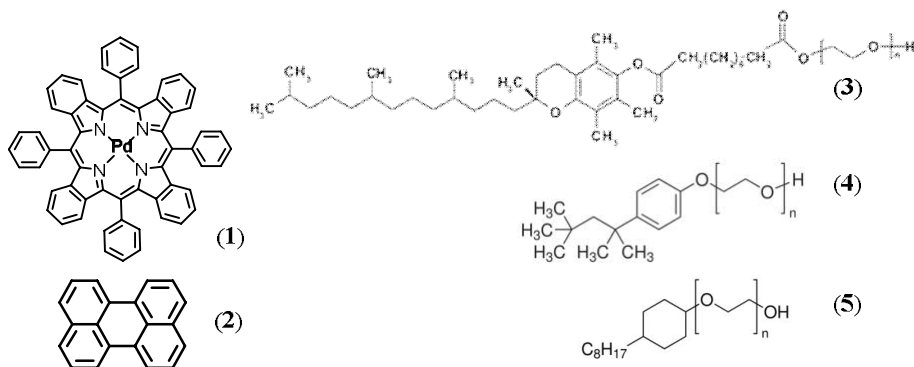




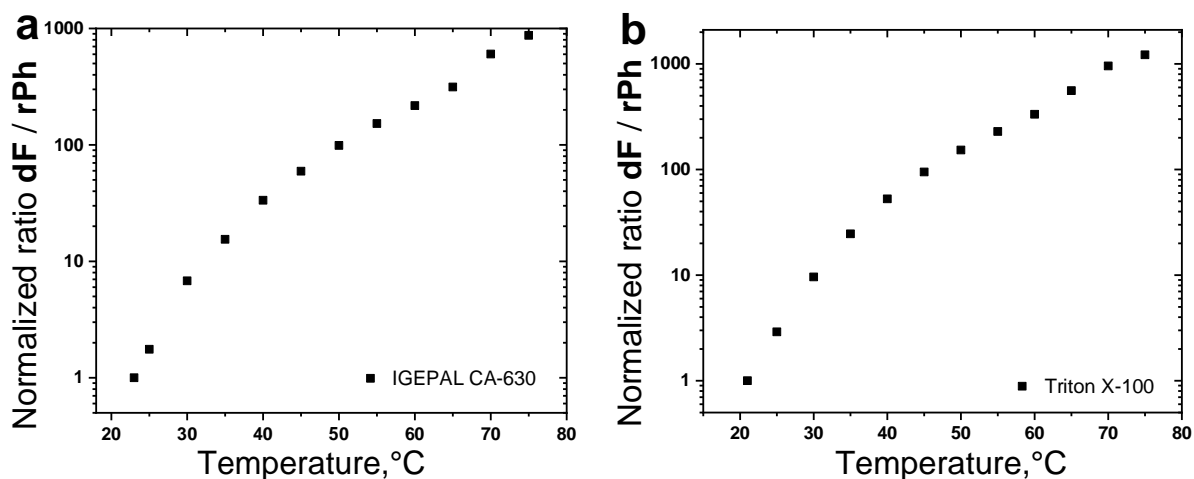
**Фигура 9.12:** Температурна калибрационна крива: ратиометричен метод. (i) Отношение на интегралните  $dF / rPh$  за случая на нарастваща температура на образца (черни квадрати); (ii) Отношение на интегралните  $dF / rPh$  за случая на намаляваща температура на образца (червени кръгове).

Важно е да се отбележи, че необходимите оптически сигнали могат да се регистрират в режим на единичен импулс. Необходимата продължителност на импулса не може да е по-къса от времето на затихване на сигнала на остатъчната фосфоресценция на сенсibiliзатора (от порядъка на 100  $\mu s$ ). Това позволява да се редуцира съществено електромагнитният стрес на изследвания обект, особено ако това е клетъчна култура.

Чрез подбор на оптималният тензид е възможно да се увеличи драстично Т-чувствителността на технологията. Структурите на материалите, използвани за създаване на УС-мицелите са показани на Фигура 9.19.



**Фигура 9.19:** Материална композиция на не-йонните мицели. Структури на (1) – *meso*-Tetraphenyl-tetrabenzoporphine Palladium (PdTBP); (2) – Dibenz[*de,kl*]anthracene (perylene). (3) – polyoxyethanyl  $\alpha$ -tocopheryl sebacate (PTS). (4) – 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol (наречен подолу Triton X-100); (5) – Octylphenyl-polyethylene glycol (наречен по-долу Igepal CA-630).



**Фигура 9.22:** (а) – Зависимост на нормираното отношение  $dF / rPh$  за UC – системата: PdTBP / perylene / TritonX-100 във водна среда като функция на температурата. (б) – Зависимост на нормираното отношение  $dF / rPh$  за UC – системата: PdTBP / perylene / IGEPAL-CA630 във водна среда като функция на температурата.

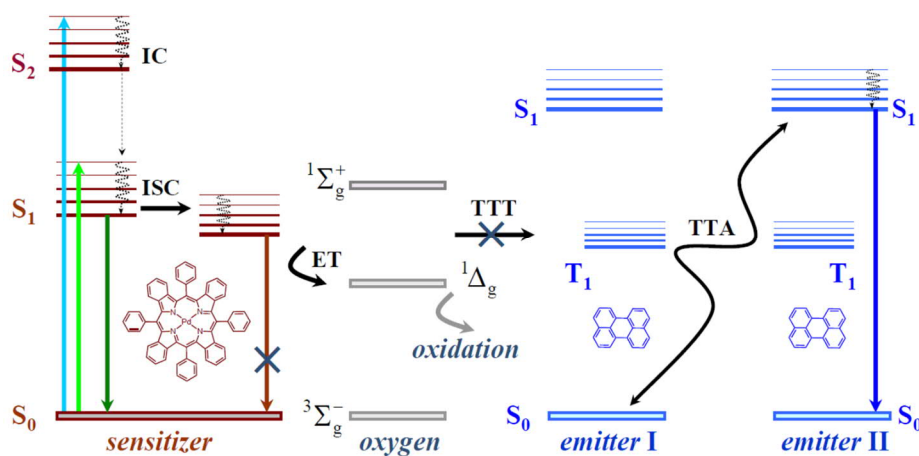
В този експеримент, TTA-UC системите демонстрират **изключително висока** чувствителност към много малки изменения на температурата. Отношението  $dF / rPh$  се изменя повече от 800 пъти (Фигура 9.22) за температурен интервал от по-малко от  $\Delta T = 60K$ ! Трябва да се отбележи, че двата оптически сигнала -  $dF$  и  $rPh$  – имат сравнима интензивност, и допълнително, сравними времена на затихване (от порядъка на  $n \times 100 \mu s$ ), това позволява регистриране по напълно оптичен начин на температурни изменения от порядъка на  $\Delta T = 0.02K$ . Такава температурна чувствителност би била много полезна при изследването на клетъчни култури, реагиращи на външни стресиращи фактори.

Въпреки всички забележителни свойства на TTA-UC-системите, солубилизирани с помощта на **не-йонните тензиди** (от семействата на PTS, IGEPAL-CA630, TritonX-100, etc.), е необходимо да се отбележи, че съществува критичен параметър, ограничаващ практическото им приложение – това е тяхната **механична нестабилност**. Мицелите са стабилни само в **течни среда**, всеки физически контакт с всеки твърдотелен интерфейс води до разрушаване на мицела.

## CHAPTER 10

### ТТА-УС в нано-конфигурирана среда на мека материя

**Мотивация:** Движещата сила на процеса на ТТА-УС в мека материя е интер-молекулният трансфер на триплетна енергия, контролиран от ротационната дифузия. От своя страна  $RD$  зависи от параметрите на околната среда – локална температура, локална вискозност и наличието на дори много малки количества кислород. В тази глава ще демонстрирам приложението на техниките на нано-капсулиране с цел минимизиране на влиянието на присъстващия кислород.



**Фигура 10.1:** Опростена енергетична схема на процеса на ТТА - УС в атмосфера, богата на кислород.  
**Инсет:** структури на сенсibiliзатора, PdTBP (ляво); структура на емитера, перилен (дясно).

В присъствието на дори изчезващи концентрации на кислород, процесът на ТТА-УС се усложнява (Фигура 10.1, моля включете в разглеждането и нивата на кислорода). Енергията на триплетното състояние на сенсibiliзатора се утилизира в поредица от конкуриращи се процеси: (i) заселване на възбуденото синглетно състояние на кислорода, (ii) фосфоресценция, (iii) ТТТ към триплетните нива на емитера и накрая, (iv) ТТА между триплетните нива на сенсibiliзатора. Най-ефективен от тези процеси е заселването на синглетното ниво на кислорода, т.е. при дадени условия, всички други процеси могат да бъдат напълно подтиснати.

Процесът на ТТА между възбуденото триплетно състояние на багрилото и молекулата на кислорода (която се намира в основно триплетно състояние), обяснява ефективността на наблюдавания процес: молекулата на сенсibiliзатора се връща в основно синглетно състояние, а молекулата на кислорода получава енергията на двете състояния и се възбужда до метастабилното синглетно състояние ( $^1\Delta_g$ , т.е.  $^{\text{O}_2}\text{S}_1$ ).



Вероятността да се обезсели възбудено триплетно състояние на емитерната молекула съществува, но е с по-малка вероятност.



Синглетният кислород е изключително химически активен [193], предизвикващ окисление на активните молекули, дори при стайни температури. Като следствие на Diels-Alder – тип процеси, сенсibiliзаторните молекули губят спрегнението на  $\pi$ -системата, и намаляват драстично поглъщането на Q-линията. По подобен начин протича процесът на „обезцветяване“ на емитерните молекули.

Съществуват най-общо два типа стратегии за защита от влиянието на кислорода:

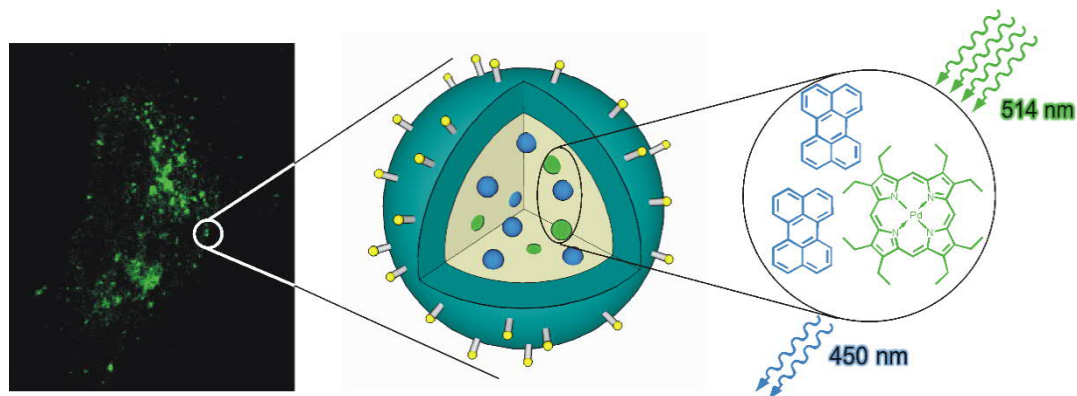
(1) **Пасивна защита**, базирана на използването на бариерни материали за пакетиране, запечатване и капсулиране на активните субстанции. Такива техники пречат или забавят съществено проникването на кислород в UC-средата и препятстват физическия контакт на UC-багрилата с кислорода.

(2) **Активна защита**, базирана на приложението на консуматори на синглетен кислород (sacrificial singlet oxygen scavenger, наречени по-нататък SSOS). Тези молекули реагират (необратимо) със синглетния кислород, и минимализират свободния кислород, който може да участва в окислителните процеси. Всяка една от представените стратегии има своите силни страни и принципиални слабости. В следващите глави от дисертацията ще бъдат тествени всяка една от предложените техники, заедно с техните комбинации.

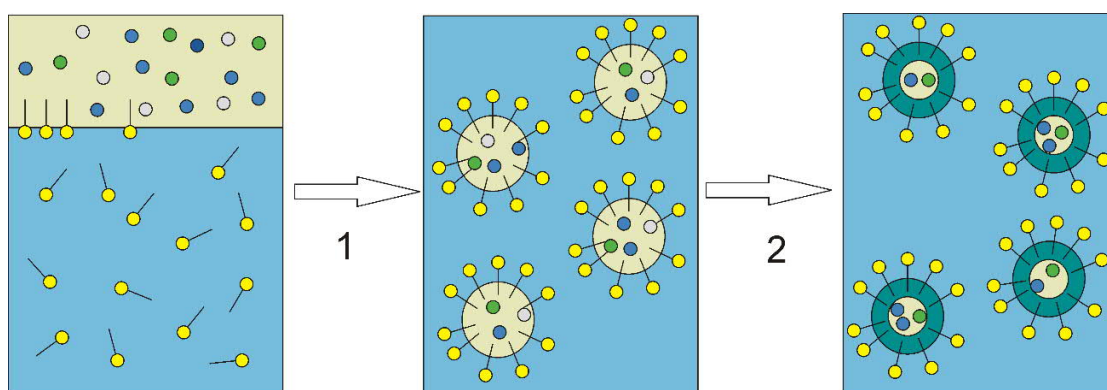
### 10.1. Капсулиране на UC-системата в полимерни наночастици

*Мотивация:* В тази глава ще представя наночастици, съдържащи UC-багрилата и функциониращи в клетъчна цитоплазма, при напояване със светлина с нисък интензитет - от порядъка на  $50 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$  [G1].

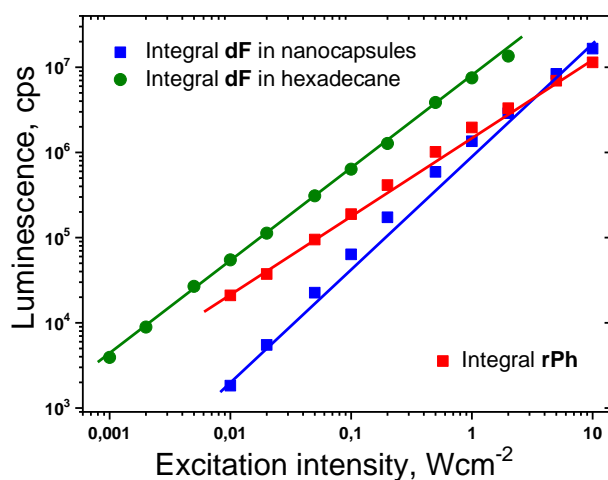
(1) Материалите; (2) Методът на синтезиране на наночастиците (NC); (3) Характеризирането на NC; (4) Получаването на *CLSM* - образа; (5) Клетъчният експеримент и (6) *7AAD* – цитометрията, са описани подробно на страници 220 – 224 от дисертацията.



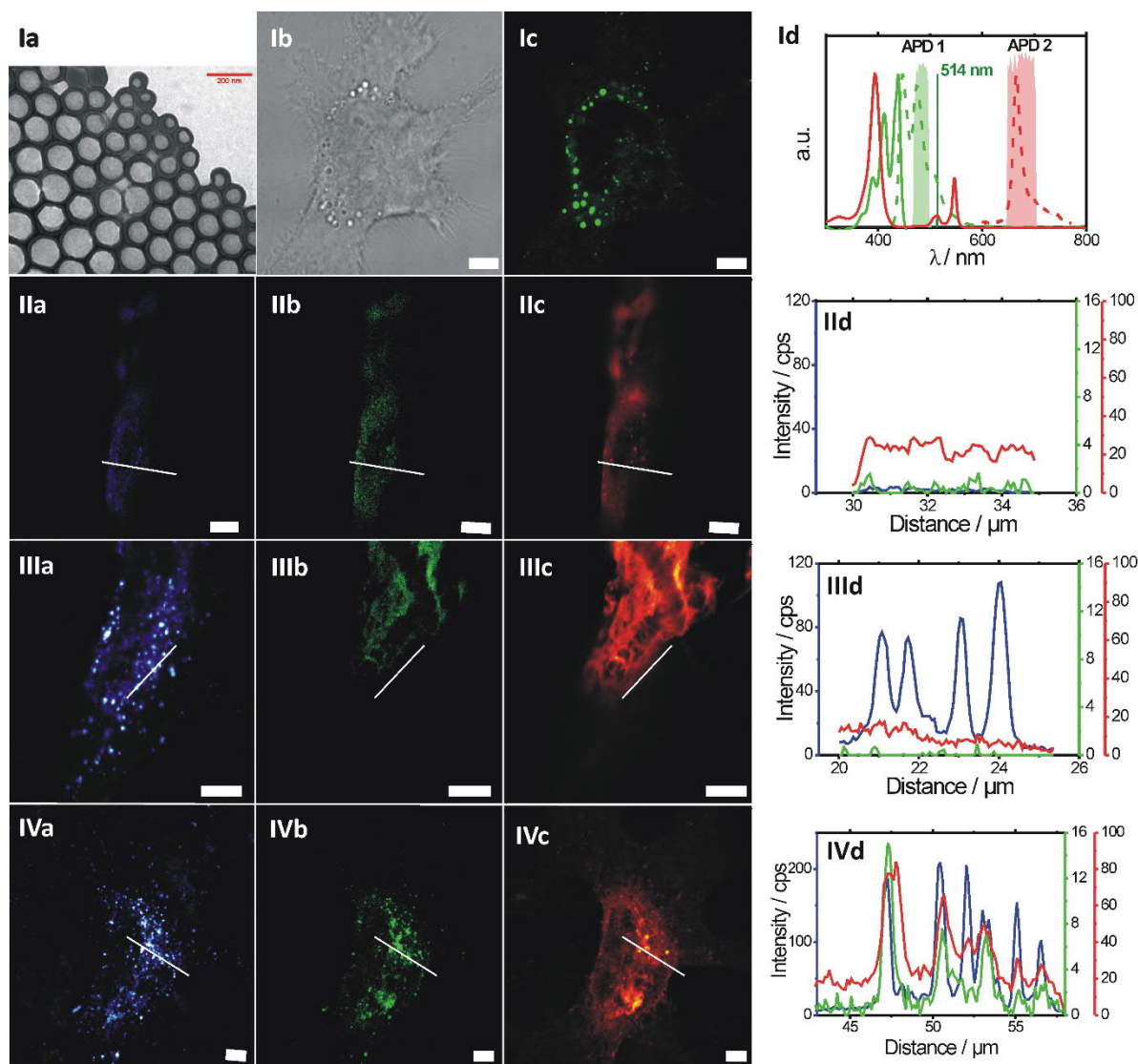
Фигура 10.2: Колаж, демонстриращ идеята.



Фигура 10.3: Миниемулсионен процес на капсулиране на ТТА-UC системата. Двете фази (непрекъсната водна фаза и хидрофобната фаза) са смесени и сонифицирани (стъпка 1). Оптически активните субстанции, емитер (● = Dibenz[de,kl]anthracene, (perylene)), сенсбилизатор (● = (2,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)Pd(II), (PdOEP)), инициатор (○ = 2,2'-azobis(2-methylbutyro-nitrile), (V59)), тензид (● = sodium dodecyl sulfate, (SDS)). Хидрофобна фаза (■ = hexadecane (HD) + monomer); ■ = вода; ● = полимерна обвивка с течно ядро.



Фигура 10.5: Зависимост на интегралната UC-емисия на acrylic acid copolymer / PdOEP /perylene ТТА-UC нанокapsули (сини квадрати) като функция на интензитета на възбуждане във водна среда, заедно с остатъчната фосфоресценция (червени квадрати). За сравнение: на интегрална UC-емисия на PdOEP /perylene в hexadecane (зелени кръгове). **Условия:** Сенсбилизатор/емитер моларни концентрации в hexadecane фаза:  $10^{-4}$  M/ $10^{-3}$  M; Дължина на вълната  $\lambda = 532$  nm; Стайна температура.



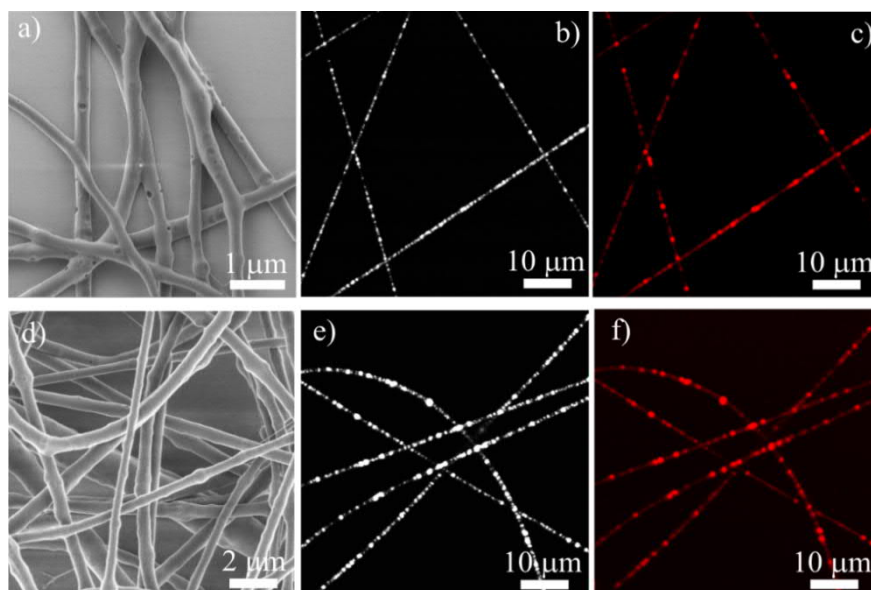
**Фигура 10.6:** TEM – образ на нанокapsули PdOEP/perylene/hexadecane/PSAA - **Ia**. Конфокален образ на HeLa клетки с PdOEP/perylene/ hexadecane/PSAA с нанокapsули: **Ib** и **Ic** – Живи HeLa клетки, захранени с нанокapsули, съдържащи PMI багрило, картина на пропускане и флуоресценция ( $\lambda = 514$  nm възбуждане,  $\Delta\lambda = 540$ -600 nm детекция, с помощта на фотоумножител), съответно. **Id** – разпределение на дължините на вълните на възбуждане и детекция, използвани при измерване в режим на *up*-конверсия. **IIa-c** – негативен контрол (без нанокapsули), фиксирани HeLa клетки, **a** – възбуждане  $\lambda = 458$  nm, детекционен канал APD-1, **b** – възбуждане  $\lambda = 514$  nm, детекционен канал APD-1, **c** – възбуждане  $\lambda = 514$  nm, детекционен канал APD-2. **IIId** – интензитет на флуоресцентния профил, съответстващ на линията в IIa-c. **IIIa-c** - негативен контрол (нанокapsули, съдържащи само perylene), фиксирани HeLa клетки, **a** – възбуждане с  $\lambda = 458$  nm, детекционен канал APD-1, **b** – възбуждане  $\lambda = 514$  nm, детекционен канал APD-1, **c** – възбуждане  $\lambda = 514$  nm, детекционен канал APD-2. **IIIId** – интензитет на флуоресцентния профил, съответстващ на линията IIIa-c. **IVa-c** – генерация на *up*-конвертирани фотони (нанокapsули, съдържащи PdOEP/perylene), фиксирани HeLa клетки, **a** – възбуждане  $\lambda = 458$  nm, детекционен канал APD-1, **b** – възбуждане с  $\lambda = 514$  nm, детекционен канал APD-1, **c** – възбуждане с  $\lambda = 514$  nm, детекционен канал APD-2. **IVd** – интензитет на флуоресцентния профил, съответстващ на линията IVa-c. На всяка фигура, мащабът е 5  $\mu\text{m}$ . Интензитет на възбуждане на UC-  $\sim 100$  W $\times$ cm $^{-2}$ , Ar $^{+}$  cw-лазер.

## 10.2. Органични нановлакна като свръхлека матрица за TTA-UC

**Мотивация:** В тази глава ще се представи [G9] създаването на свръхлеки TTA-UC материали, изградени от твърди PVA (*poly(vinyl alcohol)*) – нановлакна. Нанокансулите (NC), солватиращи UC-багрилата (*meso-tetraphenyl-tetrabenz[2,3]porphine palladium complex* (сенсibiliзатор) и *1,3,5,7-tetramethyl-8-phenyl-2,6-diethyl dipyrromethane·BF<sub>2</sub>* (емитер)) са инкорпорирани в PVA-влакната. Свръхлекият UC-материал е създаден чрез електро-спининг. По този начин беше демонстрирана TTA-UC в атмосфера, наситена с кислород.

(1) Електро-спининга на NC дисперсия; (2) Характеризирането на нанокансулите и нановлакната; (3) Динамичното разсейване на светлина (DLS); (4) TTA-UC измерванията; (5) Получаването на CLSM-образите, са описани подробно на страници 230 – 234 от дисертацията.

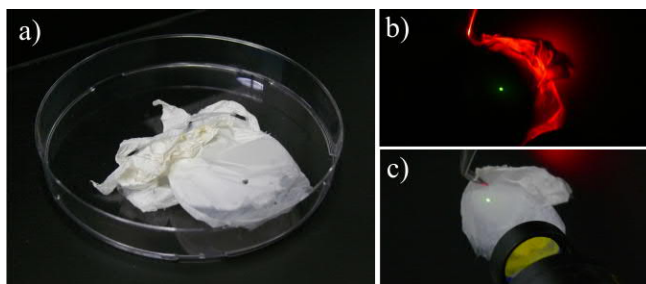
Микрографите, получени чрез сканираща електронна микроскопия (SEM) (Фигури 10.9a и 10.9d) показват, че получените нановлакна са с относителна константна дебелина и имат гладка повърхност.



**Фигура 10.9.** SEM микрографи на NF1 влакна (a) и NF4 влакна (d); CLSM микрографи на NF1 влакна (b) директно възбуждане ( $\lambda_{\text{exc}}=488$  nm,  $\Delta\lambda_{\text{det}}=500\div550$  nm); (c) UC възбуждане ( $\lambda_{\text{exc}}=633$  nm,  $\Delta\lambda_{\text{det}}=500\div550$  nm); CLSM микрографи на NF4 влакна (e) директно възбуждане ( $\lambda_{\text{exc}}=488$  nm,  $\Delta\lambda_{\text{det}}=500\div550$  nm); (f) UC възбуждане ( $\lambda_{\text{exc}}=633$  nm,  $\Delta\lambda_{\text{det}}=500\div550$  nm). Всички CLSM измервания са проведени в атмосфера наситена с кислород.

Емисията в UC-режим се наблюдава устойчиво (Фигури 10.9c и 10.9f) в нормални условия. Напомването е извършено с дължина на вълната  $\lambda_{\text{exc}}=633$  nm, а спектърът на

излъчване съвпада със спектралният диапазон ( $\Delta\lambda_{\text{det}}=500\div 550\text{nm}$ ) на директното напояване (Фигура 10.9b и 10.9e).



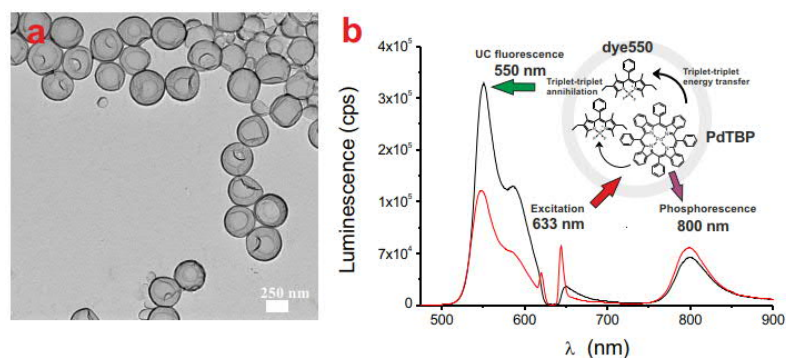
**Фигура 10.13:** (a) Влакната материя, получена чрез дълговременен електро-спининг; (b) и (c) влакната материя, изложена на HeNe лазер ( $\lambda=633\text{ nm}$ , 5 mW). Зелената точка представлява UC-флуоресценция. За да се подтисне разсеяната светлина на напояващия лазер е използван notch филтър; Фотографията (b) е получена в затъмнена лаборатория (c) При дневна светлина.

### 10.3. TTA-нанокапсули за изображения *in vitro* възбудени с дълбоко-червена светлина

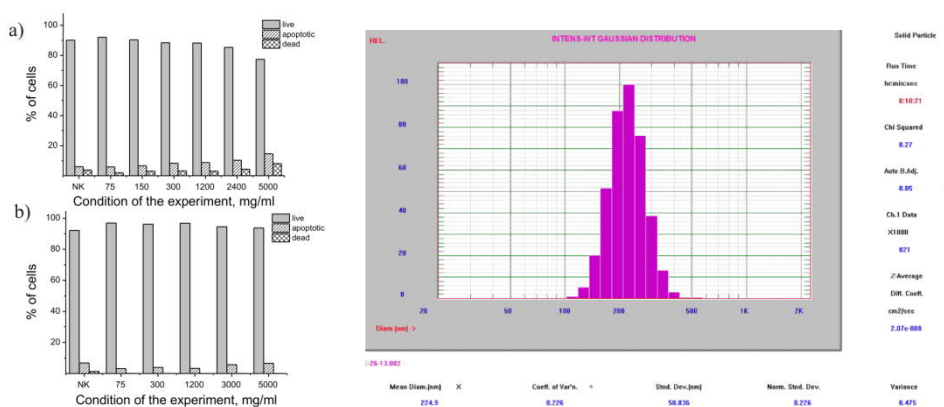
**Мотивация:** В тази глава ще се демонстрират TTA-UC-NCs възбудени с дълбоко-червена светлина ( $\lambda_{\text{exc}}=708\text{ nm}$ ), функциониращи *in vitro*. Тези нанокапсули могат да се използват в комбинация с други утвърдени техники, като конфокална лазерна микроскопия, plate reader, или flow cytometry. Показано е, че авто-флуоресценцията на биологичния образец, както и фото-токсичността са драстично намалени.

На страници 239-243 са описани (1) Материалите; (2) Характеризация на синтезираните нанокапсули; (3) TTA-UC измервания; (4) Конфокална лазерна сканираща микроскопия (CLSM); (5) Култивирането на клетъчните култури; (6) Проточната цитометрия. Конвенционална конфокална лазерна сканираща микроскопия (CLSM) и проточна цитометрия са използвани за да се докаже възприемането на синтезираните TTA-UC нанокапсули от клетъчната култура и клетъчната токсичност за амсамбли от мезенхимни стволови клетки (MSC) и HeLa-ракови клетъчни линии. Фигура 10.14a показва TEM-образи на нанокапсулите (NC) NC633. Наблюдава се почти идеална структура ядро/обвивка. DLS-измерванията показват диаметър на NC от порядъка на  $d_h=225\text{ nm}$ . На Фигура 10.14b е показан типичен луминесцентен спектър (червената линия) на NC633 нанокапсули, диспергирани във водна среда при стайна температура. За сравнение, е показан и луминесцентния спектър на същата UC-двойка в толуол (черната линия). Количеството живи, апоптични и мъртви клетки като функция на концентрацията на NCs ( $100\text{-}5000\ \mu\text{g}\times\text{mL}^{-1}$ ) са показани на Фигура 10.16.

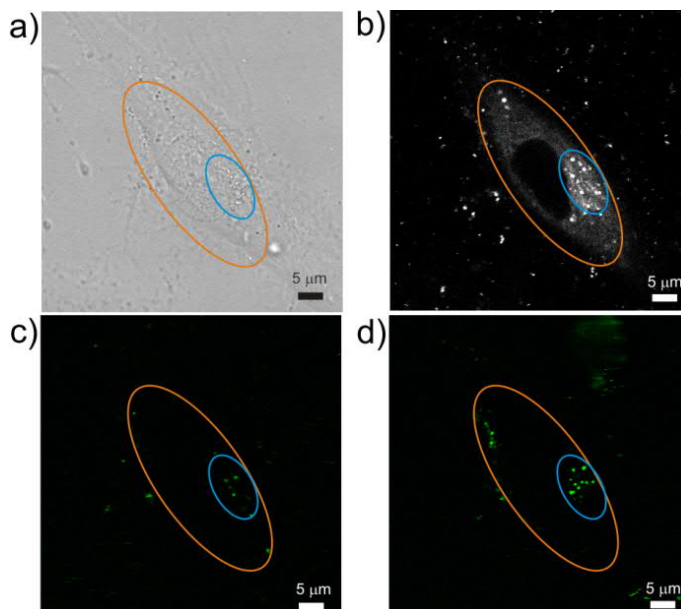




**Фигура 10.14:** (а) ТЕМ микрограф на NC633 NCs; (б) UC спектри на PdTBP / dye550 в толуол (черна линия,  $C_{PdTBP} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} / C_{dye550} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ ) и във вода NC633 NCs (червена линия, 4% w/w,  $C_{PdTBP} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} / C_{dye550} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$  в дисперсната фаза (PHD)).  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ . Образци – от glove-box по – малко от 2 ppm  $O_2$ . Inset: Скетч на TTA-UC в NCs.



**Фигура 10.16:** Клетъчна токсичност на NC633 NCs за HeLa клетки (а) и MSCs – клетки (б). Дясно: DLS-измерване за разпределението по диаметри на NC633 NCs.



**Фигура 10.19:** CLSM-микрографи на живи MSC инкубирани с NC633 NCs ( $3000 \mu\text{g} \times \text{mL}^{-1}$ ); (а) bright-field transmission; (б) директно възбуждане ( $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda_{det} = 500\text{-}550 \text{ nm}$ ); (с) UC-възбуждане ( $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda_{det} = 500\text{-}550 \text{ nm}$ ); (д) UC-възбуждане, след 10 min обработка с valinomycin.

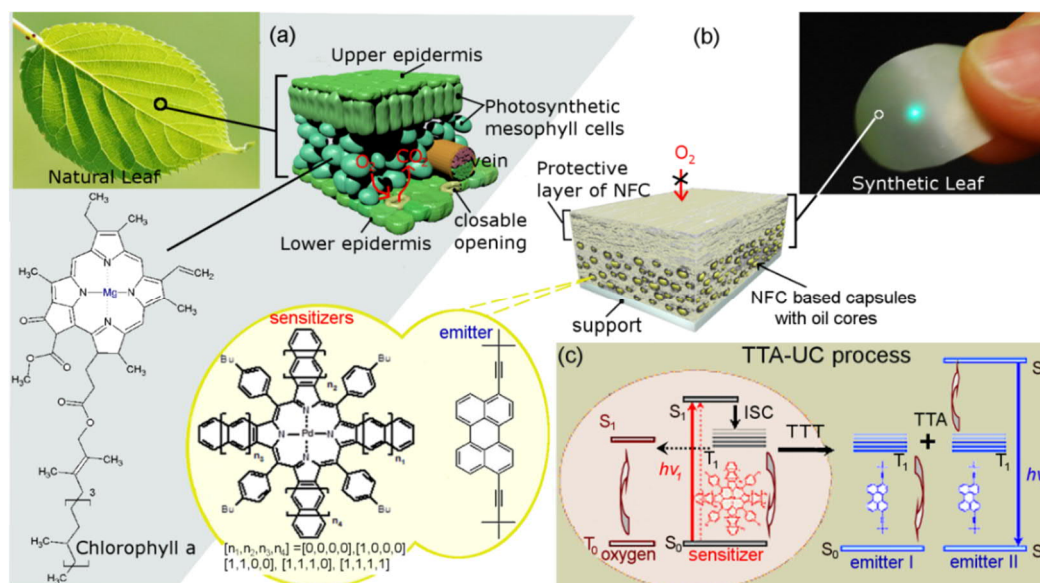
С цел достигане на максимално възприемане (uptake) на  $\text{N}_2$  бяха използвани големи времена на инкубация. Влиянието на локалната концентрация на кислорода в съответната част на клетъчната цитоплазма е показана на Фигура 10.19. Използван е Valinomycin (този йонофор се прилага за увеличаване на консумацията на кислород от митохондриите на клетката, в случая – MSC клетъчна култура) като регулатор на кислородната концентрация в клетката. Локалното намаление на концентрацията на кислород в клетъчната цитоплазма при прилагане на Valinomycin ( $1\ \mu\text{mol}\times\text{L}^{-1}$ , 10 min) се демонстрира в многократно увеличение на UC-емисията (Фигура 10.19d), в сравнение с нетретираната жива клетка Фигура 10.19c.

#### 10.4. Био-инспирирана защита на *ir*-конверсията

**Мотивация:** Твърдите матрици, използвани за защита на TTA-UC от влиянието на кислорода се концентрират на еластомерни материали, тъй като ефективността на UC-процеса намалява значително в стъкловидна или полу-кристалинна среда. В тази глава ще представя стратегията за преодоляване на този проблем чрез **квази твърдотелна матрица** (solid-state-like) изградена чрез нано-целулоза. Инспирирани от структурата на листата на растенията, ние изградихме матрица от целулозни семи-кристалинни нано-влакна (NFC), която обвива нано-целулозни *ir*-конвертиращи наночастици, с течно хидрофобно ядро, съдържащи UC-багрилата. Прилагайки необработени целулозни нановлакна беше създадена устойчива и природосъобразна матрица с ултра-високи бариерни свойства по отношение на кислорода. Това постижение беше защитено със световен патент [P22].

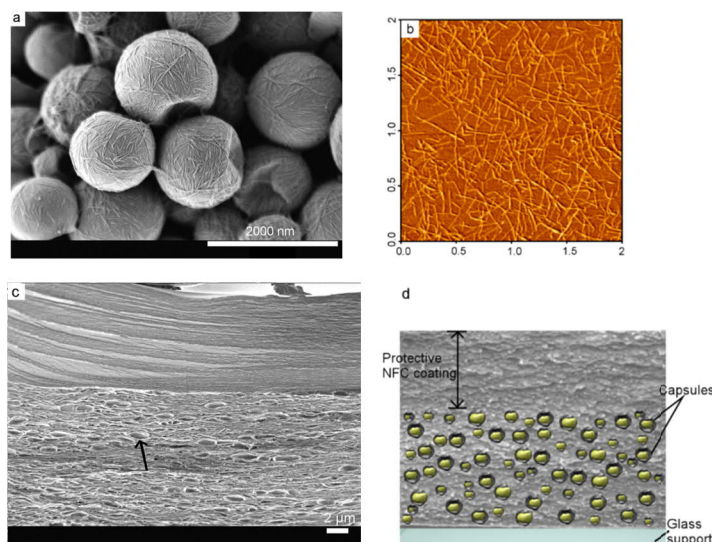
Това изследване беше инспирирано от строежа на листата в Природата [281], сравнението на Фигура 10.23a и Фигура 10.23b демонстрира общата идея – активните UC-молекули, разтворени в хидрофобна матрица са капсулирани в наночастици, изградени от нано-целулоза (подобно на хлоропластите в естествените листа). Следващият паралел с листата е поместването на активните центрове в целулозна матрица, за да се повиши възможността за контрол на приникването на кислород. Не на последно място, UC-„листото“ максимира ширината на слънчевия спектър, от който се черпи светлинна енергия чрез използването на семейство от 5 различни сенсibiliзатора. При капсулирането на UC-багрилата в течната хидрофобна част (hexadecane) на наночастицата, се запазва локалната подвижност на органичните молекули и висока

ефективност на TTA-UC. Стените на NC са заздравиени чрез полу-кристални целулозни нановлакна, Фигура 10.24а.



**Фигура 10.23:** (а) Структура на листо на растение (b) Структура на „синтетичното“ листо, демонстриращо слоя с високи бариерни свойства (спрямо O<sub>2</sub>), базиран на целулозни нановлакна (NFC) и включващ в себе си хидрофобните нанокapsули. Оцветеното в циан петно е UC-емисията получена при напoмване с широк спектър. (c) Опростена схема на TTA-UC-процес в многокомпонентна органична система, в присъствие на кислород.

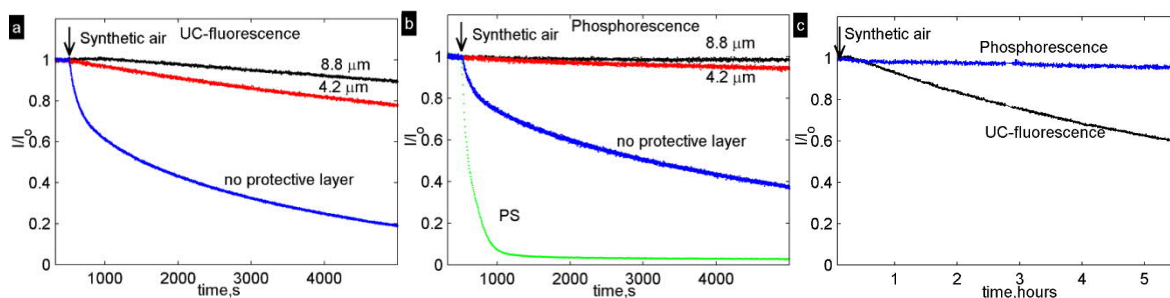
Тези нанокapsули са вградени в матрица от NFC, което осигурява необходимата механична стабилност, така че с даденият материал може да се работи (в макроскопичен смисъл) както с твърдотелен материал [277, 283], Фигура 10.24c. NFC са дълги, гъвкави нановлакна, изградени от аморфни и кристалинни участъци.



**Фигура 10.24.** (а) SEM-микрограф на NFC/CNC нанокapsули с течна сърцевина. Концентрация на багрилата:  $1 \times 10^{-3}$  M емитер и  $7 \times 10^{-5}$  M сенсibiliзатор. (b) – AFM-образ на индивидуални TEMPO-NFC (диаметър  $\sim 2.98 \pm 1.5$  nm и дължина  $\sim 200 - 1000$  nm), използвани като матрица и като защитно покритие. (c) – SEM-образ на сечението на „синтетичния“ лист, демонстриращ дву-пластовата структура, състояща

се от горен защитен слой и долен слой, съдържащ нанокapsулите (посочени със стрелката). Използването на идентичен материал – за матрицата и за обвивката на UC-наночастиците осигурява пълноценно им смесване, без фазово разделяне (d) Онагледяване на сечението на активният „синтетичен“ лист.

(1) Синтезът на нано-целулозните нанокapsули; (2) Процедът на изолация на нано-целулозата; (3) Получаването на целулозните филми; (4) Комплексното характеризиране са описани на страници 250 – 260 от дисертацията.



**Фигура 10.27.** Нормирана UC-флуоресценция на  $\lambda_{\max}=518\text{ nm}$  (a) и нормирана фосфоресценция на  $\lambda_{\max}=831\text{ nm}$  (b) като функция на времето (s) на NFC – базиран филм без допълнителни покрития (син), и  $4.2\text{ }\mu\text{m}$  (червен) или  $8.8\text{ }\mu\text{m}$  (черен) дебелина на допълнителният слой. Интензивностите (I) са нормирани към интензитета в момента на стартиране на потока от синтетичен въздух (с контролирана относителна влажност) ( $I_0$ ). Кривите са усреднени по три измервания. (b) – фосфоресценция (зелено) на полистиренов (PS) филм (единично измерване) със идентични концентрации на сенсibiliзатор/емитер, както в течната фаза на нанокapsулите. Не се наблюдава UC-флуоресценция от PS филма. Моментът на стартиране на потока от синтетичен въздух ( $20.5/79.5, \text{O}_2/\text{N}_2$ ) е маркиран на всеки плот. (c) – дълговременен експеримент ( $> 5\text{ hours}$ ) за NFC – базиран филм със  $8.8\text{ }\mu\text{m}$  допълнителен защитен слой от нанокapsулоза. Кривите са усреднени по две измервания. Всички измервания са проведени при температура от  $26.3 \pm 0.8\text{ }^\circ\text{C}$  и константно общо налягане от  $1050\text{ mbar}$ . Дължина на вълната на възбуждане  $\lambda = 639\text{ nm}$ ; Интензитет  $139\text{ mW}\times\text{cm}^{-2}$ .

Изменението на интензитетите, както на закъснялата флуоресценция, така и на остатъчната фосфоресценция са проследени във времето. Интензитетите (I) са нормирани спрямо интензитетът преди стартирането на потока от кислород ( $I_0$ ), Фигура 10.27. Дори при усложнени условия – при висока относителна влажност, коефициентът на пропускане на кислород на синтезираните TEMPO-NFC филми, измерен със стандартен ОПТ-тестер е  $<0.001\text{ mL (STP) }\mu\text{m}\times\text{m}^{-2}\times\text{day}^{-1}\times\text{kPa}^{-1}$  при  $23^\circ\text{C}$  и  $20\%\text{ RH}$  е значително по-малка от точността на прибора.

## CHAPTER 11

### Защита на плътно заселените триплетни състояния

**Мотивация:** В тази глава ще бъдат представени различни технологични решения, базирани на приложението на консуматори на синглетен кислород (*sacrificial singlet oxygen scavenger*, наречени по-нататък SSOS). Тези молекули реагират (необратимо) със синглетния кислород, и минимализират свободния кислород, който може да участва в окислителните процеси. По-нататък, ще бъде демонстрирано, че тези защитни групи реагират само с кислорода в синглетно състояние, и не реагират с кислорода в основно триплетно състояние. Тази защита става активна само в присъствието на възбудено състояние на сенсibiliзатора или външен стимул.

**Забележка:** Тези изследвания са проведени с помощта на DFNI E 02/11 – SunStore-проект, подпомогнат от Фонд „Научни изследвания“ (ФНИ).

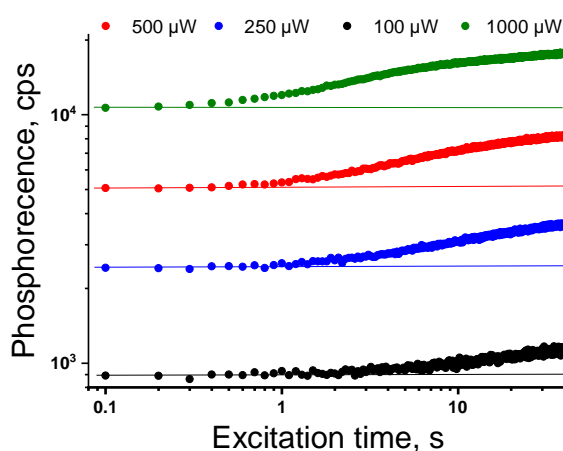
#### 11.1. Обратимо присъединяване на кислород към сенсibiliзаторна молекула

**Мотивация:** Сенсibiliзаторната молекула беше модифицирана чрез въвеждане на групи, функциониращи като уловки за синглетен кислород с цел защита на основната порфиринова структура от фото-оскидация. Беше постигнато и допълнително преимущество - обратимо свързване на синглетния кислород, така че след процедура на термична деактивация, молекулярната уловка функционира отново.

Принципът на действие е представен на Фигура 11.1, използвайки примера на Pd(II)порфирин, декориран с антраценови подгрупи в *meso*-позициите на макроцикъла. Демонстрирано е [318], че антрацените са способни на обратимо свързване със синглетен кислород. Доказахме, че е възможно свързването на кислород към всяка от четирите въглеродородни суб-единици (стъпка 4, Фигура 11.1) и доказахме съответният (O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> адукт. Критично важно е, че енергийните нива (триплетни и синглетни) на сенсibiliзатора не са изменени съществено, като функция на декорарирането с кислородните уловки.



На Фигура 11.4 е представено зараждането на фосфоресценцията на модифицирания сенсбилизатор **11-Pd** като функция на продължителността на експозицията и за различни интензитети на възбуждане (площта на петното на възбуждане е приблизително  $1 \times 10^{-2} \text{cm}^{-2}$ ). Както се вижда от Фигура 11.4 (зелените кръгове) при умерена интензивност от приблизително  $100 \text{mW} \times \text{cm}^{-2}$  сигналът нараства за около 5-6 секунди, докато при по-нисък интензитет, времето на нарастване е значително по-дълго (Фигура 11.4, черните точки). Важно е да се отбележи, че експерименталната атмосфера съдържаше 100 ppm кислород: този факт демонстрира основната слабост на избраната защитна техника – могат да бъдат деактивирани само малки количества кислород.



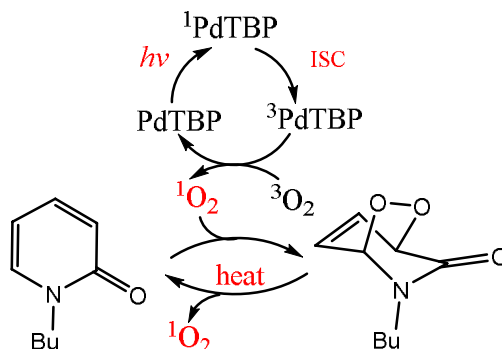
**Фигура 11.4:** Зависимост на времето на нарастване на фосфоресценцията (при  $\lambda=798 \text{ nm}$ ) за молекулата на **11-Pd**, измерена в атмосфера, контаминирана с 100 ppm кислород като функция на интензитета на възбуждане. *Условия:* HeNe лазер; В толуол; Моларна концентрация -  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; Стайна температура.

## 11.2. Кислородна защита на триплетните ансамбли, подчиняваща се на външни стимули

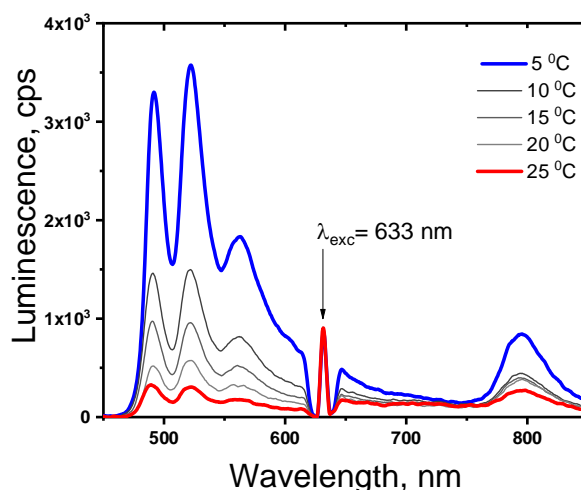
*Мотивация:* В тази глава ще демонстрирам [G21] свързване на синглетния кислород, базиран на *N-butyl-2-pyridone (NBP)*, използван като температурно-зависима защита на триплетните ансамбли от фото-оксидация, причинена от синглетния кислород. Ще бъде показано, че при ниска температура синглетният кислород ще бъде активно присъединяван, докато при повишаване на температурата, ефективността на присъединяването и оттам на защитата на триплетния ансамбъл, ще бъдат съществено по-ниски.

Схемата на използваната реакция е показана на Фигура 11.6. Облъчването на сенсбилизатора (PdTBP), разтворен в смес от толуол (80 % vol.) и NBP- (20% vol.) води

до формирането на N-butyl-2-pyridone ендопероксиди (ЕРО). Тази реакция е строго температурно зависима [324], следователно ЕРО се разпадат термично и освобождават кислород (ние не сме изследвали реакцията в подробности, затова предполагаме, че кислородът е в триплетно състояние) и съответният въглеводород. Реакцията е циклична с поредица от присъединявания / разпадания.



**Фигура 11.6:** Обратимо присъединяване на синглетен кислород към N-butyl-2-pyridone.  $^1\text{PdTBP}$  обозначава първото възбудено синглетно състояние на сенсбилизатора (възбудяне в Q-линията);  $^3\text{PdTBP}$  обозначава първото възбудено триплетно състояние на сенсбилизатора.



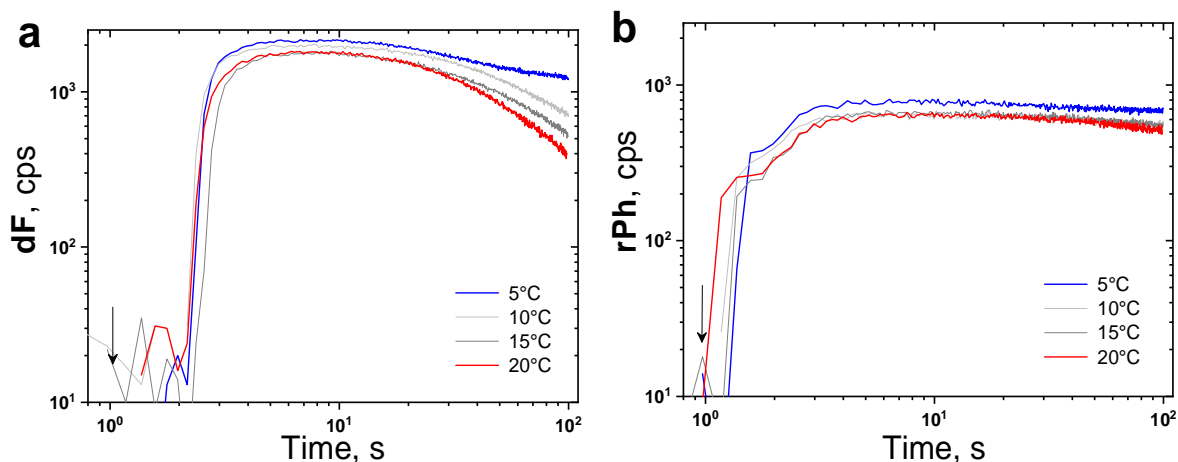
**Фигура 11.8:** Зависимост на луминесценцията от температурата на образеца. UC-двойка PdTBP / BDP, разтворени в смес от 20 % vol. N-butyl-2-pyridone / толуол; **Условия:** Интензитет –  $12\text{mW}\times\text{cm}^{-2}$ ; HeNe лазер; Концентрации на сенсбилизатора (PdTBP) и емитера (BDP) –  $1\times 10^{-5}\text{ M}$  /  $2\times 10^{-4}\text{ M}$ , съответно; Нормални условия (oxygen saturated solvents). Непрекъснато възбуждане; Луминесцентните спектри са записани на 100-та секунда след началото на облъчването. Всяка точка е измервана на нова позиция, достатъчно отдалечена от предходната точка на измерване.

На Фигура 11.8 е показан луминесцентният спектър на UC-двойката PdTBP / BDP разтворена в толуол (80 % vol.) и NBP- (20% vol.). Емитерът е 3,10-bis(3,3-dimethylbutyn-1-yl)perylene (BDP). В среда, контаминирана с кислород, и двата сигнала – на закъснялата флуоресценция ( $\lambda = 526\text{ nm}$ ) и остатъчната фосфоресценция ( $\lambda = 800\text{ nm}$ ) ще бъдат модулирани, и ще изпитват съществени загуби. Съществено е да се отбележи, че загубите



са съществено различни за двата сигнала – интензитетът на UC-сигнала е много по-силно повлиян.

На Фигура 11.9 е показана времевата стабилност на сигналите на **dF** и на **rPh** в среда, наситена с кислород като функция на температурата на образца. Вижда се ясно, че възможността на NBP да свързва кислород зависи силно от температурата.



**Фигура 11.9:** (а) – Времева зависимост на сигнала на закъснялата флуоресценция ( $\lambda = 526$  nm) за различни температури. (б) – Времева зависимост на сигнала на остатъчната фосфоресценция ( $\lambda = 800$  nm) за различни температури. *Условия:* същите като за Фигура 11.8. Стрелката на всяка графика обозначава началото на оптичното напompване.

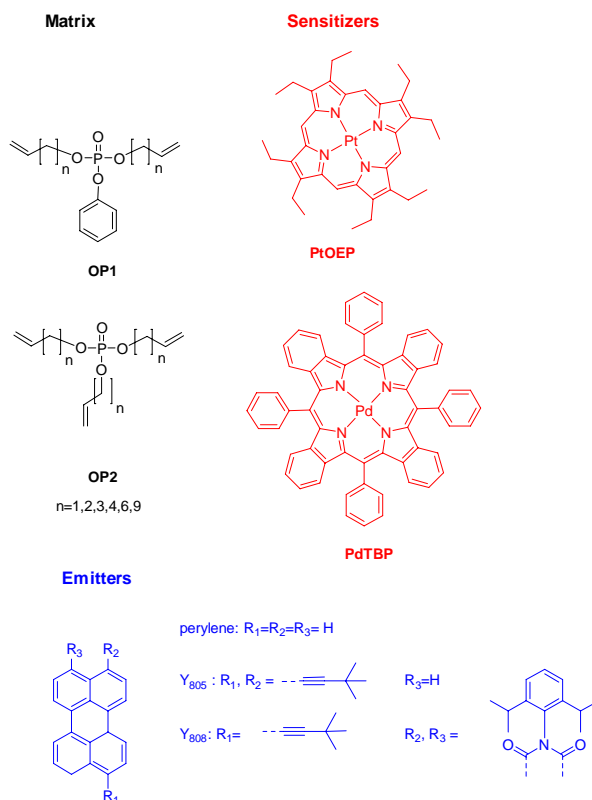
От Фигура 11.9а се вижда, че процесът на TTA-UC зависи много по-силно от концентрацията на остатъчния кислород, отколкото остатъчната фосфоресценция Фигура 11.9б: тъй като образецът е обемен, не съществуват граници (интерфейси) за дифузията на кислород в основно състояние. Този факт деомонстрира и границите на приложение на представената концепция – до кислородни концентрации, сравними с концентрациите на насищане в толуол (стаяна температура) от порядъка на 200 $\mu$ M.

### 11.3. Ненаситени органофосфати – селективна защита срещу фотооксидацията, предизвикана от синглетния кислород

**Мотивация:** В тази глава ще представя [G14] семейство от ненаситени органофосфати, синтезирани в нашата група, които реагират ефективно със синглетния кислород, но не реагират с кислорода в основно състояние. Същевременно, тези матрици служат като много добър разтворител на активните UC-субстанции, така че не е необходим съпътстващ разтворител. По този начин се увеличава драстично концентрацията на ненаситени терминални двойни връзки, така че оригинално синтезираната SSOS-матрица позволява **дълговременна защита** (повече

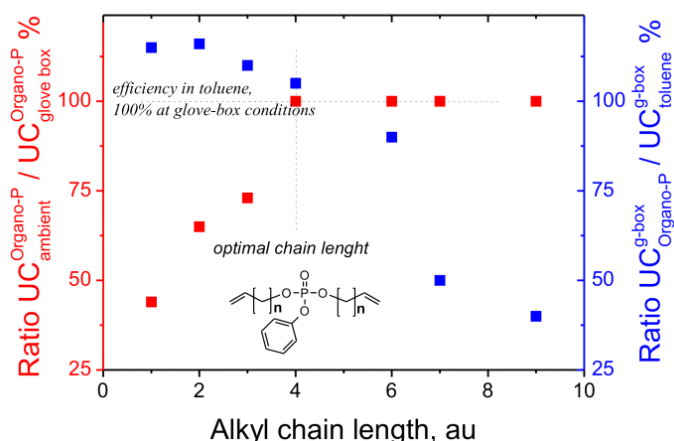
от 1000 часа) в наситена с кислород атмосфера на оптически създадени триплетни ансамбли. Това постижение беше защитено със световен патент [P23].

Използваните материални композиции са представени на Фигура 11.10. Ненаситените органофосфати (OP) са ниско вискозни и служат като добър разтворител както за сенсibiliзатора, така и за емитера, и не реагират с молекулярния кислород (при температури по-ниски от 80°C).



**Фигура 11.10:** Структури на използваните ненаситени органофосфати, сенсibiliзатори и емитери.

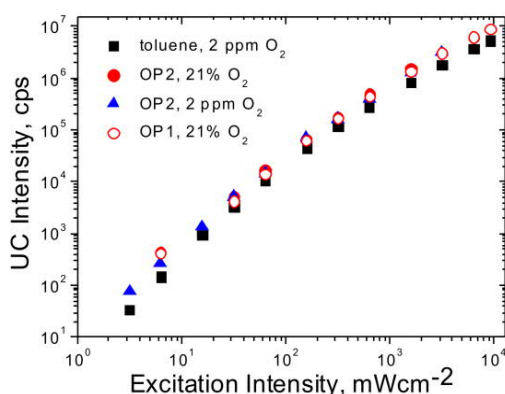
На Фигура 11.11 е направено сравнение на отношението на квантовият добив (UC-QY<sup>s</sup>) получен за двойката PtOEP/ perylene, разтворен в съответния органофосфат и разтворен в толуол, и двата образца в безкислородна среда (сините квадрати) като функция на дължина на OP-алкилната верига. Сравнени са и UC-QY<sup>s</sup> за образци, разтворени в OP, но работещи в безкислородна среда и при наситена с кислород среда (червени квадрати). При малка дължина на алкилната верига ( $n \leq 4$ ) ефективността OP е дори по-висока от тази в толуол. От друга страна, при  $n > 6$  се вижда, че ефективността на TTA-UC процеса в безкислородна среда и в наситена с кислород атмосфера е една и съща!



**Фигура 11.11:** (червени квадрати) – Отношение на UC-QY за UC- двойката (PtOEP/peryene) разтворени в OP1, измервани в наситена с кислород среда и в glove-box; (сини квадрати) – Отношение на UC-QY за UC- двойката (PtOEP / perylene) разтворена в OP1 или толуол, измервани в условия на glove-box и като функция на дължината  $n$  на алкилната верига.

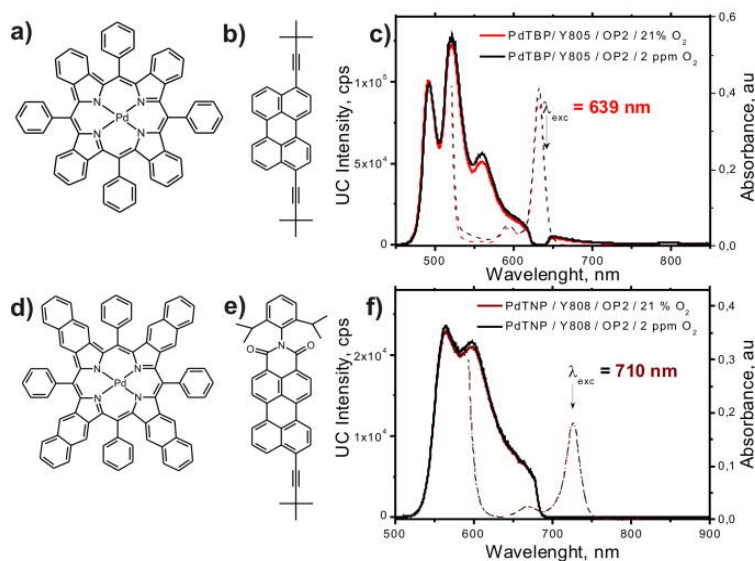
За всички UC-измервания, от Фигури 11.11, 11.12 и 11.14, моларната концентрация на активните багрила е идентична:  $C_{\text{sensitizer}}=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ ,  $C_{\text{emitter}}=2 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ , както и диаметърът на петното на напмпване - 1000  $\mu\text{m}$ .

Както се вижда от Фигура 11.13, дифузията на кислорода в OP е ниска, така че разтвореният кислород е ковалентно свързан напълно, затова UC-флуоресценцията в наситена с  $\text{O}_2$  и в безкислородна среда е приблизително еднаква (в стационарен режим, cw-напмпване).



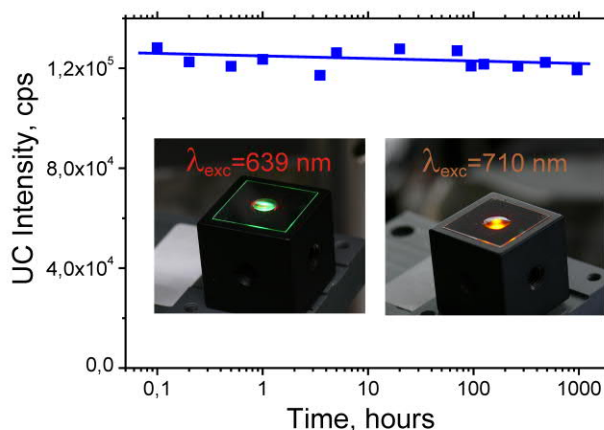
**Фигура 11.13:** Зависимост на UC-емисия като функция на интензитета на напмпването за двойката PtOEP/peryene, разтворена в различни разтворители и атмосферни условия, както следва: черни квадрати – толуол (glove-box); червени запълнени кръгове - OP2 (наситен  $\text{O}_2$ ); сини триъгълници – OP1 (glove-box); червени кръгове - OP1 (наситен  $\text{O}_2$ ). UC-флуоресценцията е измерена след достигане на стационарен режим.

С цел да се докаже универсалния характер на защитата на триплетните ансамбли от фото-оксидация, оргонофосфатните разтворители бяха приложени за две други UC-двойки (Фигура 11.14).



**Фигура 11.14:** Структури на UC-двойките – (a) сенсibilизатор (PdTBP) и (b) емитер (Y805); (c) Спектри на UC-двойката PdTBP/Y805 разтворена в OP2 при различни условия – in glove – box (черна непр. линия) и наситен O<sub>2</sub> (червена непр. линия), при  $\lambda = 639$  nm. Структури на UC-двойките – (d) сенсibilизатор (PdTNP) и (e) емитер (Y808); (f) Спектри на UC-двойката PdTNP/Y808 разтворена в OP2 при различни условия – in glove – box (черна непр. линия) и наситен O<sub>2</sub> (червена непр. линия), при  $\lambda = 710$  nm. За всички образци, поглъщането на Q-ивичката – пунктирна линия. За всички UC-измервания  $C_{\text{sensitizer}}=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ ,  $C_{\text{emitter}}=2 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ .

На Фигура 11.15 е демонстрирана дълговременна защита на UC-двойката PdTBP/Y805, разтворена в OP1 ( $n=4$ ), заедно с UC-двойката и PdTNP/Y808, разтворена в OP2 ( $n=4$ ). Интензитетът на възбуждане съответства на интензитета, събран от дадения сенсibilизатор при илюминация с 1 Слънце.



**Фигура 11.15:** Дълговременна защита на UC-флуоресценцията, за UC-двойка PdTBP/Y805/OP1 ( $n = 4$ ) при наситена с O<sub>2</sub> атмосфера. Интензитет на възбуждане -  $5 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ ; лазерно петно –  $3000 \mu\text{m}$  (непрекъснатата линия е за по-добра видимост). **Инсет:** Фотографии на UC-флуоресценция, получена от капка в наситена с O<sub>2</sub> атмосфера за PdTBP/Y805/OP1 ( $n = 4$ ), възбудена на  $\lambda = 639$  nm,  $\sim 40 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$  и PdTNP/Y808/OP2 ( $n = 4$ ), възбудена на  $\lambda = 710$  nm,  $\sim 35 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ , съответно (дневно осветление, без допълнителни оптически филтри).

## ГЛАВА 12

### **Напълно оптично, едновременно и минимално инвазивно тестване на температурата и кислородното съдържание в злокачествени клетки**

*Мотивация:* Всички биохимични реакции, отговорни за клетъчните функции са екзотермични или ендотермични, и се осъществяват в органели, експонирани на различно кислородно съдържание и са ко-регулирани от вътреклетъчното температурно разпределение. Моята цел е да демонстрирам за първи път (i) независимо, (ii) вътреклетъчно, (iii) минимално инвазивно и (iv) проведено в реално време T- и O<sub>2</sub>-тестване посредством процеса на TTA-UC в нанокapsулирана матрица от мека материя с изявена възможност за присъединяване на синглетен кислород.

*Забележка:* Тази изследвания бяха подкрепени от Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany и Грант # 732794 “Nano-confined photonic system for detection of breast cancer spread to the lymph nodes”, H2020-ICT-2016-1, Photonics KET: НуроSens – Проект, ЕУ.

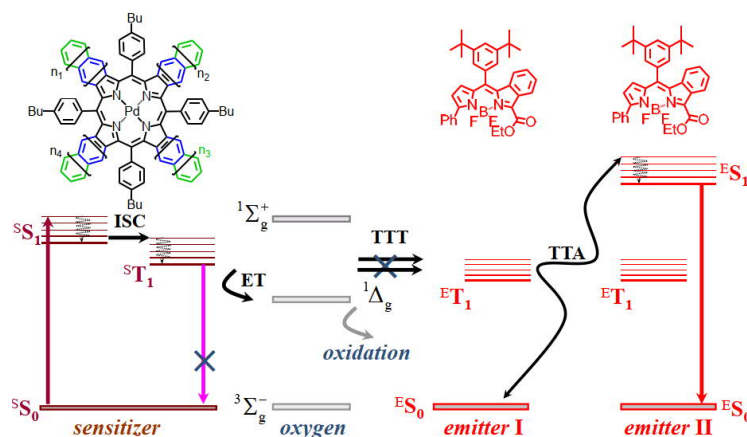
В дисертацията е направен обстоен анализ на известните методи за измерване на вътреклетъчна температура и съдържание на кислород. Като пример за съществуващите нерешени технологични проблеми, ще цитирам [295, 194] “...the local temperature change is probably the single biggest source of error in optical sensors for oxygen...”. Още повече, че съществуващите методи [306] интерферират с метаболизма на клетката.

Сумирайки доводите, изтъкнати на страници 279-282 от дисертацията, може да се направи заключението, че все още вътреклетъчното, независимо и минимално инвазивно определяне на локалната температура и кислородна концентрация представлява съществен технологичен и научен проблем.

Под “минимално инвазивна тестване процедура” се разбира че:

- (i) – O<sub>2</sub>&T-тестването не променя рН-стойността на клетката; Вискозността ѝ; Не тригерира нежелани химически реакции; Не интерферира с метаболизма на клетката.
- (ii) – Критично изискване е измерването да не е еднократно, а да е възможно проследяването в динамичен режим на O<sub>2</sub>&T измененията, като следствие на клетъчния отговор на външни въздействия – болестотворни влияния, замърсяване на средата на

обитание и лекарства. Комбинирането на технологиите на нанокапсулането [12, 311] и процеса на аниhilационна *up*-конверсия [G15, G16], ни позволи да създадем наносензор, който е в състояние да разграничи влиянието на O<sub>2</sub> концентрацията, локалната T, и локалната дифузия на O<sub>2</sub>. При внимателно оптимизиране на пропускливостта на обвивката на наносензора към кислород е възможно да се постигне състояние, в което скоростта на проникване на кислород да е много по-малка от скоростта на химическото му свързване с молекулите на SSOS, така че за времето на напомващия импулс, наносензора е напълно свободен от кислород. Следователно, ако се измери съотношението на сигналите на **dF** и **rPh** (Фигура 12.1) ще бъде известна локалната температура. Ако се измери времето за нарастване на сигнала на **dF**, то това ще е мярка за началната концентрация на кислород в наносензора. Тази оригинална идея беше успешно реализирана експериментално.



Фигура 12.1: Опростена схема на TTA-UC в атмосфера, контаминирана с кислород.

На страници 283-286 са описани селекционните критерии, на които трябва да отговарят сенсibiliзаторите, емитерите и молекулите на консуматорите на синглетен кислород.

## 12.1. Оптимизиране на материала на ядрото на наносензора

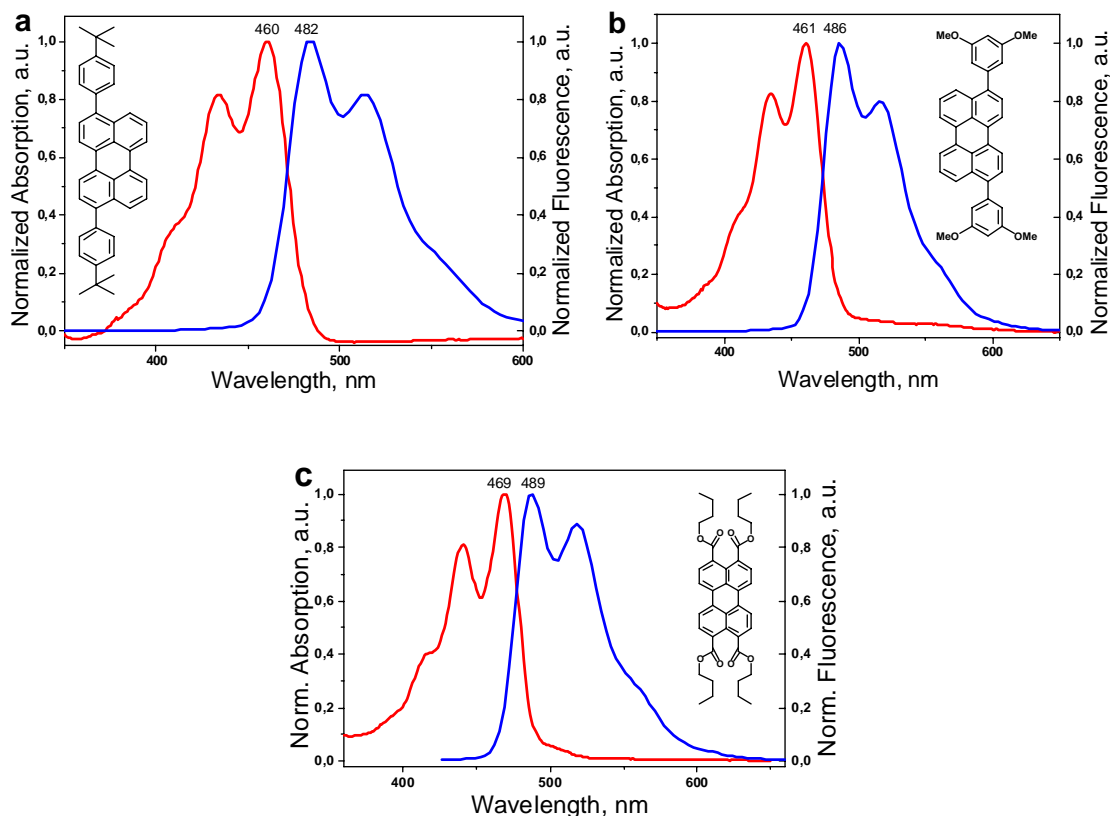
В таблица 12.1 са представени експерименталните параметри, които бяха променени с цел да се постигнат оптимални параметри на O<sub>2</sub>&T наносензора. Варирани бяха съотношението восък/масло (T<sub>G</sub> на матрицата), типа на тензидите (техният хидрофилен-липофилен баланс, от HLB = 15.3 до HLB = 10.0), амфифилността на емитерните молекули, структурата на емолиентите както и Q-линията на сенсibiliзаторите, като цяло – повече от  $\Sigma = 2 \times 10^5$  оптимизационни стъпки (!).

**Table 12.1:** Оптимизиране на T<sub>G</sub> матрицата на ядрото на наносензора: параметри

<b>Emitter molecules</b> (hydrophobicity tuning)	Y805 / Y833 / Y921 3×
<b>Sensitizer molecules</b> Q-band absorption tuning	PdTBP / PdTNP 2×
<b>Matrix material</b> Wax type, T <sub>melting</sub>	Carnauba wax / Beeswax / Paraffin wax 3×
<b>Emollients</b> Natural oils	Rice bran oil / Argan oil / Soybean oil / Peanut oil 4×
<b>Surfactants</b> Non-ionic, biocompatible	Tween 81 / Tween 80 / Brij 78 / 3×
<b>Amphiphilicity tuning</b> Emollient type	OMe-PEG350 / TX100 / Glycerol / L- $\alpha$ -Lecithin 4×
<b>T<sub>G</sub> tuning</b> Wax / Oil Ratio	30/70; 40/60; 50/50; 60/40; 70/30 5×
<b>Amphiphilicity tuning</b> Emollient amount	0,3% wt / 0,6% wt / 1,2% wt / 1,8% wt 4×
<b>Temperature</b> Calibration points	5°C / 10°C / 15°C / 20°C / 25°C / 30°C / 35°C / 40°C / 45°C 9×

### 12.1.2. Материална композиция

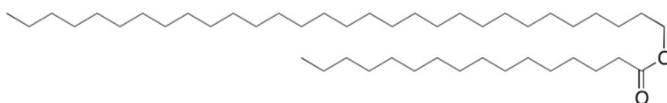
(1) – За всички предварителни оптимизационни експерименти, концентрацията на сенсублизатора беше константна,  $1 \times 10^{-5}$  M.



**Фигура 12.4:** Абсорбционни (червената линия) и флуоресцентни (синята линия) спектри на емитерите **a**, **b** and **c**. **Инсет:** Структури на: **(a)** – 3,10-Bis(4-*tert*-butylphenyl)perylene, обозначен като Y805; **(b)** – 3,9(10)-bis(3,5-dimethoxyphenyl) perylene обозначен като Y833; **(c)** – 3,4,9,10-tetra(butoxycarbonyl) perylene, обозначен като Y921.

(2) – Емитерните молекули са деривати на перилена, с нарастваща амфибилност (A). Моларната концентрация беше константна,  $2 \times 10^{-4}$  M. Структурите на синтезираните в моята група емитери са показани на Фигура 12.4. Докато Y805 е напълно хидрофобен, Y833 и Y921 са с нарастваща амфибилност: -  $A_{Y805} < A_{Y833} < A_{Y921}$ . Тъй като абсорбционните спектри са почти идентични, чрез декорацията на централната структура е постигнато модулиране на локалната подвижност на емитерната молекула, и от там на параметрите на ротационната дифузия, (RD).

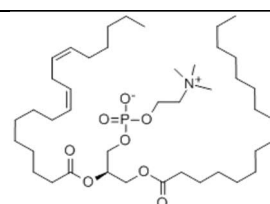
(3) – Матрицата на ядрото трябва да осигури нарастваща RD за температурен интервал с център – физиологично съществената температура от 36° C. Използваните материали (хранителни добавки, утвърдени от FDA) са представени на Фигура 12.5.

	Main ingredient / structure
<b>Beeswax</b> Composition	 Monoesters 35%, Hydrocarbons 14%, Diesters 14%, Triesters 3%, Hydroxy monoesters 4%, Hydroxy polyesters 8%, Acid esters 1%, Acid polyesters 2%, Free fatty acids 12%, Free fatty alcohols 1%
<b>Carnauba wax</b> Composition	Aliphatic esters 40 %, Diesters of 4-hydroxy-cinnamic acid 21.0 %, $\omega$ -Hydroxycarboxylic acids 13.0 %, Fatty alcohols 12 %, Predominantly derived from acids and alcohols in the C26-C30 range

Фигура 12.5: Композиция на използваните естествени восъци. Структура на основните инградиенти.

(4) – Като модулатори на температурата на встъкляване, и същевременно като SSOS защита от синглетен кислород са използвани серия от естествени масла.

(5) – Като емулиенти – модулатори на зависимостта на процеса на ТТА-UC от температурата са използвани макромолекулите, показани на Фигура 12.6.

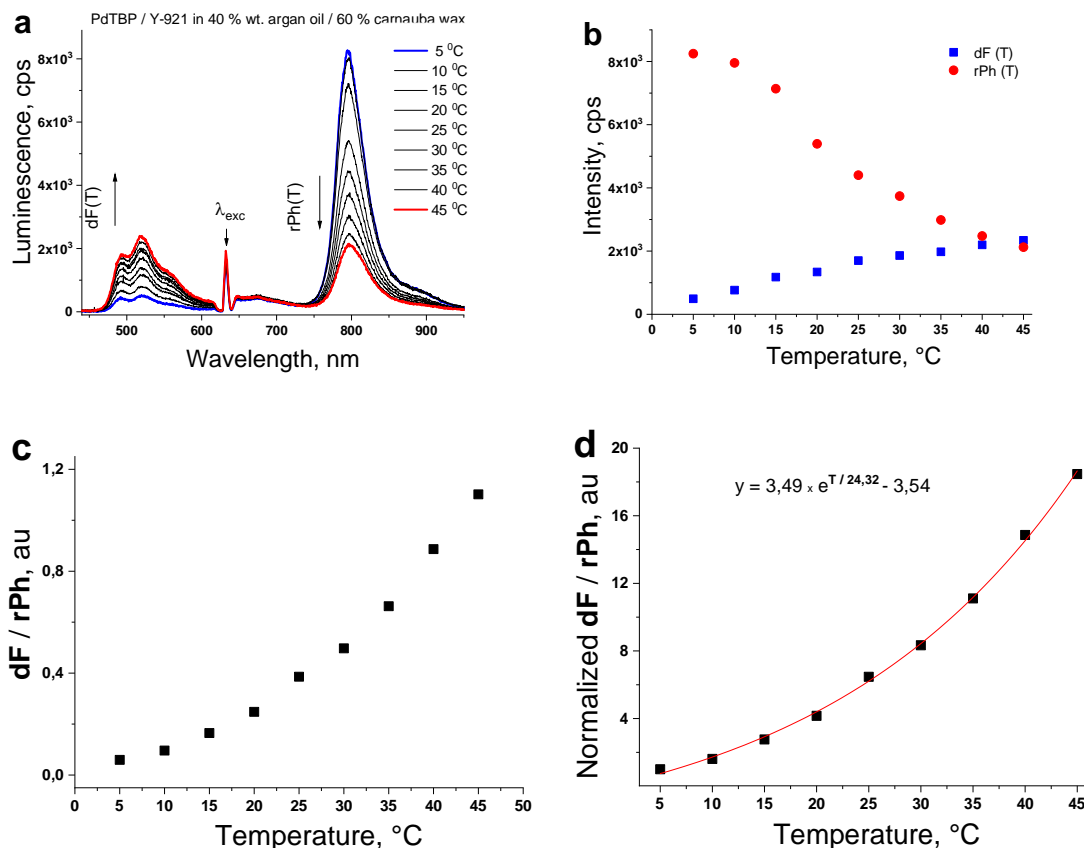
Poly(ethylene glycol) methyl ether marked further as: <b>OMe-PEG<sub>350</sub></b>	<b>a</b>	
polyethylene glycol p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl ether (Triton X-100), marked further as: <b>TX100</b>	<b>b</b>	
<b>Glycerol</b>	<b>c</b>	
L- $\alpha$ -Lecithin, marked further as: <b>Lecithin</b>		<b>d</b>

Фигура 12.6: Структури на използваните емулиенти: **a** – OMe-PEG<sub>350</sub>; **b** – Triton X-100; **c** – glycerol; **d** – lecithin.



### 12.1.3. Процедура за Т-измерване

Тъй като формата на спектрите на **dF** и **rPh** не се изменя по време на измерването, вместо интегрален сигнал, може да се използва поведението на максимума на сигнала.

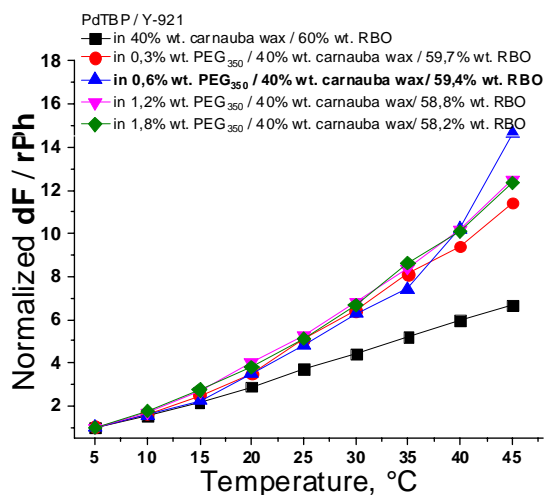


**Фигура 12.7.** Схематично – процедура за напълно-оптично и ратиометрично тестване на температурата чрез *биосъвместим* органогел, капсулиращ ТТА-УС системата. (a) – Луминесценция на ТТА-УС, състояща се от PdTBP / ВСР in 40 % wt. argan oil / 60 % castor wax; (b) – Температурна зависимост на сигналите на **dF** (сини квадрати) и **rPh** (червени кръгове); (c) – Зависимост на отношението **dF/rPh** от локалната температура; (d) – Нормиране на съотношението **dF/rPh** по отношение на стойността при  $T = 5^\circ$ ; Червената крива е експоненциален фит за експерименталните точки.

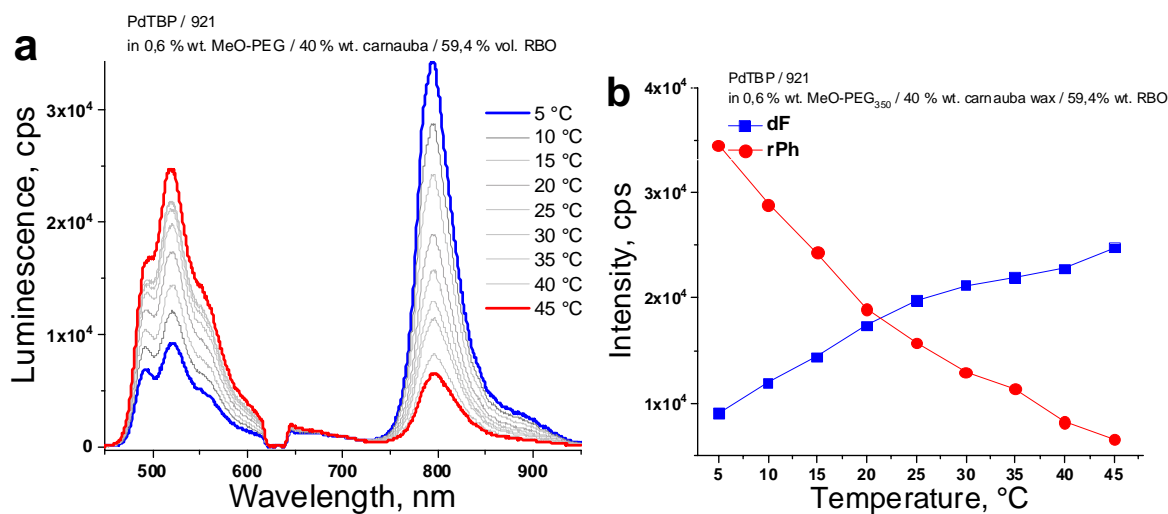
Ратиометричният отклик на ТТА-УС системата, поместена в биосъвместима органогелна матрица е предствен на Фигура 12.7a. Интензитетите на **dF** (Фигура 12.7a,  $\lambda = 520$  nm) и **rPh** (Фигура 12.7a, of  $\lambda = 795$  nm) са сравними и без използване на допълнителни оптични филтри. На Фигура 12.7d е представен крайния резултат на нормираната температурна калибровъчна крива (стойности на отношението **dF/ rPh** за най-ниската температура се използва като параметър за нормиране). Тази калибровъчна крива е валидна само за стойности на **dF/ rPh**, измерени в стационарен режим – т.е. когато първоначалната концентрация на кислорода в наносензора е консумирана напълно.

На страници 290 – 298 от дисертацията са описани експериментите довели до намирането на оптималното съотношение сенсibiliзатор / емитер / восъчно-маслена

матрица / емолиент с цел постигане на максимална защита на наносензора и оптимална температурна чувствителност. От Фигура 12.22 (сини триъгълници) се вижда, че материалната композиция PdTBP / Y921 / 0,6% wt. OMe-PEG<sub>350</sub> / 40% wt. carnauba wax / 59.6% wt. RBO показва повече от 15 пъти изменение на отношението **dF/ rPh** за температурен интервал от  $\Delta T = 5^{\circ}\text{C} - 45^{\circ}\text{C}$  разположен около  $\sim 36^{\circ}\text{C}$ .



**Фигура 12.22:** Температурна зависимост на нормираното отношение **dF / rPh** за ТТА-UC система, базирана на PdTBP / Y921, поместена в матрица с изменяща се % wt. концентрация на OMe-PEG<sub>350</sub>. **Условия:** Атмосфера ( $\text{O}_2 > 20\% \text{ vol.}$ );  $I_{\text{exc}} = 20\text{mW}\times\text{cm}^{-2}$ ; Дължина на вълната на възбуждане  $\lambda = 635$ .



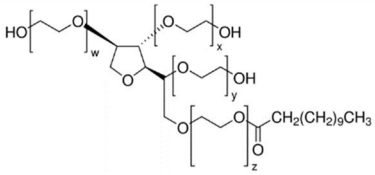
**Фигура 12.23:** (a) – Луминесцентни спектри на UC-система, състояща се от PdTBP / Y921, поместена в матрица, съдържаща 0,6% wt. OMe-PEG<sub>350</sub>, / 40% wt. carnauba wax / 59,4% wt. RBO за различни температури; (b) – Температурна зависимост на отношението на сигналите на **dF** (at  $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ ) и **rPh** (at  $\lambda_{\text{max}}=795 \text{ nm}$ ). **Условия:** Наситена с кислород атмосфера ( $\text{O}_2 > 20\% \text{ vol.}$ );  $I_{\text{exc}} = 20\text{mW}\times\text{cm}^{-2}$ ;  $\lambda_{\text{exc}} = 635$ . Спектрите са записани в момента  $t = 200 \text{ s}$  след началото на оптичното напояване.

От Фигура Фигура 12.23b се вижда, че сигналът **dF** нараства монотонно, докато сигналът на **rPh** намалява монотонно, което заедно със сравнимите интензитети (Фигура 12.23.a) опростява значително оптичната регистрация, и допринася за устойчивостта и възпроизводимостта на резултатите.

## 12.2. Биосъвместими наночастици за Т-измервания в клетъчни култури

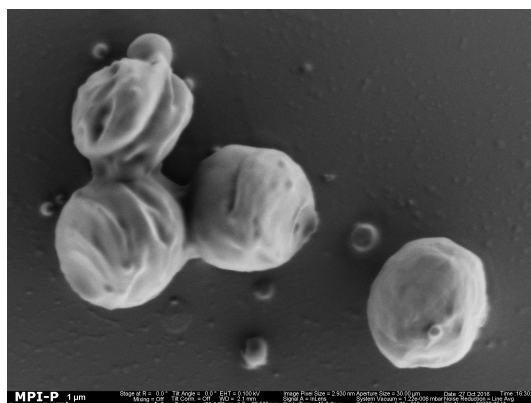
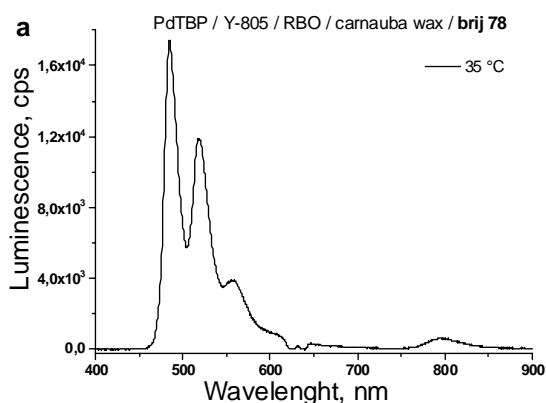
**Мотивация:** Тук ще представя биосъвместими наночастици, изградени от вещества определени от FDA като хранителни добавки, демонстриращи ефективна защита срещу деактивация от синглетен кислород и оптимизирани за тестване на физиологично-съществени температури.

Допълнителен проблем създава фактът, че в тримерна среда (3D-environment) процесът на дифузия на кислород към сърцевината на наносензора нараства значително. Този факт влияе на устойчивостта и възпроизводимостта на Т-тестваща нано-система. Тъй като целта е приложение в живи клетъчни култури, изборът на тензиди е значително ограничен – до тези с изявена биосъвместимост. На Фигура 12.24 са представени структурите на използваните биосъвместими тензиди.

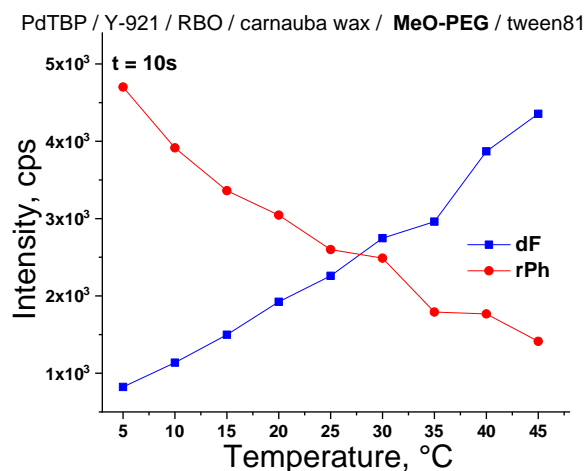
polyethylene glycol octadecyl ether <b>brij 78</b>	
Polyethylene glycol sorbitan monolaurate <b>Tween 20</b>	 <p style="text-align: right;"><b>b</b></p>
polyoxyethylenesorbitan monooleate (w + x + y + z = 20) <b>tween 81</b>	

**Фигура 12.24:** Структури на биосъвместимите тензиди: **a** – Brij 78; **b** – Tween 20; **c** – Tween 81.

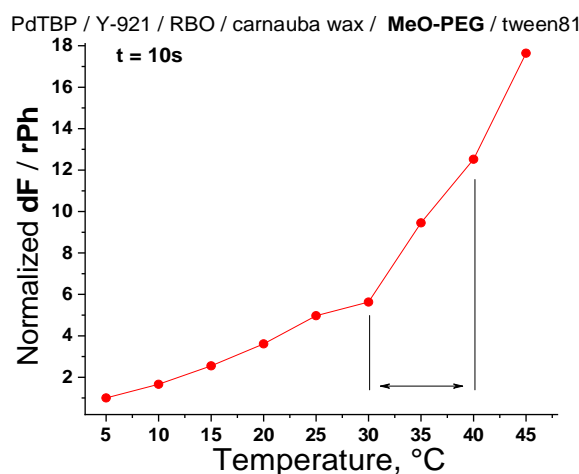
На Фигура 12.25 е представен пример на синтезираните наносензори, луминесцентен спектър (ляво) и SEM-микрограф (дясно).



**Фигура 12.25:** (а) – Луминесцентен спектър на водна дисперсия (10% wt. дисперсна фаза) на UC – наночастици: материална композиция на ядрото – PdTBP / Y805 / 40 % wt. carnauba wax / 60 % wt. RBO; surfactant – brij 78 за конкретна температура –  $T = 35^\circ\text{C}$ . Условия:  $\lambda_{\text{exc}} = 635 \text{ nm}$ ; Наситена с кислород атмосфера над водната фаза; (b) – SEM-микрограф на наносензорите.



**Фигура 12.29:** Температурна зависимост на сигналите на **dF** ( $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ ) и **rPh** ( $\lambda_{\text{max}}=795 \text{ nm}$ ) за водна дисперсия (10% wt. дисперсна фаза) на UC – наносензори: материална композиция на ядрото – PdTBP / Y921 / 39,4 % wt. carnauba wax / 60 % wt. RBO / 0,6% wt. MeO-PEG<sub>350</sub>; surfactant – tween 81; Условия:  $\lambda_{\text{exc}} = 635 \text{ nm}$ ; наситена с кислород атмосфера над водната фаза; Температурен диапазон:  $\Delta T \sim 5^\circ\text{C} - 45^\circ\text{C}$ ; Време на интегриране  $t_{\text{AQ}} = 200 \text{ ms}$ ; Спектрите се получени в момента  $t = 10 \text{ s}$  след началото на оптичкото напояване.



**Фигура 12.30:** Температурна зависимост на нормираното отношение **dF / rPh** за водна дисперсия (10% wt. дисперсна фаза) на UC – наносензори: материална композиция на ядрото – PdTBP / Y921 / 39,4 % wt. carnauba wax / 60 % wt. RBO / 0,6% wt. MeO-PEG<sub>350</sub>; surfactant – tween 81; Условия:  $\lambda_{\text{exc}} = 635 \text{ nm}$ ; Температурен диапазон:  $\Delta T \sim 5^\circ\text{C} - 45^\circ\text{C}$ ; Време на интегриране  $t_{\text{AQ}} = 200 \text{ ms}$ ; Спектрите се получени в момента  $t = 10 \text{ s}$  след началото на оптичкото напояване.

Както се вижда от Фигура 12.29, сигналите на **dF** и **rPh** имат отново сравними интензитети. Трябва да се отбележи, че дисперсиите на наносензорите разсейват силно лъчението на напояващия лазер. Благодарение на голямото вълново отстояние на сигналите на **dF** и **rPh** един от друг, специално подбран notch-филтър подтиска ефективно халото на разсеяният лазер. Отново (Фигура 12.29), NC-композицията (PdTBP / Y921 / carnauba wax / RBO / MeO-PEG<sub>350</sub> / tween 81) демонстрира **строго**

**монотонно нарастване** на  $dF$ -сигнала при нарастване на температурата на образеца (т.е. в рамките на петното на напompване), а сигналът на  $rPh$  - **строго монотонно намаляване**. Отношението  $dF / rPh$  се изменя повече от **2,5** пъти във **физиологичния** температурен прозорец:  $\Delta T \sim 30^{\circ}C - 40^{\circ}C$  (показан на Фигура 12.30). Това позволява достигането на температурна чувствителност от порядъка на  $\delta T = 100$  mK, измерена по оптичен метод в атмосфера, наситена с кислород.

### 12.3. Биосъвместими наночастици за $O_2$ -измервания в клетъчни култури ....

*Мотивация:* В тази глава ще се демонстрира експерименталната реализация на оригиналната идея за измерване на  $O_2$  - **чрез времето на нарастване на закъснялата флуоресценция** (сигналът на TTA-UC,  $dF$ ). Използването на времето на нарастване на  $dF$  във физически ограничената среда (с контролирана дифузия на кислород) на наносензора като мярка за стационарната концентрация на  $O_2$ , а след това стационарното значение на отношението  $dF / rPh$  като мярка на локалната  $T$ , осигурява независимостта на измерваните величини и пълният интегритет на  $T \& O_2$ -тестващата методология.

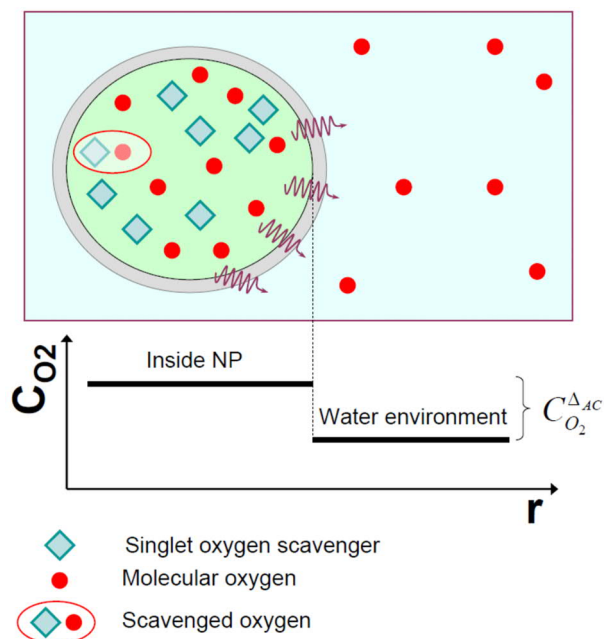
(1) Демонстрираната методология е **минимално инвазивна**, защото тестващите субстанции са капсулирани в биосъвместими матрици и не участват в метоболизма на клетката, а генерираният в рамките на измерването синглетен кислород е ковалентно свързан към уловките, разположени в наносензора.

(2) Методологията за едновременно тестване на  $T \& O_2$  използва дифузията на кислорода в основно състояние, разтворен в клетъчната плазма / лимфатичната течност, като при наличието на достатъчен „ $O_2$  свързващ капацитет“, доставянето на информация за *еволюцията на следените параметри* е логично следствие на предложената техника.

На страници 305 – 314 от дисертацията е описано характерното поведение на TTA-UC процеса в среда контаминирана с кислород, и по-специално дифузията на кислород през 3D-интерфейс на наносензора. Беше установено, че 3D-дифузията е съществено висока, и е необходимо да се търсят нови биосъвместими консуматори на синглетен кислород (SSOS) и да се работи в среда с модифицирано съдържание на кислород, имитиращ концентрацията на кислород в режим на хипоксия.

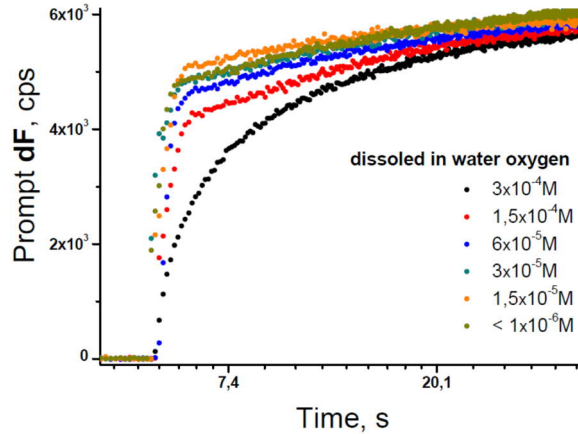
### 12.3.2. Наносензори, пренесени от наситена с кислород среда в среда с понижено кислородно съдържание

С цел увеличаване на „O<sub>2</sub> свързващия капацитет“ на наносензора, част от SSOS – материала RVO (масло от оризови люспи) беше заменено с Squalene [314] (естествен терпен, екстрахиран от черният дроб на акула), който не изменя съществено T-отклика на TTA-UC процеса.

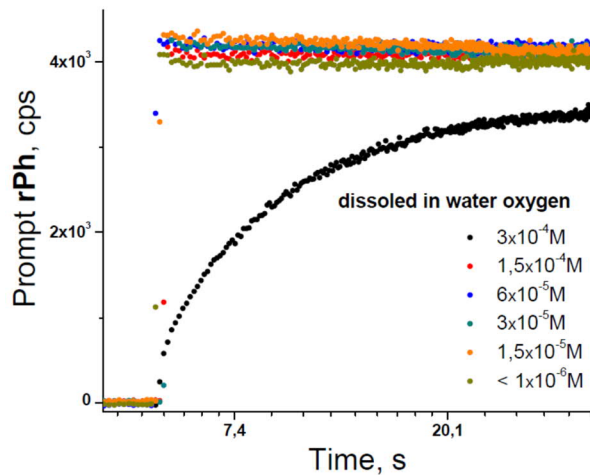


**Фигура 12.44:** Схематично – дифузия на кислород в 3D-нанообект, за случая “Наносензори, пренесени от наситена с кислород среда / среда с понижено кислородно съдържание”. Наносензорите са синтезирани и съхранявани в наситена с кислород среда. За измерванията се използват свежи образци – 1 час след приготвянето им. NC-дисперсията беше смесена с вода с различна кислородна концентрация. След 1 час еквилибриране, се предполага че кислородната концентрация вътре в NC е по-висока от разтворения в околната вода кислород, но пропорционална на тоталната концентрация на кислород в непрекъснатата фаза. **Условия:** Стайна температура; Дистилирана вода; Атмосферно налягане – 1 atm.

На Фигури 12.45 и 12.46 са представени динамичният отклик на сигналите на **dF** и **rPh** в случая “Наносензори, пренесени от наситена с кислород среда в среда с понижено кислородно съдържание”: водната фаза беше еквилибрирана до стайна температура в атмосфера (над водната фаза, съдържаща наносензора) с концентрация на кислород, изменяща се по логаритмичен закон, като тоталното налягане на атмосферата беше константно - 1 atm.: от 20% O<sub>2</sub>- **нормоксия** [315] до 1% O<sub>2</sub> - **хипоксия** [315].



**Фигура 12.45:** Зависимост на времето на нарастване на сигнала на **dF** (at  $\lambda_{\max}=520$  nm) като функция на кислородната концентрация в непрекъснатата фаза (показани на фигурата). УС – наносензори: *материална композиция на ядрото* – PdTBP / Y921 / 39,4 % wt. carnauba wax / 30% wt. RBO / **30% wt. Squalene** / 0,6% wt. MeO-PEG<sub>350</sub>; *surfactant* – tween 81; **Условия:** водна дисперсия (5% wt. дисперсна фаза); Свеж образец NC, използван 1 след приготвянето;  $\lambda_{\text{exc}} = 635$  nm; Концентрацията на кислород в непрекъснатата фаза е показана на графиката; Време на еквилибриране = 1 hour; Образецът е изолиран от околната атмосфера; Стайна температура; Налягане – 1 atm; Време на интегриране  $t_{\text{AQ}} = 100$  ms; Диаметър на петното на възбуждане = 890  $\mu\text{m}$ ; Интензитет =  $8\text{mW}\times\text{cm}^{-2}$ ; Данните за събирани само в продължение на импулса на напомпване с продължителност = 40s;

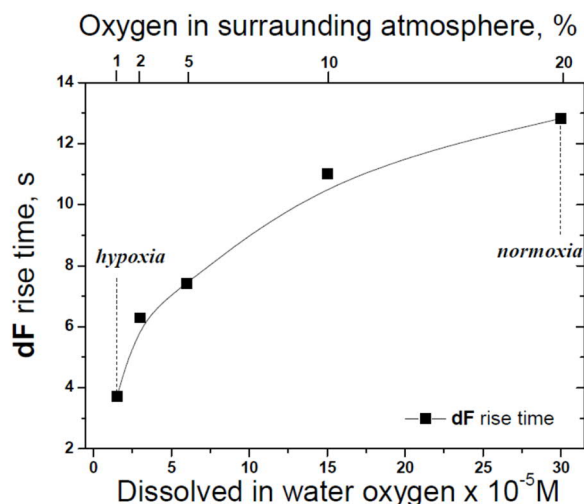


**Фигура 12.46:** Зависимост на времето на нарастване на **rPh** (at  $\lambda_{\max}=795$  nm) като функция на кислородната концентрация в непрекъснатата фаза (показани на фигурата). УС – наносензори: *материална композиция на ядрото* – PdTBP / Y921 / 39,4 % wt. carnauba wax / 30% wt. RBO / **30% wt. Squalene** / 0,6% wt. MeO-PEG<sub>350</sub>; *surfactant* – tween 81; **Условия:** водна дисперсия (5% wt. дисперсна фаза); Свеж образец NC, използван 1 след приготвянето;  $\lambda_{\text{exc}} = 635$  nm; Концентрацията на кислород в непрекъснатата фаза е показана на графиката; Време на еквилибриране = 1 hour; Образецът е изолиран от околната атмосфера; Стайна температура; Налягане – 1 atm; Време на интегриране  $t_{\text{AQ}} = 100$  ms; Диаметър на петното на възбуждане = 890  $\mu\text{m}$ ; Интензитет =  $8\text{mW}\times\text{cm}^{-2}$ ; Данните за събирани само в продължение на импулса на напомпване с продължителност = 40s;

Както се вижда (Фигура 12.46), сигналът на **rPh** не е така чувствителен към измененията на кислородната концентрация. Обратно, сигналът на **dF** демонстрира **силна зависимост** от кислородното съдържание над непрекъснатата фаза (Фигура 12.45).

Това позволява да се построи калибровъчна крива (Фигура 12.47), при която съществува еднозначно и обратимо съответствие между времето на нарастване на сигнала на **dF** и концентрацията на разтворения в непрекъснатата фаза кислород. Диапазонът на кислородно съдържание се простира от режим на **нормоксия** до **изразена хипоксия**.

(1) За първи път (без примери в публикуваната литература до пролетта на 2016) е реализиран метод за минимално инвазивно измерване на кислород в клетъчна среда.

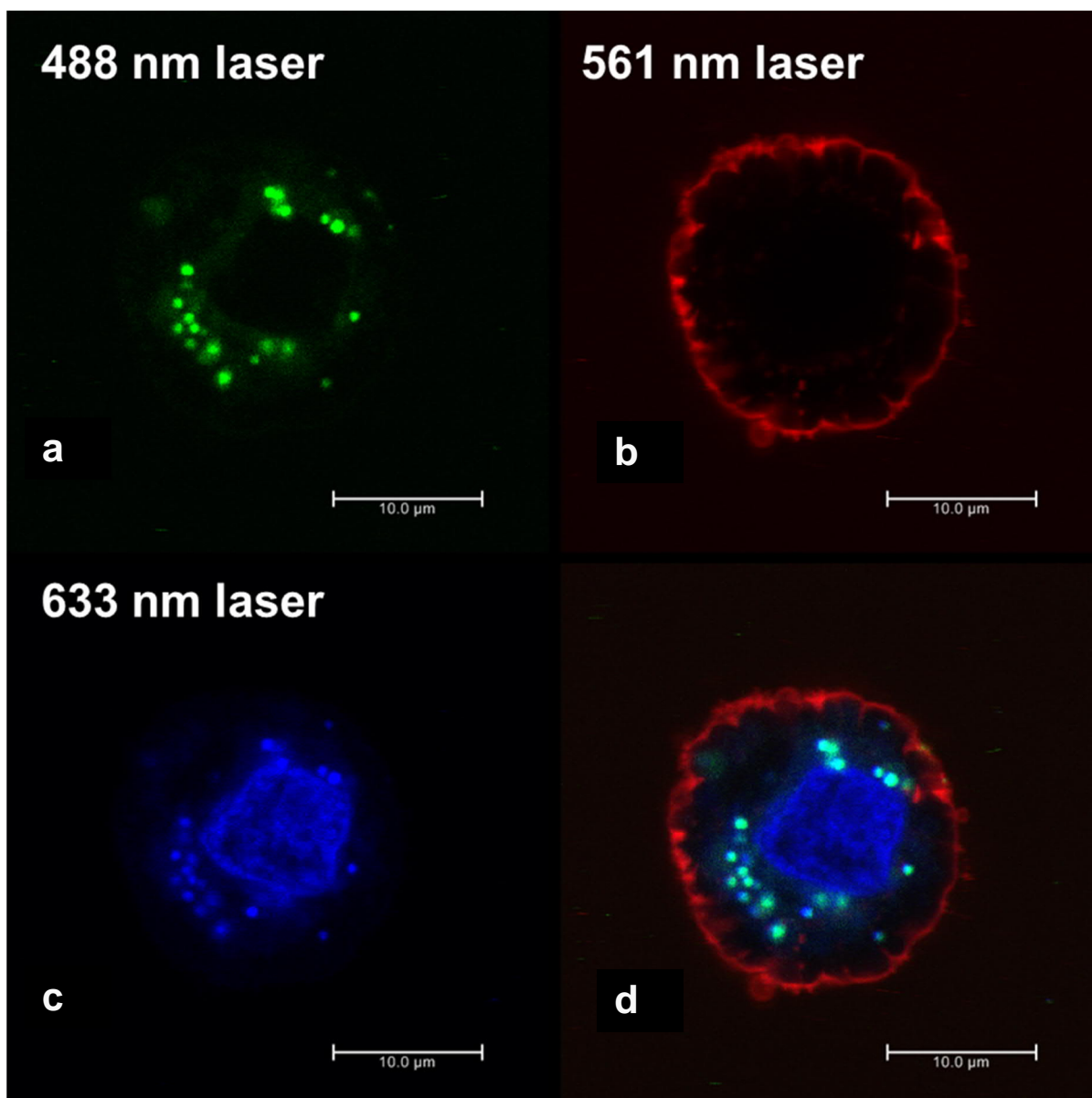


**Фигура 12.47:** Зависимост на времето на нарастване на **dF** (at  $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ ) като функция на концентрацията на кислород в непрекъснатата фаза (показана на фигурата) чрез  $\text{O}_2$  – наносензорите, описани на Фигура 12.45.

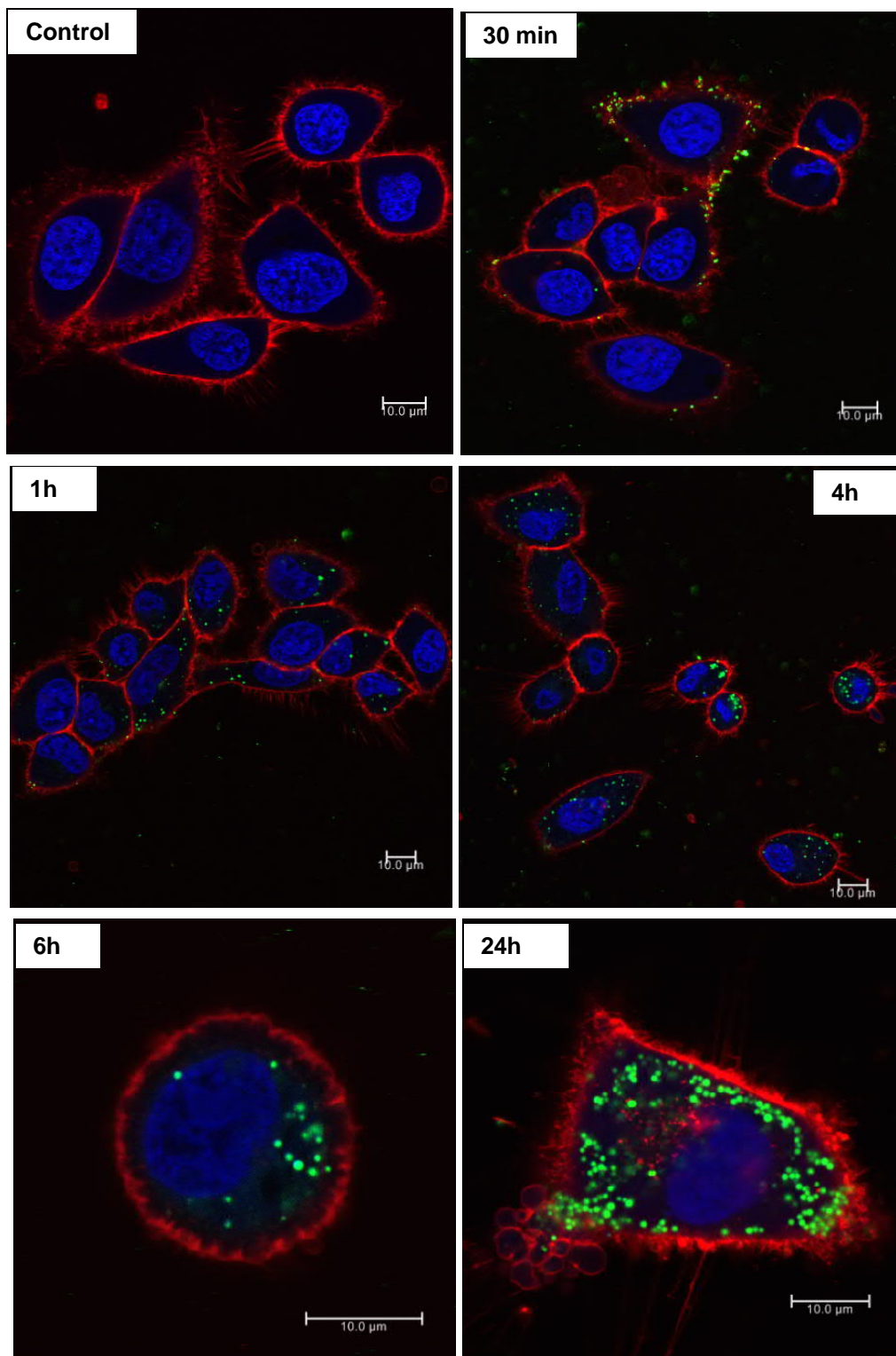
(2) Наносензорът демонстрира строго монотонно намаляване на **dF**-времето на нарастване, при намаляване на концентрацията на кислорода.

(3) Наносензорът е изграден (до повечето от 90 % wt.) от утвърдени от FDA хранителни добавки, което увеличава силно биосъвместимостта на метода.



12.4. Визуализация на тестващите T&O<sub>2</sub> наносензори

**Фигура 12.48:** Флуоресцентни микрографи на HeLa клетки инкубирани за една нощ със сензорни-NP, с концентрация  $2 \text{ mg} \times \text{mL}^{-1}$ . **(a)** – А CLSM-микрограф на HeLa клетки със сензорни-NP, възбудени с  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ . Емисия се регистрира от  $\Delta\lambda_{\text{ems}} = 510\text{-}540 \text{ nm}$ . Този диапазон съвпада с флуоресцентния спектър на емитера Y921, който участва в ТТА-UC двойката. В този емисионен / възбуждащ диапазон няма други емитиращи / поглъщащи багрила; **(b)** – А CLSM- микрограф на HeLa клетки със сензорни-NP, възбудени с  $\lambda_{\text{exc}} = 561 \text{ nm}$ . Емисия се регистрира от  $\Delta\lambda_{\text{ems}} = 570\text{-}600 \text{ nm}$ . Този диапазон съвпада с флуоресцентния спектър на багрилото, използвано за обагряне на мембраната на цитоплазмата (CellMask™Orange); **(c)** – CLSM- микрограф на HeLa клетки със сензорни-NP, възбудени с  $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ . Емисия се регистрира от  $\Delta\lambda_{\text{ems}} = 650\text{-}710 \text{ nm}$ . Този диапазон съвпада с флуоресцентния спектър на багрилото, използвано за обагряне на клетъчното ядро, (DRAQ5) и на остатъчната фосфоресценция на сензибилизатора (PdTBP), който участва в ТТА-UC двойката. **(d)** – Интегрален CLSM- микрограф на HeLa клетки със сензорни-NP, получен чрез числено комбиниране на отделните образи **(a)**, **(b)** and **(c)**. **Забележка:** Цветовете използвани на Фигура 12.48 не са реални, използвани са за по-добра видимост.



**Фигура 12.49:** Поглъщане на сензорните-NP от HeLa клетки, концентрация  $2\text{mg}\times\text{mL}^{-1}$ . NP-композиция: материална композиция на ядрото – PdТВР ( $1\times 10^{-4}\text{M}$ ,  $900\ \mu\text{L}$ ) / Y921 ( $1\times 10^{-3}\ \text{M}$ ,  $1800\ \mu\text{L}$ ) / 39,4 % wt. carnauba wax (114,5 mg) / 30% wt. RBO (90 mg) / 30% wt. Squalene (90 mg) / 0,6% wt. MeO-PEG<sub>350</sub> (5,4 mg) / surfactant – Tween 20 (5 mL с 1% воден разтвор). Различните времена на инкубация са показани на микрографите. Идентични условия на възбуждане / емисия както на Фигура 12.48. Всички микрографи са числено комбинирани, както Фигура 12.48d. На тази фигура, сензорните -NPs са оцветени в зелено.

Време-зависимото проникване (uptake) / поглъщане на сензорните-NP от HeLa клетките е показано на Фигура 12.49. Вижда се, че восъчно-маслените сензорни - NP не проникват в клетъчното ядро.

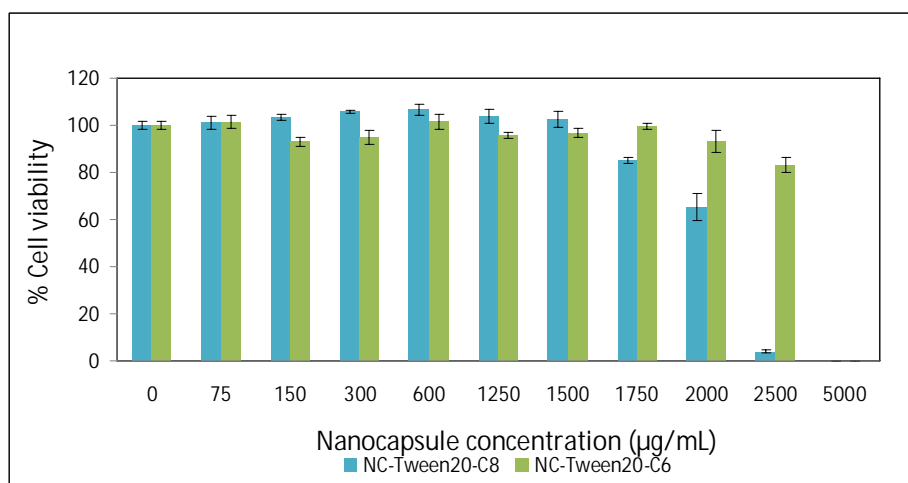
## 12.5. Изследване на клетъчната токсичност на тестващите T&O<sub>2</sub> наносензори

На страници 319 – 324 от дисертацията са представени направените изследвания за клетъчната токсичност на тестващите T&O<sub>2</sub> наносензори. Като пример, на Фигура 12.53 е представена цитотоксичността на наносензорите като функция на количеството на капсулираните активни TTA-UC молекули, като е използван тензида (Tween 20,) показал най-ниска цитотоксичност.

Материални композиции:

**NC-Tween20-C8:** NP-composition: *core material composition* – PdTBP ( $8 \times 10^{-5}$  M, 900  $\mu$ L) / Y921 ( $1.6 \times 10^{-4}$  M, 1800  $\mu$ L) / 39,4 % wt. carnauba wax (114,5 mg) / 30% wt. RBO (90 mg) / 30% wt. Squalene (90 mg) / 0,6% wt. MeO-PEG<sub>350</sub> (5,4 mg) / *surfactant* – tween 20 (5 mL of 1 % aqueous solution) – **higher dye load.**

**NC-Tween20-C6:** NP-composition: *core material composition* – PdTBP ( $6 \times 10^{-5}$  M, 900  $\mu$ L) / Y921 ( $1,4 \times 10^{-4}$  M, 1800  $\mu$ L) / 39,4 % wt. carnauba wax (114,5 mg) / 30% wt. RBO (90 mg) / 30% wt. Squalene (90 mg) / 0,6% wt. MeO-PEG<sub>350</sub> (5,4 mg) / *surfactant* – tween 20 (5 mL of 1% aqueous solution) – **lower dye load.**

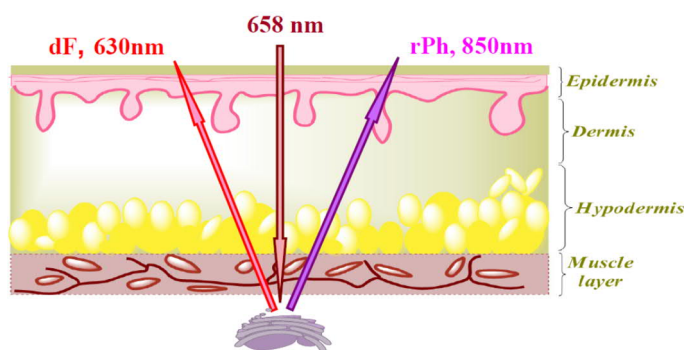


**Фигура 12.53:** Цитотоксичност на сензорни-NP, съдържащи различни концентрации на TTA-UC багрила и различни концентрации на дисперсната фаза (показани на фигурата) на NP-дисперсията: NP съдържащи голяма концентрация на TTA-UC багрила (синьо) и NP съдържащи ниска концентрация на TTA-UC багрила (зелено).

Както се вижда от Фигура 12.53, увеличаването на количеството на капсулираните ТТА-УС багрила води до намалена виталност на HeLa клетките, особено ако концентрацията на тестващите - NP е по-висока от  $1500 \mu\text{g}\times\text{mL}^{-1}$  (синята хистограма). Обратно, намаляването на ТТА-УС багрилата позволява да се увеличи концентрацията на тестващите - NP до  $2000 \mu\text{g}\times\text{mL}^{-1}$  (зелената хистограма).

## 12.6. T&O<sub>2</sub>-тестване в клетъчна цитоплазма чрез ТТА-УС нанокapsули, оптимизирани по отношение на абсорбционните / разсейващи свойства на човешката кожа, близо до гръдните лимфни възли

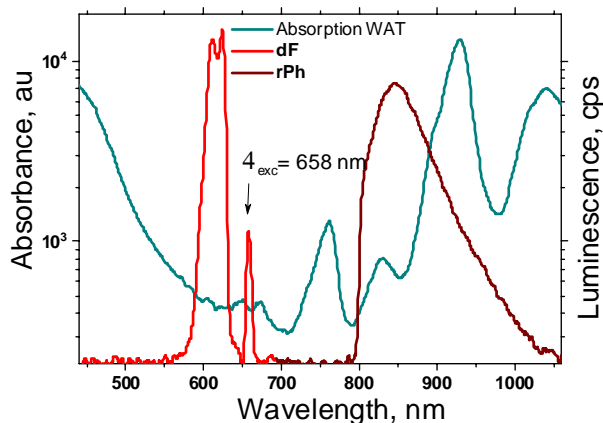
**Мотивация:** Проникването и емисията на светлина през тъканите е ограничено от силното взаимодействие с тъканните компоненти, и особено с окислородения хемоглобин (oxygenated hemoglobin, HbO<sub>2</sub>) и бялата мастна тъкан (WAT). Този факт ограничава силно възможностите за оптично не-инвазивно тестване. С цел да минимизираме оптичните загуби, както на напояващия лазер (и по този начин да намалим фото-токсичността на метода), така и от разсейване / поглъщане на информацията носещото излъчване на **dF & rPh**, беше необходимо да се създаде нова УС-двойка сенсоризатор / емитер, работеща в тесния оптически прозорец –  $\Delta\lambda = 630 \pm 850 \text{ nm}$ . Поясняваща схема на експеримента е представена на Фигура 12.54.



**Фигура 12.54.** Схематично – демонстрация на идеята за минимално инвазивно подкожно (*subcutaneous*) напълно оптично тестване на локалните T&O<sub>2</sub>.

Тези изсиквания ни принудиха да осъществим **нова, не-ортодоксална оптимизационна стратегия** за процеса на ТТА-УС. Досега, всички синтетични усилия [312] бяха насочени към създаване на УС-двойки с **максимално голямо** анти-Стоксово отместване на *ир*-конвертираната закъсняла флуоресценция. В конкретният случай е необходима *ир*-конвертирана закъснялата флуоресценция с **минимално анти-Стоксово** отместване, при това с централна дължина на вължината по-голяма от  $\lambda > 600 \text{ nm}$ , за да се **избегне**

поглъщането от  $\text{HbO}_2$ . Същевременно, остатъчната флуоресценция трябва да има централна дължина на вълната около  $\lambda \sim 850 \text{ nm}$ , за да се избегнат загубите от разсейване от WAT.

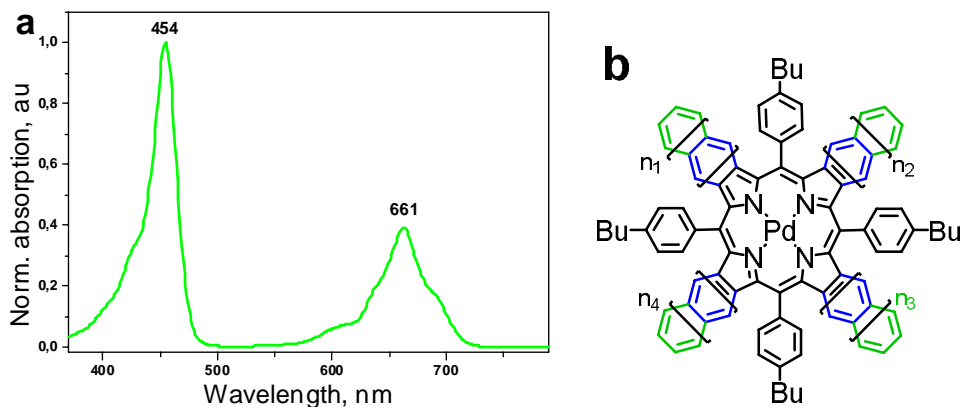


**Фигура 12.55:** Оптически загуби, причинени от WAT-тъканта (синята линия) сравнени със спектрите на закъснялата флуоресценция (**dF**, червената линия) и остатъчната фосфоресценция (**rPh**, кафявата линия) възбудени в *up*-конверсионен режим, използвайки дълбоко-червена светлина с интензитет  $40\text{mW}\times\text{cm}^{-2}$ , получен от UC-NP: *материална композиция на ядрото* – Y-894 / DBOV-Mes / 40 % wt. carnauba wax / 30 % wt. RBO / 30 % wt. squalene; *surfactant* – tween 20.

На Фигура 12.55 са сравнени спектралните загуби, предизвикани от WAT-тъканта с емисионните спектри на **dF** и **rPh** – сигнали, възбудени в *up*-конверсионен режим (използвайки дълбоко-червена светлина  $\lambda = 658 \text{ nm}$ , с нисък интензитет  $40\text{mW}\times\text{cm}^{-2}$ ).

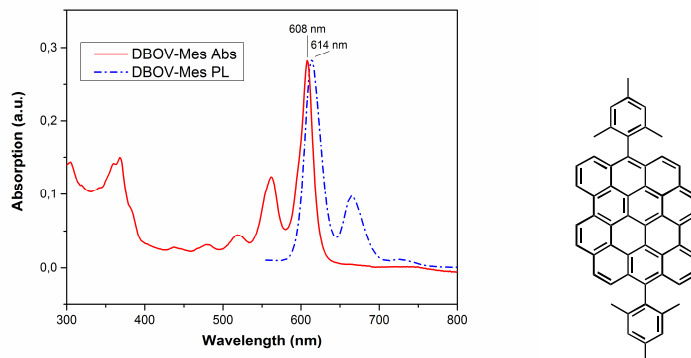
### Материална композиция на образца

(1) – Сенсбилизатор (Фигура 12.56) е семейството на смесени Pd(II) benzo / naphtho порфирини, означени с Y894. Синтезът им е докладван в Глава 3, Фигура 3.36. Моларната концентрация е  $1\times 10^{-3}\text{M}$  (в ядрото на NC) и е константна за всички измервания.



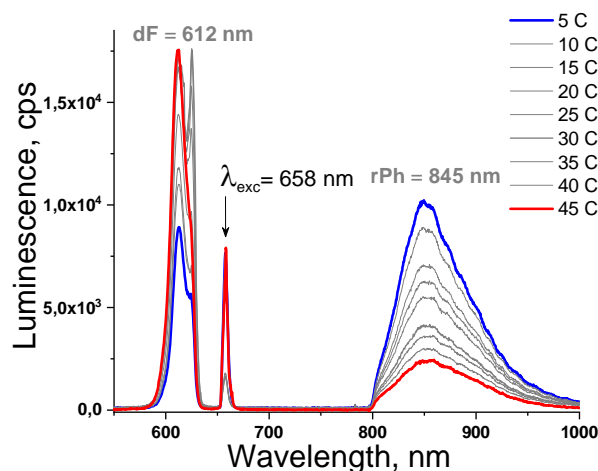
**Фигура 12.56:** (a) – Абсорбционен спектър на смесените benzo / naphtho порфирини (Y894), (b) – Обща структура на семейството Y894.  $n_i = 1$  или  $0$ ;  $i = 1-4$ ;

(2) – Емитерната молекула е Dibenzo[hi,st]ovalene (DBOV-Mes, Фигура 12.57), синтезирана в моята група, следвайки D. M. Coles et al. *NanoLett.* **2017**, 17, 5521–5525. Моларната концентрация е  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  (в ядрото на NC) и е константна за всички измервания.



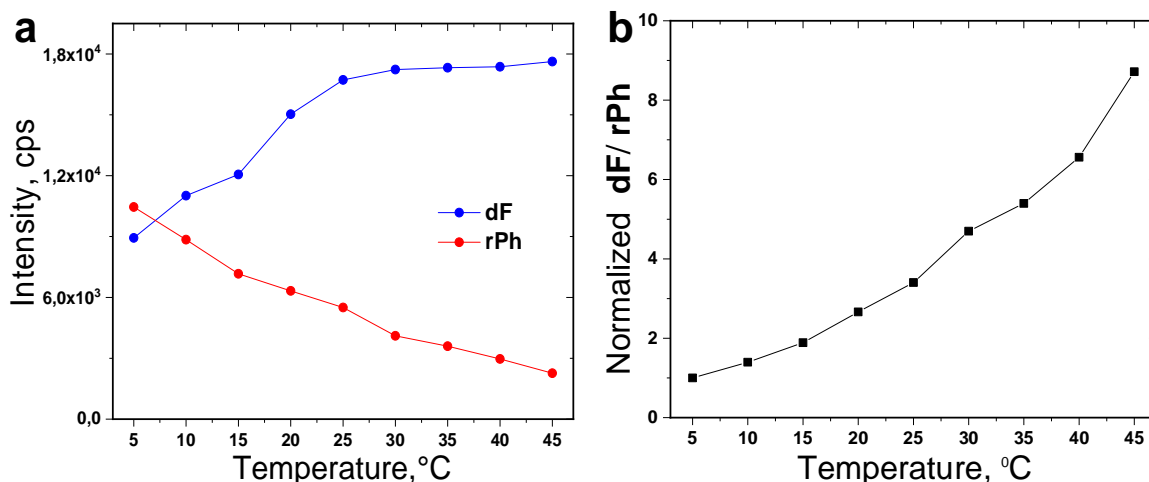
**Фигура 12.57:** (ляво) – Абсорбционен (червената линия) и флуоресцентен (синята линия) спектри на DBOV-Mes в толуол; (дясно) – Структура на DBOV-Mes.

На Фигура 12.59 е представена луминесценцията на T&O<sub>2</sub> наносензора, базиран на Y-894 / DBOV-Mes / 40% wt. carnauba wax / 30% wt. RBO / 30% wt. squalene; *surfactant* – Tween 20 като функция на температурата, в момента  $t = 15 \text{ s}$  след началото на оптичeskото напомване (т.е. стационарен режим на TTA-UC).



**Фигура 12.59:** Зависимост на луминесцентните спектри на UC-наносензорите за различни температури; материална композиция на ядрото – Y-894 / DBOV-Mes / 40% wt. carnauba wax / 30% wt. RBO / 30% wt. squalene; *surfactant* – Tween 20. **Условия:** водна дисперсия (6% wt. Дисперсна фаза,  $60 \text{ mg} \times \text{mL}^{-1}$ ); S/E моларно отношение **1:2**; S/E увеличен поне  $\times 3.3$  пъти;  $\lambda_{\text{exc}} = 658 \text{ nm}$ ; Среда – наситена с кислород атмосфера над водната фаза; Температурен диапазон (не се излиза от него):  $\Delta T \sim 5 \text{ }^\circ\text{C} - 45 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Време за еквилибриране = 1h; Образецът е изолиран от околната среда (няма изпарение на водната фаза, режим на наситени водни пари); Пълно налягане – 1 atm; Време на интегриране на опт. сигнал  $t_{\text{AQ}} = 100 \text{ ms}$ ; Диаметър на петното на възбуждане =  $890 \text{ }\mu\text{m}$ ; Интензитет на възбуждане =  $40 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ . Спектрите са регистрирани в момента  $t = 15 \text{ s}$  след началото на непрекъснатото оптичeskо напомване. Дебелина на образца  $d = 400 \text{ }\mu\text{m}$ ; Образецът е съхраняван за 24h при стайна температура; Наситена с кислород атмосфера.

Както е показано на Фигура 12.61, сигналите на **dF** и **rPh** и за новата UC-двойка имат сравними интензитети, дори при високи концентрации на активни молекули в ядрото на наносензора. Температурната калибровъчна крива е показана на Фигура 12.61b.



**Фигура 12.61:** (a) – Зависимост от температурата на **dF** (сини кръгове) и **rPh** (червени кръгове); (b) – Зависимост от температурата на нормираното отношение **dF / rPh** за UC-наносензор: *материална композиция на ядрото* – Y-894 / DBOV-Mes / 40% wt. carnauba wax / 30% wt. RBO / 30% wt. squalene; *surfactant* – Tween 20. *Условия:* водна дисперсия (6% wt. Дисперсна фаза, 60 mg×mL<sup>-1</sup>); **S/E** моларно отношение **1:2**; **S/E** увеличен поне × **3.3** пъти;  $\lambda_{\text{exc}} = 658 \text{ nm}$ ; Среда – наситена с кислород атмосфера над водната фаза; Температурен диапазон:  $\Delta T \sim 5 \text{ }^\circ\text{C} - 45 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Време за еквилибриране = 1h; Пълно налягане – 1 atm; Време на интегриране на опт. сигнал  $t_{\text{AQ}} = 100 \text{ ms}$ ; Диаметър на петното на възбуждане = 890  $\mu\text{m}$ ; Интензитет на възбуждане = 40 mW×cm<sup>-2</sup>. Спектрите са регистрирани в момента  $t = 15 \text{ s}$  след началото на непрекъснатото оптическо напомване. Дебелина на образца  $d = 400 \mu\text{m}$ ; Образецът е съхраняван за 24h при стайна температура; Наситена с кислород атмосфера.

NC-композиция (Y-894 / DBOV-Mes / 40% wt. carnauba wax / 30% wt. RBO / 30% wt. squalene; *surfactant* – Tween 20), **high load** демонстрира висока T-чувствителност – отношението **dF / rPh** се изменя повече от 9 пъти за температурния диапазон от  $\Delta T \sim 5 \text{ }^\circ\text{C} - 45 \text{ }^\circ\text{C}$ , т.е. високата температурна чувствителност е запазена дори при големи моларни концентрации на активните вещества.

Във физиологически важният температурен диапазон  $\Delta T \sim 30 \text{ }^\circ\text{C} - 40 \text{ }^\circ\text{C}$  отношението **dF / rPh** се изменя повече от 2.5 пъти. Това позволява да се постигне T-чувствителност до 100 mK, измерена по оптичен начин в среда наситена с кислород. Отново, и в клетъчна цитоплазма, сигналът на **dF** – **нараства монотонно** с нарастването на локалната температура, и същевременно, сигналът на **rPh** – **намалжава монотонно**. **Кислородната калибровъчна крива** се възпроизвежда и при тази UC-двойка.





## ПРИНОСИ

**П1.** Като резултат от моите изследвания, поредица от фундаментални ограничения за ефективното функциониране на процеса на *np*-конверсия (UC) бяха драстично преобразувани: *(i)* интензитетът на възбуждащата светлина; *(ii)* спектралната плътност на мощността на възбуждащата светлина; *(iii)* кохерентността на възбуждащата светлина. Процесът на триплет-триплетна аниhilационна *np*-конверсия (ТТА-UC) в матрица на мека материя, която представлява ядрото на моята дисертация, позволи: *(i)* да се намали интензитета на светлината на възбуждане повече от  $10^6$  пъти; *(ii)* да се използва спектрална плътност на мощността на възбуждащата светлина сравнима с **1 Слънце**; *(iii)* да се използва **некохерентна** светлина (например слънчево излъчване).

**П2.** Критични експериментални несъответствия между класическия случай на *p*-тип закъсняла флуоресценция (синоним за ТТА-UC), където оптически активните багрила са кокристализирали в органокристална матрица, и изследваният тук процес на ТТА-UC в матрица на мека материя (МММ) бяха демонстрирани и разяснени: *(i)* Беше доказано експериментално, че класическото предсказание за връзката между времето на затихване на закъснялата флуоресценция  $\tau_{df}^{MOEP}$  и времето на затихване на фосфоресценцията  $\tau_{ph}^{MOEP}$  т.е.  $\tau_{df}^{MOEP} = \tau_{ph}^{MOEP} / 2$  се изпълнява **само** за *единични моларни концентрации на сенсбилизатора МОЕР и специфична температура на образеца*, но в общия случай, това съотношение *не се изпълнява* (Гл. 2.7); *(ii)* Класическото описание, че концентрацията на синглетни състояния, създадени чрез процеса на ТТА зависи **само** от концентрацията на възбудените триплетни състояния – т.е.  $C_S^{MOEP} = C_T^{MOEP} \times C_T^{MOEP}$  също не описва адекватно експерименталните резултати демонстрирани за ТТА – процеса в матрица на мека материя (Гл. 8) (*императивно изискване за наблюдаване на това поведение е да се избегне неконтролираното замърсяване с кислород на образеца и активен контрол на температурата, и т.н.*).

**П3.** Беше показано, че степента на *локална подвижност* на участващите багрила е причина за различната ефективност на обмена на енергия между триплетните състояния, за “класическия” случай на кокристализирали в органокристална матрица оптически активни органични молекули и за процеса на ТТА-UC в МММ. В дисертацията беше изказана оригиналната хипотеза (Гл. 8.1), че *молекулната ротационна дифузия* (RD) е причината за огромните дистанции (експериментално доказано, Гл. 8.3) на дифузия на триплетната енергия. В “класическия” случай (като следствие на кокристализацията) UC-багрилата са “замръзнали” – във взаимна стеришна ориентация, която в общият

случай, не поддържа възможността за интензивен обмен на енергия в триплетно състояние. Противоположно, в случая на ТТА-УС в МММ, триплетната енергия мигрира на огромни разстояния (на порядъци по-големи от тези, предсказани от транспорта на маса - т.е. дифузионните коефициенти, определени от Stokes-Einstein съотношението); същевременно, УС-молекулите притежават свободата да заемат оптимално стерично положение (в рамките на времето на живот на възбуденото триплетно състояние) позволявайки интензифициране на ТТТ и ТТА процесите. Хипотезата за водещата роля на RD обяснява добре експерименталните факти: (i) ТТА-УС в МММ демонстрира повече от  $10^3$  пъти по-голям QY; (ii) ТТА-УС в МММ е екстремално чувствителна към много малки изменения на температурата – от порядъка на **100 mK** (Гл. 2, Гл. 12). Противоположно, “класическата” ТТА е почти нечувствителна към температурни изменения (от порядъка на 10 K).

**П4.** В дисертацията са дефинирани 4 емпирични Селекционни Правила (Гл. 3) за подбор на параметрите на синглетните и триплетни енергетични състояния на оптически активните багрила, които гарантират висок QY на процеса на ТТА-УС в матрица от мека материя. Следвайки тези правила, бяха идентифицирани голям брой ефективно функциониращи ТТА-УС молекулни системи; бяха демонстрирани за първи път поредица от технологични приложения, неописани дотогава (лято на 2006 г.) в литературата: (i) Беше демонстрирана първата ТТА-УС, възбудена от Слънцето (Гл. 3.3); *Това постижение беше патентирано в P26 и P30, признати световни патенти;* (ii) Експериментално беше доказан адитивният характер на използването на 2 различни сенсibiliзатора, работещи с ансамбъл от един и същ тип емитери (Гл. 3.6). Това експериментално постижение позволи, по принцип, същественото уширение на спектъра на възбуждане на ТТА-УС в матрица от мека материя; (iii) След успешни синтетични стъпки – синтезирането на семейства от (a) смесени бензо-нафто порфирины (Гл. 3.8), (b) смесени нафто-антра порфирины (Гл. 3.8 / G20) и (c) декорирани тетраантра порфирины (Гл. 3.7 / G6, G11), всичките метализирани с паладий, спектърът на възбуждане със слънчева светлина на ТТА-УС беше уширен до IR-A областта. Беше демонстрирано утилизирането на целия червен / дълбоко червен / IR-A спектър на терестриалното слънчево излъчване – т.е. ширината на спектъра е повече от  $\Delta\lambda = 139$  nm, FWHM; (iv) Беше демонстриран първият напълно органичен, гъвкав и прозрачен многоцветен дисплей, базиран на ТТА-УС; *Това постижение беше патентирано в P29, признат световен патент;* (v) Беше демонстриран ефективно работеща комбинация на органична слънчева батерия и *up*-конвертор, DSSC+УС, Гл. 6 / G4, G7; (vi) Беше демонстрирано отместване на IR-граница на кислородната фотосинтеза чрез аниhilационна *up*-конверсия, Гл. 7 / G13; (vii) Беше демонстриран синергетичен ефект,

възникващ в хетеро-хромофорни емитерни диади (синтезирани в моята група, Гл. 4.3 / G5): при структурния дизайн бяха приложени Селекционните Правила, така че ефективността на ТТТ-процеса беше максимизирана посредством емитерната молекула с по-ниско лежащото триплетно състояние, а ефективността на ТТА-процеса беше максимизирана посредством емитерната молекула с по-ниско лежащото възбудено синглетно състояние. Като следствие, беше постигнат екстремално висок  $QY=0.11$  на ТТА-УС (измерен, съгласно IUPAC - дефиницията), получен при нисък интензитет ( $100mW \times cm^{-2}$ ).

**П5.** В Гл. 8.3 беше издигната експериментално подкрепената хипотеза, че ефективността на ТТА-процеса в матрица от мека материя е корегулирана (паралелно на зависимостта от материалните характеристики) от *локалната подвижност* на участващите багрилни молекули. Макроскопически, това се изразява в зависимостта на динамичните параметри на ТТА-процеса от локалните **(a)** температура, **(b)** температурно изменение и/или **(c)** вискозност на матрицата: като следствие, бяха създадени поредица от технологични приложения: **(i)** Беше демонстрирано ратиометрично, напълно оптично тестване на *локалната* (в границите на лазерното петно) температура *чрез* ТТА (Гл. 2.9). Прилагайки Селекционните Правила бяха идентифицирани съответните двойки (сенсibiliзатор / емитер), така че дължината на възбуждане да бъде свободно избираема, с цел да се минимизира електромагнитния стрес на изследвания обект; **(ii)** Беше демонстрирано (Гл. 2.10 / G8) получаването на (двумерно) 2D-температурно разпределение на функциониращ електронен уред със свръхвисока пространствена чувствителност (*по-добра от дифракционното ограничение*); *тези постижения бяха патентирани в NP43 и NP45, признати световни патенти.*

**П6.** Процесът на ТТА-УС беше трансфериран в наносреда – мицели на нейонни тензиди или наночастици (ядро/обвивка), базирани на петро-полимери или естествени органогелове (восък / масло): **(i)** Бяха решени проблемите на дълговременното ( $> 10^3$  часа) запечатване на ТТА-УС устройствата чрез преноса на УС-процеса във водна среда (т.е. непрекъснатата фаза) запазвайки неизменени всички други преимущества на ТТА-УС технологията (Гл. 9.1 / G3); **(ii)** Бяха демонстрирани тествачи температурата УС-мицели, позволяващи уникална температурна чувствителност, от порядъка на  $\Delta T = 20mK$  (Гл. 9.3 / G10); **(iii)** Беше демонстриран синтезът и приложението на ТТА-УС наночастици *in vitro* за био-изображения, получени при възбуждане с дълбоко червена светлина,  $\lambda \sim 660nm$  (Гл. 10 / G12, G17), запазвайки електромагнитния стрес за клетъчната култура на ниско ниво.

**П7.** Бяха проведени серия синтети в търсене на оптималната защита на триплетните ансамбли от деактивация / фотооксидация, причинена от синглетния кислород: (i) Беше демонстрирано обратимото присъединяване на кислород към (специално за целта) химически модифицирана сенсibiliзаторна молекула (Гл. 11.1/ G16); (ii) Беше демонстрирана защита на трилетния ансамбъл *чрез* температурно контролирано присъединяване на синглетен кислород към специално синтезиран адитив към хидрофобния разтворител (Гл. 11.2 / G21); (iii) Беше извършен оригинален структурен дизайн и синтез на SSOS-разтворители, базиран на семейство от органофосфати (Гл. 11.3 / G14), съдържащи ненаситени терминални двойни връзки; За първи път ТТА-УС беше наблюдавана за екстремално дълъг период (> **1000 часа**) в наситена с кислород атмосфера, без прилагането на *никаква друга защита*. Това постижение беше патентирано в P23, признат световен патент; (iv) Инспирирани от структурата на листата на растенията, беше синтезирана квази *твърдотелна матрица* (Гл. 10.4 / G15) състояща се от семи-кристалинни целулозни нановлакна (NFC), обвиващи наноцелулозни *ир*-конвертиращи наночастици, с течно хидрофобно ядро, съдържащи УС-багрилата. Прилагайки необработени целулозни нановлакна беше създадена устойчива и природосъобразна матрица (способна да демонстрира ТТА-УС възбудена със слънчева светлина) с *ултра-високи бариерни свойства (по отношение на кислорода)*. Това постижение беше патентирано в P22, признат световен патент.

**П8.** Беше демонстрирано експериментално *едновременно и независимо* тестване на локалната температура и кислородното съдържание, посредством *единични* (т.е. от един и същ тип) тествачи-наночастици, позволяващи проследяването на динамичните изменения на T&O<sub>2</sub> като субклетъчен отговор на приложени стресори (т.е. лекарствени субстанции, и/или замърсяване на средата на обитание на клетъчната култура). Беше извършен структурен дизайн на материалната композиция, синтез и оптимизиране на минимално инвазивните и биосъвместими тествачи наночастици: (i) Беше демонстрирано минимално инвазивно, напълно-оптично тестване на кислородни концентрации, изменящи се от *нормоксия* до изразена *хипоксия* (Гл. 12.3); (ii) Същият наносензор измерва и локалната температура във физиологически важният температурен диапазон, центриран около T = 36°C, с висока температурна чувствителност от **ΔT = 100 mK** (Гл. 12.2); (iii) Бяха синтезирани и демонстрирано функционирането на биосъвместими, T&O<sub>2</sub> тествачи наночастици, базирани на ТТА-УС технологията, с *уникални емисионен / абсорбционен спектри*, оптимизирани за подкожно (*subcutaneous*) приложение (Гл. 12.6).

## ПУБЛИКАЦИИ на АВТОРА\* , #

### НАУЧНА ПЕРИОДИКА

Включени в тази дисертация

**G1.** Ch. Wohnhaas, A. Turshatov, V. Mailaender, S. Lorenz, **S. Balushev**, T. Miteva, K. Landfester, „Annihilation Upconversion in Cells by Embedding the Dye System in Polymeric Nanocapsules“, *Macromol. Biosci.* **11**(6), 772-778, **2011**.

**G2.** P. E. Keivanidis, F. Laquai, Joseph W. F. Robertson, **S. Balushev**, J. Jacob, K. Müllen, and **G. Wegner**, “Electron-Exchange-Assisted Photon Energy Up-Conversion in Thin Films of  $\pi$ -Conjugated Polymeric Composites“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 1893–1899, **2011**.

**G3.** A. Turshatov, D. Busko, **S. Balushev**, T. Miteva, K. Landfester, “Micellar Carrier for Triplet-Triplet Annihilation Upconversion in a Water Environment”, *New Journal of Physics*, 13 083035, **2011**.

**G4.** **S. Balushev**, G. Nelles, K. Landfester and Tzenka Miteva, "Sun-light upconversion in multi-component organic systems: development towards application for solar cells outcome enhancement", *Proc. SPIE 8471, Next Generation (Nano) Photonic and Cell Technologies for Solar Energy Conversion III*, 84710E, SPIE Solar Energy + Technology, 12-16 August, San Diego, CA, USA, **2012**.

**G5.** A. Turshatov, D. Busko, Y. Avlasevich, T. Miteva, K. Landfester, and **S. Balushev**, “Synergetic Effect in Triplet–Triplet Annihilation Upconversion: Highly Efficient Multi-Chromophore Emitter”, *ChemPhysChem* **13**, 3112 – 3115, **2012**.

**G6.** **M. Filatov**, **S. Balushev**, I. Ilieva, V. Enkelmann, T. Miteva, K. Landfester, S. Aleshchenkov, and A. Cheprakov, “Tetraaryltetraanthra[2,3]porphyrins: synthesis, structure and optical properties” *J. Org. Chem.*, **77**, 11119–11131, **2012**.

**G7.** **S. Balushev**, T. Miteva, “Non-coherent Upconversion in Multi-component Organic Systems”, Antonio Luque López (ed.), *Next Generation of Photovoltaics: New Concepts*, 157–190, Springer Berlin Heidelberg, ISBN-13: 978-3642233685, **2012**.

**G8.** A. Turshatov, **S. Balushev**, „Triplet-Triplet Annihilation-Assisted Upconversion: All-Optical Tools for Probing the Physical Parameter of Soft Matter”, V. V. Tuchin (ed.), *Handbook of Coherent-Domain Optical Methods*, ISBN-13: 978-1461451754, Springer Science+Business Media New York, **2013**.

**G9.** Ch. Wohnhaas, K. Friedemann, D. Busko, **K. Landfester**, **S. Balushev**, D. Crespy, and A. Turshatov, “All Organic Nanofibers As Ultralight Versatile Support for Triplet–Triplet Annihilation Upconversion”, *ACS Macro Lett.* **2**, 446–450, **2013**.

**G10.** D. Busko, R. Dimitrova, A. Turshatov, Y. Avlasevich, K. Landfester, **S. Balushev**, “Triplet-Triplet Annihilation Upconversion in Water Environment: Biocompatible and Non-invasive All-optical Temperature Sensing for Living Objects”, *TechConnect World Conference and Expo*, Washington D.C., U.S.A. *NSTI-NanoTech* **2013**, ISBN 979-1-4822-0586-2 Vol.3

**G11.** M. Filatov, I. Ilieva, K. Landfester and **S. Balushev**, “Exploring the IR-limit of the Triplet-Triplet Annihilation Upconversion: Tetraaryltetraanthra [2,3]porphyrin – family”, *TechConnect World Conference and Expo*, Washington D.C., U.S.A. *CTSI-CleanTech* **2013**, ISBN 978-1-4822-0594-7

**G12.** Ch. Wohnhaas, V. Mailänder, M. Dröge, M. A. Filatov, D. Busko, Y. Avlasevich, **S. Balushev**, T. Miteva, K. Landfester, A. Turshatov, “Triplet–Triplet Annihilation Upconversion Based Nanocapsules for Bioimaging Under Excitation by Red and Deep-Red Light”, *Macromol. Biosci.* **13**, 1422–1430, **2013**.

**G13.** M. Filatov, S. Ritz, I. Z. Ilieva, V. Mailänder, K. Landfester, and **S. Balushev**, “Extending the infrared limit of oxygenic photosynthesis”, *Solar & Alternative Energy - SPIE Newsroom* 7 April **2014**.

**G14.** F. Marsico, A. Turshatov, R. Peköz, Yu. Avlasevich, M. Wagner, K. Weber, D. Donadio, K. Landfester, **S. Balushev**, and **F. R. Wurm**, „Hyperbranched Unsaturated Polyphosphates as Protective Matrix for Long-Term Photon Upconversion in Air“, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11057–11064

**G15.** A. J. Svagan, D. Busko, Yu. Avlasevich, G. Glasser, **S. Balushev**, and K. Landfester, “Photon Energy Upconverting Nanopaper: A Bioinspired Oxygen Protection Strategy”, *ACS Nano*, **2014**, 8, 8198–8207.

**G16.** M. A. Filatov, E. Heinrich, D. Busko, I. Z. Ilieva, K. Landfester and **S. Balushev**, ”Reversible oxygen addition on a triplet sensitizer molecule: protection from excited state depopulation” *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2015**, 17, 6501- 6510.

**G17.** K. Katta, D. Busko, Yu. Avlasevich, R. Muñoz-Espí, **S. Balushev**, K. Landfester, “Synthesis of Triplet–Triplet Annihilation Upconversion Nanocapsules Under Protective Conditions“, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, 36, 1084–1088.

**G18.** M. A. Filatov, **S. Balushev** and K. Landfester, “Protection of densely populated excited triplet state ensembles against deactivation by molecular oxygen”, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 4668–4689.

**G19.** **S. Balushev**, K. Katta, Yu. Avlasevich, and K. Landfester, “Annihilation upconversion in nanoconfinement: solving the oxygen quenching problem”, *Mater. Horiz.*, **2016**, 3, 478-486.

**G20.** E. Heinrich, Yu. Avlasevich, K. Landfester and **S. Balushev**, „Annihilation upconversion: harvesting the entire deep-red spectral range of the sun irradiation“, *Journal of Photonics for Energy*, **2018** 8(2), 022002-1/14.

**G21.** N. V. Nazarova, Yu. Avlasevich, K. Landfester and **S. Balushev**, “Stimuli-responsive protection of optically excited triplet ensembles against deactivation by molecular oxygen”, *Dalton Transactions* **2018**. 47, 8605–8610

## СВЕТОВНИ ПАТЕНТИ

Включени в тази дисертация

**P22.** “Capsule, preferably nanocapsule, microcapsule or macrocapsule, for protecting target compound against gases, radicals, chemical compounds and physical evaporation, comprises shell comprising semicrystalline cellulose nanofibers, and core”

Patent Number(s): EP2865443-A1; WO2015059179-A1

Inventor(s): Landfester K, **Balouchev S**, Risbo J, Hanner A J

Patent Assignee Name(s) and Code(s): Max Planck Gesellschaft zur Forderung der Wissenschaften EV (PLAC-C)

Univ Copenhagen (UYCO-Non-standard)

Derwent Primary Accession Number: **2015-272410**

**P23.** “Long-term stable photoactive composition for e.g. ink, comprises compound(s), which has triplet state capable of energy transfer by emissive process or non-emissive process, and compound(s) capable of reacting with singlet oxygen”

Patent Number(s): EP2851407-A1; WO2015044129-A1; EP3049502-A1; US2016222286-A1; US10400164-B2

Inventor(s): Landfester K., Avlasevich Y., Turshatov A., Wurm F., Filatov M., Busko D., **Balouchev S.**, Marsico F.

Patent Assignee Name(s) and Code(s): Max Planck Gesellschaft zur Forderung der Wissenschaften EV (PLAC-C)

Derwent Primary Accession Number: **2015-21097D**

**P24.** “Treating cancer involves administering to individual, polymeric nanoparticle comprising medium for photon up-conversion and stabilizing agent, where the medium comprises two components and polymeric organic matrix component”

Patent Number(s): US2013236555-A1; US8574465-B2

Inventor(s): Miteva T., Fuhrmann G., Nelles G., Yakutkin V., **Balouchev S.**

Patent Assignee Name(s) and Code(s): SONY CORP (SONY-C)

Derwent Primary Accession Number: 2013-N24902

**P25.** “New polymeric nanoparticle comprising medium for photon up-conversion and stabilizing agent, where the medium comprises sensitizer, emissive component and polymeric organic matrix component, useful e.g. for labeling and detection of cells”

Patent Number(s): US2010330026-A1; CN101899295-A; US8431051-B2; CN105727314-A

Inventor(s): Miteva T., Fuhrmann G., Nelles G., Yakutkin V., **Balouchev S.**,

Patent Assignee Name(s) and Code(s): SONY CORP (SONY-C)

Derwent Primary Accession Number: 2011-A10359

**P26.** “Composition, useful e.g. for photon energy up-conversion, comprises at least two components, where first and second components are organic compounds and are capable of absorbing energy at first and second wavelengths, respectively”

Patent Number(s): US2009251765-A1; US8242263-B2

Inventor(s): **Balouchev S.**, Keivanidis P., Lupton J., Miteva T., Nelles G., Yasuda A.

Patent Assignee Name(s) and Code(s): SONY DEUT GmbH (SONY-C)

Max Planck Gesellschaft zur Forderung der Wissenschaften EV (PLAC-C)

Derwent Primary Accession Number: 2009-P65349

**P27.** “Device, useful for modifying e.g. narrowing wavelength range of spectrum of light incident on device, comprises medium for photon energy up-conversion comprising two components and matrix in which two components are distributed”

Patent Number(s): EP2075304-A1; EP2075304-B1

Inventor(s): **Balouchev S.**, Miteva T., Nelles G., Yakutkin V.

Patent Assignee Name(s) and Code(s): SONY CORP (SONY-C)

Derwent Primary Accession Number: 2009-K92633

**P28.** “Device, useful e.g. for narrowing the wavelength range of spectrum of light incident on device, comprises medium for photon energy up-conversion comprising sensitizer and emissive component, matrix, and light transparent container”

Patent Number(s): EP2067839-A1; US2009290211-A1; CN101604107-A; US7929200-B2 ; EP2067839-B1 ; CN101604107-B

Inventor(s): **Balouchev S.**, Miteva T., Nelles G., Yakutkin V.

Patent Assignee Name(s) and Code(s): SONY CORP (SONY-C)

Derwent Primary Accession Number: 2009-K14176

**P29.** “Display system such as red-green-blue display, comprises light emitting medium, light source for providing excitation light to medium, control device, and computer for controlling light source and control device”

Patent Number(s): EP2067837-A1; US2009224659-A1; CN101556421-A; US7969646-B2 ; EP2067837-B1

Inventor(s): **Balouchev S.**, Miteva T., Nelles G., Yakutkin V.

Patent Assignee Name(s) and Code(s): SONY CORP (SONY-C)

Derwent Primary Accession Number: 2009-K14069

**P30.** “Photon energy up-conversion medium e.g. for use as solar spectrum concentrator in solar cell, greenhouse, or window, comprises sensitizer and emissive component distributed in matrix”

Patent Number(s): EP2067838-A1; WO2009071281-A1; US2011013263-A1; CN101939400-A; JP2011505479-W; IN201003971-P1; US8400707-B2 ; EP2067838-B1 ; CN101939400-B ; JP5491408-B2

Inventor(s): **Balouchev S.**, Fuhrmann G., Miteva T., Nelles G., Yakutkin V.,

Patent Assignee Name(s) and Code(s): SONY DEUT GmbH (SONY-C)

Derwent Primary Accession Number: 2009-K12163



## ДОКЛАДИ на КОНФЕРЕНЦИИ

Включени в тази дисертация

C46. **S. Balushev**, T. Miteva, “**Non-Coherent Up-Conversion in Multi-component Organic Systems: Enhancement of the Spectral Power Density of the Terrestrial Solar Irradiation**”, Open Scientific Workshop *FULLSPECTRUM*, November 15<sup>th</sup>, Malaga, Spain, 2007, *Поканен доклад*

C47. T. Miteva, V. Yakutkin, A. Roberts, G. Nelles and **S. Balushev**, “**All-organic, transparent up-conversion displays with tailored excitation and emission wavelengths**”, *SID 08 DIGEST*, 18-26 May, Los Angeles, USA, 665-668, ISSN/008-0966X/08/3902-0665, 2008, *Доклад – late news*.

C48. **S. Balushev**, “**Sunlight Annihilation Up-Conversion in Multi-component Organic Systems**”, *Hybrid and Organic Photovoltaics Conference HOPV 2010*, Assisi, Italy, 23-26 May 2010, *Доклад*

C49. **S. Balushev**, “**Energetically-Conjoined Annihilation Upconversion Systems**”, *UCF NanoScience Technology Center, Analysis Center Seminar, CREOL*, Orlando, Florida, USA, June 28, 2010, *Поканен доклад*

C50. **M. Kennedy**, L. Aubouy, D. Gutiérrez-Tauste, /**S. Balushev**/ *et al.*, “**Solar Cell Efficiency Enhancement Through Down-Shifting and Up-Converting Layers. – The Ephocell Project; Luminescent Downshifting Quantum Yield Measurements**” *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition - EUPVSEC 2010, Sept 6-10*, Valencia, Spain, *Постер*

C51. **L. Aubouy**, M. Della Pirreira, D. Gutiérrez-Tauste, G. Noriega, / **S. Balushev** / *et al*, “**Polymer Gels as Media for Down-Shifting and Up-Conversion**”, *Advances in Polymer based Materials and Related Technologies*, 29<sup>th</sup> May – 1<sup>st</sup> June, 2011, Capri (Na), Italy, *Постер*

C52. **S. Balushev**, “**Energetically-Conjoined Annihilation Upconversion: Triplet State Engineering**”, *Idea-Laboratory, Scuola Normale Superiore*, Pisa, Italy, September 1, 2011, *Поканен доклад*

C53. **S. Balushev**, “**Evolution and Harvesting of Optically Excited Triplet States in Multi-component Organic Systems**”, *X Brazilian MRS Meeting*, Gramado, Rio Grande do Sul, Brazil, 25-29 September 2011, *Поканен доклад*

C54. Ch. Wohnhaas, **A. Turshatov**, V. Mailänder, K. Landfester, T. Miteva and **S. Balushev**, „**Annihilation Upconversion of NIR Photons in Water Phase: Synthesis, Properties and Perspectives in Bio Applications of Upconverting Nanocapsules**“, *III<sup>th</sup> International Symposium, Topical Problems of Biophotonics (TBP 2011)*, St.-Petersburg – Nizhny Novgorod, Russia, 16 – 22 July, 2011, *Доклад*

**C55.** R. Dimitrova, Z. Polevska, **S. Balushev**, “**Evolution and Harvesting of Optically Excited Triplet States in Organic Molecular Systems by Annihilation Upconversion**”, *14<sup>th</sup> International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology*, 22-23 November, 2012, Sofia, Bulgaria,  
*Доклад*

**C56.** **S. Balushev**, A. Pashov, “**Annihilation Upconversion in Organic Molecular Systems**”, *Ephocell Luminescent Solar Concentrator Workshop & 3<sup>rd</sup> generation PV cells, Cluster 3 meeting*, 2- 3 October 2012, Terrassa, Spain,  
*Доклад*

**C57.** Ch. Wohnhaas, A. Turshatov, V. Mailander, M Droge, D. Busko, **S. Balushev**, K. Landfester, „**Triplet-triplet annihilation upconversion equipped nanocapsules for biological applications**“, *244<sup>th</sup> National Fall Meeting of the American-Chemical-Society (ACS)*, Philadelphia, PA, August 19-23, 2012, USA, WOS:000324621802739, 560-COLL,  
*Доклад*

**C58.** D. Busko, R. Dimitrova, A. Turshatov, Y. Avlasevich, K. Landfester, **S. Balushev**, “**Triplet-Triplet Annihilation Upconversion in Water Environment: Biocompatible and Non-invasive All-optical Temperature Sensing for Living Objects**”, *TechConnect World Conference and Expo*, May 12-16, 2013, National Harbor, Washington D.C., U.S.A.,  
*Доклад*

**C59.** **S. Balushev**, “**Sun Spectrum Engineering: Mixed Porphyrin Strategy**”, *Advanced Systems for Photon Management*, February 21-22. 2013, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Freiburg, Germany,  
*Поканен доклад*

\* Моля, обърнете внимание на изписването на имената ми на латиница:

# Името на Кореспонденция / Докладващ автор е подчертано

**Balushev**, Stanislav (*научни публикации; German spelling*)

**Balouchev**, Stanislav (*патенти; French spelling*)

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0002-0742-0687>

**h- index** (*without self-citations*): **25**

**Times Cited** (*without self-citations*): **2463**

[http://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?product=UA&search\\_mode=CitationReport&SID=C1Dr61sIImrGQAf9j24&page=1&cr\\_pqid=1&viewType=summary](http://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?product=UA&search_mode=CitationReport&SID=C1Dr61sIImrGQAf9j24&page=1&cr_pqid=1&viewType=summary)

## НАУЧНА ПЕРИОДИКА (по темата)

*Извън задължителния списък по ППЗРАСРБ и Допълнителните изисквания на Физически Факултет към СУ „Св. Климент Охридски“*

**N31.** P. E. Keivanidis, **S. Balushev**, T. Miteva, A. Yasuda, G. Nelles, G. Wegner. "Up-conversion in polyfluorene doped with metal (II)-octaethyl", *Advanced Materials* **15** (24), p.2095-2998, **2003**.

**N32.** **S. Balushev**, P.E. Keivanidis, G. Wegner, J. Jacob, A.C. Grimsdale, K. Müllen, "Up-conversion Photoluminescence in poly (ladder-type-pentaphenylene) doped with metal (II)-octaethyl porphyrins", *Appl.Phys.Lett.* **86**, 061904, **2005**.

**N33.** **S. Balushev**, J. Jacob, Y.S. Avlasevich, P. E. Keivanidis, T. Miteva, A. Yasuda, G. Nelles, A. C. Grimsdale, K. Müllen and G. Wegner, "Enhanced Operational Stability of the Up-Conversion Fluorescence in Films of Palladium-porphyrin end-capped poly-(pentaphenylene)", *ChemPhysChem* **6**, 1250-1253, **2005**.

**N34.** **S. Balushev**, Fang Yu, T. Miteva, S. Ahl, A. Yasuda, G. Nelles, W. Knoll and G. Wegner, "Metal Enhanced Up-Conversion Fluorescence: effective Triplet-Triplet Annihilation near Silver Surface" *NanoLetters* **5**, (12) 2482-2484, **2005**.

**N35.** **S. Balushev**, T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles, A. Yasuda, and G. Wegner, "Up-Conversion Fluorescence: Non-coherent Excitation by Sun-light", *Physical Review Letters* **97** (14): 143903, **2006**.

**N36.** **S. Balushev**, T. Miteva, B. Minch, V. Yakutkin, G. Nelles, A. Yasuda, and G. Wegner, "Two Pathways for Photon Up-Conversion in Model Organic Compound Systems", *J.Appl.Phys.* **101** 023101, **2007**.

**N37.** **S. Balushev**, T. Miteva, B. Minch, V. Yakutkin, G. Nelles, A. Yasuda, and G. Wegner "Response to "Comment on 'Two pathways for photon upconversion in model organic compound systems' [J. Appl. Phys. **101**, 023101 2007...]"", *J.Appl.Phys.* **102** 076103, 2007.

**N38.** **S. Balushev**, T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles, S. Chernov, S. Aleshchenkov, A. Cheprakov, A. Yasuda and G. Wegner, "Up-Conversion with Ultrabroad Excitation Band: Simultaneous use of Two Sensitizers", *Appl.Phys.Lett.*, **90**, 181103, **2007**.

**N39.** **S. Balushev**, T. Miteva, V. Yakutkin, Y. S. Avlasevich, K. Müllen, G. Nelles, S. Chernov, S. Aleshchenkov, A. Cheprakov, A. Yasuda and G. Wegner, "Blue-Green Up-Conversion: Non-coherent Excitation by NIR-light", *Angewandte Chemie- International Edition* **46**(40), 7693–7696, **2007**.

**N40.** **S. Balushev**, V. Yakutkin, T. Miteva, G. Wegner, T. Roberts, G. Nelles, A. Yasuda, S. Chernov, S. Aleshchenkov, and A. Cheprakov, "A General Approach for Non-coherently Excited Annihilation Up-Conversion: Transforming the Solar-Spectrum", *New Journal of Physics* **10** 013007, **2008**.

**N41.** T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles and **S. Baluschev**, „Annihilation Assisted Upconversion: All-Organic, Flexible and Transparent Multicolour Display”, *New Journal of Physics* **10** 103002, **2008**

**N42.** V. Yakutkin, S. Aleshchenkov, S. Chernov, T. Miteva, G. Nelles, A. Cheprakov and **S. Baluschev**, „Towards the IR-limit of the Triplet-Triplet Annihilation Supported Upconversion: Tetraanthraporphyrin“, *Chemistry – a European Journal* **14**, 9846 – 9850, **2008**.

## СВЕТОВНИ ПАТЕНТИ (по темата)

*Извън задължителния списък по ППЗРАСПБ и Допълнителните изисквания на Физически Факултет към СУ „Св. Климент Охридски“*

**NP43.** “Integrated system`s temperature determining method for use in e.g. opto-electronic device, involves measuring emission of radiation from molecular thermometer fraction, and measuring temperature of system based on radiation”

Patent Number(s): US2007071064-A1; US7517144-B2

Inventor(s): Miteva T., Nelles G., Yasuda A., **Balouchev S.**, Lupton J

Patent Assignee Name(s) and Code(s): SONY DEUT GmbH (SONY-C)

Max Planck Gesellschaft zur Forderung der Wissenschaften EV (PLAC-C)

Derwent Primary Accession Number: 2007-474314

**NP44.** “Material composition for photon energy up-conversion useful in e.g. solar cell, comprises first component and/or second component that is organic compound”

Patent Number(s): EP1484379-A1; AU2004202413-A1; JP2005049824-A ; US2005056815-A1 ; KR2004103500-A ; KR689124-B1 ; AU2004202413-B2 ; US7683363-B2 ; JP4518313-B2 ; EP1484379-B1

Inventor(s): Miteva T., Nelles G., Yasuda A., **Balouchev S.**, Keivanidis P., Lupton J.

Patent Assignee Name(s) and Code(s): SONY INT EURO GMBH(SONY-C)

Max Planck Gesellschaft zur Forderung der Wissenschaften EV (PLAC-C)

SONY DEUT GMBH(SONY-C)

Derwent Primary Accession Number: 2005-032703

**NP45.** “Temperature determining method for molecular thermometer system, involves photoexciting molecular heater fraction, and detecting emission of radiation from molecular thermometer fraction”

Patent Number(s): US2004032679-A1; EP1391708-A1; JP2004077481-A ; US7097354-B2 ; EP1391708-B1 ; DE60224267-E ; DE60224267-T2 ; JP4689154-B2

Inventor(s): Miteva T., Nelles G., Yasuda A., **Balouchev S.**, Lupton J.,

Patent Assignee Name(s) and Code(s): Max Planck Gesellschaft zur Forderung der

Wissenschaften EV (PLAC-C)

SONY DEUT GMBH(SONY-C)

Derwent Primary Accession Number: 2004-267106

## БИБЛИОГРАФИЯ

1. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, The Porphyrin Handbook, Vol. VI, *Academic Press NY*, **2000**.
2. Steven Baldelli, *S. Nat. Photon.* **2011**, *5*, 75.
3. Horiuchi, N. *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 716.
4. Islangulov, R. R., Weder, C., Castellano, F. N., *Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12652-12653;
5. Schulze, T.F.; Crossley, Schmidt, T. W., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22794–22801;
6. Y. Murakami, H. Kikuchi, and A. Kawai, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 2487–2494;
7. W. Zou, C. Visser, and J. C. Hummelen, *Nature Photonics* **2012**, *6*, 560-564;
8. K. Börjesson, D. Dzebo, K. Moth-Poulsen, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 8521–8524. |
9. G. L. Semenza, *Wiley Interdiscip. Rev. Syst. Biol. Med.*, **2010**, *2*, 336–361.
10. K. Ito and T. Suda, *Nature Reviews | Molecular Cell Biology* **2014**, *15*, 243–256.
11. J. Bailey-Serres, T. Fukao, D. J. Gibbs, M. J. Holdsworth, S. C. Lee, F. Licausi, P. Perata, L. A. C. J. Voesenek and J. T. van Dongen, *Trends Plant Sci.*, **2012**, *17*, 129–138.
12. K. Landfester, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2009**, *48*, 4488-4507.
13. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, *Wiley, Berlin*, **2002**.
14. F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139-173.
15. J.-C. Boyer, L. A. Cuccia, and J. A. Capobianco, *Nano Letters* **2007**, *7*, 847-852.
16. A. Richter, D. Rarisi et al. *Opt.Express* **2006**, *14*, 3282.
17. J. Vance, H. Moos-Müller, *App.Opt.* **1998**, *37*, 4891.
18. D. Gerstenberger, G. Tye. R. Wallace, *Opt.Lett.* **1991**, *16*, 992.
19. H. Karlsson, A. Mooradian, E. Rafailov, *Opt.Lett.* **2003**, *28*, 2091.
20. S. Johansson, S. Wang, V. Pasiskevicius and F. Laurell, *Opt.Express* **2005**, *13*, 2590.
21. S.T. Yang, C. C. Pohalski, E. K. Gustafson and R. L. Byer, *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 1493.
22. J. Knittel and A. H. Hung, *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 366.
23. K. Parameswaran, J Kurz, R.R. Roussev and M. M. Fejer, *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 1235.
24. R. Paschotta, P. Kfirz, R. Henkin and J. Mlynek, *Opt.Lett.* **1994**, *19*, 1235.
25. W. Kozlovsky, A. Moser, *Appl.Phys.Lett.* **1990**, *56*, 2291.
26. F. Torabi-Goudarzi, E. Riis, *Opt.Comm.*, **2003**, *227*, 289.
27. L. Goldberg, *Appl.Phys.Lett.*, **1994**, *65*, 522.
28. K. Hayasaka, Y. Zhang, K. Kasai, *Opt.Express*, **2004**, *12*, 3567.
29. J. F. Suyver, K. W. Krammer, *Optical Materials* **2005**, *27*, 1111.
30. C. Parker and T. Joyce, *Nature* **1965**, *205*, 1282.
31. R. D. Burkhart, *Macromolecules*, **1976**, *9* (2), 234–238.
32. C. Parker, C. Hatchard and T. A. Joyce, *J. of Mol. Spectr.*, **1964**, *14* (1–4), pp 311-319.
33. R. Islangilov, F. Kozlov and F. Castellano, *Chem.Commun.* **2005**, 3776-3778.
34. N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, *University Science Books, NY*, **1991**.
35. J. B Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, *Wiley – Interscience*, **1970**.
36. M. Pope, C. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, *Clarendon Press Oxford*, **1982**.

37. Kasha M., *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
38. Fulton R. L., Gouterman M., *J. Chem. Phys.*, **1961**, *35*, 1059–1064.
39. Bachilo S. M. and Weisman R. B., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104* (33), 7711-7714.
40. A. C. Benniston, A. Harriman, C. A. Sams, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1931-1938.
41. Y. Cheng, B. Fückel, T. Khoury, R. Clady, M. Tayebjee, N. J. Ekins-Daukes, M. Crossley, and T. W. Schmidt, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1795–1799.
42. Auckett J. E., Chen Y. Y., Khoury T., Clady R. G. C. R., Ekins-Daukes N. J., Crossley M. J., Schmidt T. W., *Journal of Physics: Conference Series*, **2009**, *185*, 012002.
43. Sugunan S. K., Tripathy U., Brunet S. M. K., Paige M. F., Steer R. P., *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 8548–8556.
44. Hsu C.-P., *Account of Chemical Research*, **2009**, *42*(4), 509-518.
45. Singh-Rachford T. N., Castellano F. N., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 195–200.
46. Islangulov R.R., Kozlov D.V., Castellano F.N., *Chem. Comm.* **2005**, *30*, 3776-3778.
47. P. Du, R. Eisenberg, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 502–506.
48. Andrews D. L., Curutchet C., Scholes G. D., *Laser Photonics Rev.*, **2011**, *5*(1), 114–123.
49. Cheng Y. Y., Khoury T., Clady R. G. C. R., Tayebjee M. J. Y., Ekins-Daukes N. J., Crossley M. J., Schmidt T. W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 66–71.
50. Hanhela P. J. and Paul D. B., *Australian Journal of Chemistry*, **1984**, *37*, 553-559.
51. P. Tzankov, T. Fiebig and I. Buchvarov, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 517.
52. M. Raytchev, E. Pandurski, I. Buchvarov, C. Modrakowski and T. Fiebig, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 4592.
53. Mezyk J., Tubino R., Mech A., and Meinardi F., *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 087404.
54. Monguzzi A., Tubino R., and Meinardi F., *The Journal of Physical Chemistry A*, **2009**, *113*, pp. 1171–1174
55. O'Brien J., Rallabandi S., Paige M., Steer R. P., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 220–222.
56. Islangulov R.R., Lott J., Castellano F. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12652-12653.
57. Lewis J.D., McGhee R.B., *IEEE Trans. Electron Devices* **1971**, *18*, 723-732.
58. Downing E., Hesselink L., Ralston J. & Macfarlane R., *Science* **1996**, *273*, 1185-1189.
59. Rapaport A., Miliez J., Bass M., Cassanho A. & Jensen H., *J. Display Tech.* **2006**, *2*, 1551-1562 and the references therein.
60. Zhao W. and Castellano F.N., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 11440-11445.
61. Terenin A., Ermolaev V., *Trans. Faraday Soc.*, **1956**, *52*, 1042-1052.
62. Hisatake S., Sud S. & Takahara J., *Optics Express* **2007**, *15*, 6625-6642.
63. Chekhovski A., Toshiyoshi H., *IEICE Electronics Express* **2007**, *4*, 430-434.
64. T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H.G. Nothofer, U. Scherf, D.C. Mueller, K. Meerholz, A. Yasuda, D. Neher, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 565.
65. R. Pacios, D.D.C. Bradley, J. Nelson, C.J. Brabec, *Synthetic Met.* **2003**, *137*, 1469;
66. D.M. Russell, A.C. Arias, R.H. Friend, C. Silva, C. Ego, A.C. Grimsdale, K. Mullen, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2204.
67. X. Long, A. Malinowski, D.D.C. Bradley, E.P. Woob, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 6.
68. R. Xia, G. Heliotis, D.D.C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3599.
69. H. Sirringhaus, R.J. Wilson, R.H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, M. Grell, D.D.C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 406.

70. M. Ariu, D.G. Lidzey, M. Sims, A.J. Cadby, P.A. Lane, D.D.C. Bradley, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 9975.
71. R. Schroeder, B. Ullrich, U. Scherf, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2001**, *13*, L313.
72. E.L. Falcao-Filho, C.B.Araujo, Y.Messaddeq, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 3065.
73. US Patent: US 6,541,788; US Patent: US2003030067.
74. T. Kojei, D. Beljonne, S.R. Marder, J.L. Bredas, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 1;
75. G. S. He, D. Bhawalker, C.K. Park, R.N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3549;
76. R. Schroeder, W. Graupner, U. Scherf, B. Ullrich, *J. Chem. Phys.* **2001**, *116*, 3449.
77. A. Samoc, M. Samoc, B. Luther Davies, *Polish J. Chem.* **2002**, *76*, 345.
78. M. Drobizhev, A. Karotki, H.L. Anderson, A. Rebane, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 690
79. J. L. Clark, G. Rumbles, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 2037.
80. D. Dolphin, ed., *The Porphyrins Vol. III, Academic Press NY*, **1978**.
81. H. G. Nothofer, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, M. Forster, M. Oda, G. Lieser, D. Sainova, A. Yasuda, D. Lupo, W. Knoll, U. Scherf, *Macromol. Symp.* **2000**, *154*, 139.
82. P.M. Petroff, N. Horiguchi, US Patent: US 6,541,788, (2003); W.Chen, US Patent: US2003030067 (2003).
83. J. Jacob, S. Sax, T. Piok, and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6987.
84. D.B. Papkovsky, *Sens. Actuators*, **1995**, *B 29*, 213
85. A.Mills and A. Lepre, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 4653
86. W.J. Kruper, Jr., T.A. Chamberlin, M. Kochanny, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2753.
87. A.S. Semeikin, O.I. Koifman, B.D. Berezin, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **1986**, *22*, 397.
88. Raether H., G. Höhler(eds.), *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings, Springer-Verlag, Berlin*, **1988**.
89. Gryczynski I.; Malicka J.; Shen Y.B.; Lakowicz J.R., *J. Phys. Chem.* **2002**, *B 106*, 2191.
90. Hickel W.; Duda G.; Jurich M.; Kroehl T., Rochford K. Stegeman G.I.; Swalen J.D.; Wegner G.; Knoll W., *Langmuir*, **1990**, *6*, 1403.
91. W. Hickel, W. Knoll, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, *57*, 1286-1288.
92. Liebermann T.; Knoll, W. *Colloid Surf. A*, **2000**, *171*, 115.
93. Qureshi F.M.; Martin S.J.; Long X.; Bradley D.D.C.; Henari F.Z.; Blau W.J.; Smith E.C.; Wang C.H.; Kar A.K.; Anderson H.L., *Chemical Physics*, **1998**, *231*, 87.
94. T.C. Lin, S.J. Chung, K.S. Kim, X.P. Wang, G.S. He, J. Swiatkiewicz, H.E. Pudavar, P.N. Prasad, *Advances in Polymer Science*, **2003**, *161*, 157.
95. F. Laquai, G. Wegner, C. Im, A. Büsing, S. Heun, *J.Chem Phys.*, **2005**, *123*, 074902.
96. J. Kalinowski, W. Stampor, J. Mezyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, P. Di Marco, *Phys.Rev.*, **2002**, *B 66*, 235321.
97. M.A. Baldo, C. Adachi, S.R. Forrest, *Phys.Rev.*, **2000**, *B 62*, 10967.
98. D. Wasserberg, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, *Chem.Phys.Lett.*, **2005**, *411*, 273.
99. J.Kang, P. E.Keivanidis, G. Wegner, D. Y.Yoon, *Polymer*, **2008**, *49 (26)*, 5700-5704.
100. S. Sorgues, L. Poisson, B. Soep, N. Shafizadeh, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 114302-1.
101. S. Tobita, Y. Kaizu, H. Kobayashi, I. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 2962.
102. M. Calvete, G. Y. Yang, M. Hanack, *Synthetic Metals*, **2004**, *141 (3)*, 231-243.
103. R. P. Steer, *J. Appl. Phys.*, **2007**, *102*, 076102.

104. O. S. Finikova, S. A. Vinogradov, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68* (19), 7517-7520.
105. N. Kobayashi, S. Mizunuma, M. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *205*, 51-54.
106. C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *49* (23), 1587-1589.
107. D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, S. R. Phillpot, *J. Appl. Phys.* **2003**, *15*, 793-818:
108. D. N. Messias, J. S. Aitchison, *Rew. Sci. Instrum.*, **2002**, *73*, 476-479.
109. G. Albright, J. Stump, C. Li, H. Kaplan, Quantum Focus Instruments Corporation, Honeyhill Technical Company, <http://www.quantumfocus.com/publications.html>
110. G. A. Baker; S. N. Baker; T. M. McCleskey, *ChemComm*, **2003**, 2932–2933.
111. Stefani FD, Vasilev K, Stoyanova N, Kreiter M, *PhysRevLett*, **2005**, *94*, 023005.
112. M. Minski, *Scanning*, **1988**, *10*, 128–138.
113. C. J. R. Sheppard, T. Wilson, *Optik*, **1980**, *55* (4), 331–342.
114. W. Lukosz, *J. Opt. Soc. Am.*, **1966**, *56* (11), 1463.
115. C.V.Raman, K.S.Krishnan, *Nature*, **1928**, 711.
116. T. Trupke *et al.*, *Journal of Applied Physics*, **2002**, *92*, 4117.
117. S. Carusotto *et al.*, *Physical Review* **157**, 1207 (1967).
118. Suzuki T *et al.*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **136**, 7 (2000)
119. D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie, Wiley-VCH, Weinheim* **1998**.
120. P. Würfel, *Physik der Solarzellen, Spektrum Akademie Verlag, Leipzig*, **2000**.
121. T. Trupke, A. Shalava, B. S. Richards, P. Würfel, M. A. Green, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2006**, *90*, 3327–3338.
122. R. R. Islangulov, D.V. Kozlov, F. N. Castellano, *ChemComm*, **2005**, *30*, 3776-3778.
123. W. Zhao, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem.*, **2006**, *A 110* (40), 11440-11445.
124. N. R. Armstrong, R. Wightman, E. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2001**, *52*, 391–422.
125. M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.*, **1950**, *9*, 14-19.
126. G. Porter, M. W. Windsor, *Discuss. Faraday Soc.*, **1954**, *17*, 178.
127. C. A. Parker, C. G. Hatchard, T. A. Joyce, *Nature*, **1965**, *205* (4978,) 1282.
128. P. Avakian, R. E. Merrifield, *Molecular Crystals*, **1968**, *5* (1), 37.
129. K. Kadish, K. M. Smith (Ed), *The Porphyrin Handbook, Vol.II, Elsevier Science & Technology, Berlin*, **2003**.
130. O.S. Finikova, S.Y. Chernov, A.V. Cheprakov, M.A. Filatov, S.A. Vinogradov, I.P. Beletskaya, *Doklady Chemistry*, **2003**, *391*, 222-224.
131. O. S. Finikova, A. Cheprakov, S. Vinogradov, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70* (23), 9562-9572.
132. V. V. Sapunov, K. N. Solov'ev, V. N. Kopranev, A. M. Vorotnikov, *Opt. Spectrosc. (USSR)* **1988**, *64*, 778-783.
133. A. M. Vorotnikov, V. N. Kopranev, E. A. Luk'yanets, *Zh. Obshch. Khim. (Russ.)*, **1991**, *61*, 1241-1243.
134. O. S. Finikova, S. E. Aleshchenkov, R. P. Brinas, A. V. Cheprakov, P. J. Carroll, S. A. Vinogradov, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4617-4628.
135. M. A. Filatov, A. V. Cheprakov, I. Beletskaya, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *21*, 3468-3475;
136. M. A. Filatov, A. V. Cheprakov, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*(11), 4175-4185.
136. R. P. Groff, R. E. Merrifield, P. Avakian, Y. Tomkiewi, *Phys.Rev.Lett.*, **1970**, *25* (2), 105.



137. D. K. K. Liu, L. R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99* (14), 4594-4599.
138. A Lennartson, A Roffey, K Moth-Poulsen, *Tetrahedron Letters*, **2015**, *56*, 1457-1465.
139. T. Mani, S. A. Vinogradov, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, 2799-2804.
140. V. Jankus, E. Snedden, J. Williams, A. Monkman, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *23*, 384-393.
141. N. Kobayashi, W. A. Nevin, M. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *205*, 51-54.
142. H. Yamada, D. Kuzuhara, T. Takahashi, Y. Shirnizu, K. Uota, T. Okujima, H. Uno, N. Ono, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 2947-2950.
143. Chen, R.E. Blankenship, *Trends Plant Sci.*, **2011**, *16*, 427-431.
144. Chen, M. Schliep, R. Willows, B. A. Neilan, H. Scheer, *Science*, **2010**, *329*, 1318-1319.
145. W. Dehaen, D. Corens, G. L'Abbe, *Synthesis*, **1996**, *2*, 201-203.
146. Finikova, O., Cheprakov, A., Vinogradov, S., *Chem. Commun.*, **2001**, 261-262.
147. Brunel, M., Chaput, F., Vinogradov, S.A., et. al., *Chem. Phys.*, **1997**, *218*, 301-307.
148. Leutz, R., Suzuki, A., Nonimaging, Fresnel Lenses: Design and Performance of Solar Concentrators, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, **2001**.
149. Karabasheva, S. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89* (3), 031110.
150. Mendes-Lopes, J. et al., *Proc. of SPIE*, **2013**, 8834, 88340A-1.
151. Kim, J.Y. et al., *Optical Materials Express*, **2001**, *1* (2), 259-269.
152. Hu, M. et al., *J. Appl. Phys.*, **2013**, *113* (5), 053105.
153. Zhang, X. et al., *Small*, **2016**, *12* (28), 3788-3793.
154. Yu. Avlasevich, K. Müllen, *ChemComm*, **2006**, 4440-4442.
155. J. Yin, M.P. Rainka, X.X. Zhang, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1162.
156. A. Müller, Yu. Avlasevich, K. Müllen, C. Bardeen, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *401*, 518-522.
157. F. Lewitzka, H.-G. Lihmannsrijben, M. Strauch and W. Litke, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1991**, *61*, 191-200.
158. P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen, *Liebigs Ann. Rec.*, **1997**, 395-407.
159. T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*.
160. S. Ji, W. Wu, H. Guo, J. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*.
161. A. Monguzzi, R. Tubino and F. Meinardi, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113* (7).
162. Y. Murakami, *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, *516*, 56-61.
163. D. L. Andrews, C. Curutchet, G. D. Scholes, *Laser Photonics Rev.*, **2011**, *5* (1), 114-123.
164. M. Benstead, G. H. Mehl, R. W. Boyle, *Tetrahedron*, **2001**, *67*.
165. N. Nijegorodov, R. Mabbs, W.S. Downey, *Spectrochimica Acta*, **2001**, *A 57*
166. M. T. Whited, A. C. Durrell, S. E. Bradforth, M. E. Thompson, *JACS*, **2011**, *133*.
167. R. R. Islangulov, J. Lott, C. Weder, F. N. Castellano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129* (42).
168. Luque A., Marti A., *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *78*, 5014-5017.
169. Durr M, Bamedi A, Yasuda A, Nelles G, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 3397-3399.
170. Kim J. Y., Lee K., Nguyen T.-Q., Dante M., Heeger A. J., *Science*, **2007**, *317*, 222-225.
171. Shalav A., Green M.A., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2007**, *91*, 829-842.
172. A. Goetzberger, W. Greubel, *Appl. Phys.*, **1977**, *14*, 123-139.
173. C. Strümpel, C. Canizo, I. Tobias, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, *91*, 238 - 249.
174. Goetzberger A., Schock H.-W., *Materials Science and Engineering*, **2003**, *R 40*, 1-46.

175. Koeppe R., Sariciftci N.S., Büchtemann A., *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 181126.
176. Paci I., Johnson J.C., David D.E., Ratner M.A., Michl J., *JACS*, **2006**, *128*, 16546-16553.
177. Hanna M.C., Nozik A. J., *JAP*, **2006**, *100*, 074510.
178. B.S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, *90*, 1189.
179. T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel, *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*, 4117 – 4122.
180. M. Chen, M. Schliep, R. Willows, B. Neilan, H. Scheer, *Science*, **2010**, *329*, 1318–1319.
181. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836–850.
182. Y. Murakami, Y. Himuro and S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 30603;
183. K. A. El Roz, F. N. Castellano, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 11705;
184. L. G. von Reventlow, T. Schmidt, A. Colsmann, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 3845-3848.
185. J. Pedrini, A. Monguzzi, *Journal of Photonics for Energy*, **2017**, *8*(2), 022005. 186. V. Gray et al., *Coordination Chemistry Reviews*, **2018**, *362*, 54–71.
187. S. H. C. Askes, et al., S. Bonnet, et al., *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2017**, *3*, 322–334.
188. P. Swiderek, M. Michaud, L. Sanche, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*(16), 6724-6732
189. J. S. Shirk, R. G. S. Pong, F. J. Bartoli, A. W. Snow, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *63*, 1880.
190. Yu. Tian, M. Martinez, D. Pappas, *Applied Spectroscopy*, **2011**, *65* (4), 115A-124A.
191. Y. Einaga, H. Koyama, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 3419-3424.
192. <https://wiki.anton-paar.com/ch-de/toluol/>
193. P.R. Ogilby, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 3181.
194. D.B. Papkovsky, R.I. Dmitriev, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 8700.
195. J. Zhou , Q. Liu , W. Feng , Y. Sun, F. Li, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 395.
196. B.D. Riherty, M.E. Kenney, M.A.J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8146.
197. R. Schmidt , W. Drews, H. D. Brauer, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 4909.
198. W. Fudickar, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 15071.
199. T. Christ, F. Kulzer, P. Bordat, T. Basche, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4192.
200. K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16430.
201. Kim, J.-H.; Deng, F., Castellano, F. N.; Kim, J.-H. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2250–2252.
202. Liu, Q.; Yang, T.; Feng, W.; Li, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *11*, 5390–5397.
203. K. Tanaka, H. Okada, K. Inafuku, Y. Chujo, *Bioorg. Med. Chem.*, **2013**, *21*, 2678–2681.
204. W.R. Zipfel, R.M. Williams, S.W. Clark, M.P. Bruchez, F.W. Wise, W.W. Webb, D.R. Larson, *Science*, **2003**, *300*, 1434-1436.
205. D.K. Chatterjee, A.J. Rufaihah, Y. Zhanga, *Biomaterials*, **2008**, *29*, 937–943
206. L. Wang, X. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6054 –6057.
207. T. Rantanen, K. Kuningas, T. Soukka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3811 –3813.
208. Shan, X. Qin, N. Yao, Y. Ju, *Nanotechnology*, **2007**, *18*, 445607.
209. A. Karotki, M. Khurana, J.R. Lepock and B.C. Wilson, *Photochemistry and Photobiology*, **2006**, *82*, 443–452.
210. M. Drobizhev, A. Rebane, G. Torre, T. Torres, *J. Phys. Chem.*, **2008**, *C 112*, 848-859.
211. G. Ramakrishna, O. Varnavski, D. Lee, T. Goodson, *JACS*, **2008**, *130*, 5032–5033.
212. H. Schäfer, P. Ptacek, K. Kömpe, M. Haase, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 1396-1400
213. G.-S. Yi, G.-M. Chow, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 341-343.

214. M. Wang, C.-C. Mi, Z.-R. Xu, C.-B. Mao, S.-K. Xu, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1580-1586.
215. D. J. Naczynski, R. Riman, C. M. Roth, P. V. Moghe, *Small*, **2010**, *6*, N15, 1631-1640.
216. J.-C. Boyer, J.I. Murray, F.C.J.M. van Veggel, *Langmuir*, **2009**, *26* (2), 1157-1164.
217. T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 3906.
218. R.R. Islangulov, D.V. Kozlov, F.N. Castellano, *ChemComm*, **2005**, *30*, 3776-3778.
219. K. Landfester, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **2009**, *48*(25), 4488-4507.
220. F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir*, **2001**, *17*(3), 908-918.
221. K. Landfester, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **2002**, *23*(1-3), 167-173.
222. S. Torza, S.G. Mason, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1970**, *33*(1), 67.
223. K. Tanaka, K. Inafuku, Y. Chujo, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4378-4380.
224. J. Dausend, K. Landfester, V. Mailänder, *Macromol. Biosci.*, **2008**, *8*(12), 1135-1143.
225. Monguzzi A., Tubino R., Meinardi F. *Adv. Func. Mat.*, **2012**, *22*, 139-143.
226. Kang, J.-H., Reichmanis, E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 11841-11844.
227. Crespy, D.; K., Popa, A.-M., *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 1978-1995.
228. (a) Stoiljkovic, A., Ishaque, M.,; Justus, U.,; Hamel, L., Klimov, E., Heckmann, W., Eckhardt, B., Wendorff, J.H., Greiner, A., *Polymer*, **2007**, *48*, 3974-3981. (b) Friedemann, K., Turshatov, A., Landfester, K., Crespy, D., *Langmuir*, **2011**, *27*, 7132-7139. (c) Herrmann, C., Turshatov, A., Crespy, D., *ACS Macro Lett.*, **2012**, *1*, 907-909.
229. (a) Cheng, Y. Y., Khoury, T., Clady, R. G. C. R., Tayebjee, M. J. Y.,; Ekins-Daukes, N. J., Crossley, M. J.; Schmidt, T. W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 66-71. (b) Cheng, Y. Y., Fückel, B., Khoury, T., Clady, R. G. C. R., Tayebjee, M. J. Y., Ekins-Daukes, N. J., Crossley, M. J., Schmidt, T. W., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 1795-1799. (c) Khnayzer, R. S., Blumhoff, J., Harrington, J. A., Haeefe, A., Deng, F., Castellano, F. N., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 209-211.
230. (a) Lim, J.M., Moon, J.H., Yi, G.R., Heo, C.J., Yang, S.-M., *Langmuir*, **2006**, *22*, 3445. (b) Friedemann, K., Corrales, T., Kappl, M., Landfester, K., Crespy, D, *Small*, **2012**, *8*, 144-153. (c) Horzum, N., Munoz-Espi, R., Glasser, G., Demir, M.M., Landfester, K., Crespy, D., *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2012**, *4*, 6338-6345.
231. Lim, J.L., Yi, G.R., Moon, J.H., Heo, C.J., Yang, S.-M., *Langmuir*, **2007**, *23*, 7981.
232. Bedford, N.M., Punnamaraju, S., Steckl, A.J., *Biomacromolecules*, **2011**, *12*, 778-784.
233. Bansal, P., Bubel, K., Agarwal, S., Greiner, A., *Biomacromolecules*, **2012**, *13*, 439-444.
234. Alay, S. Göde, F.; Alkan, C., *Fiber. Polym.*, **2010**, *11*, 1089-1093.
235. Massey, L.K., Permeability properties of plastics and elastomers: a guide to packaging and barrier materials, 2nd Ed., *Plastic Design Library/William Andrew Publ.*, 2003
236. Gaume, J.; Rivaton, A.; Therias, S.; Gardette, J.L., *RSC Advances*, **2011**, *1*, 1471-1481.
237. Wagner, R. W.; Lindsey, *J. S. Pure Appl. Chem.*, **1996**, *68*, 1373-1380.
238. (a) Staff, R. H., Rupper, P., Lieberwirth, I., Landfester, K., Crespy, D., *Soft Matter*, **2011**, *7*, 10219-10226. (b) Zhao, Y., Fickert, J., Landfester, K., Crespy, D., *Small*, **2012**, *8*, 2954-2958. (c) Staff, R.H., Gallei, M., Mazurowski, M.; Rehahn, M., Berger, R.; Landfester, K., Crespy, D., *ACS Nano*, **2012**, *6*, 9042-9049
239. Schaeffel, D.; Staff, R.H., Butt, H.-J; Landfester, K., Crespy, D., Koynov, K., *Nano Lett.*, **2012**, *12*, 6012-6017.
240. S. Mallidi, G. P. Luke, S. Emelianov, *Trends in biotechnology*, **2011**, *29*, 213.
241. M. Drobizhev, S. E. Tillo, T. E. Hughes, A. Rebane, *Nature methods*, **2011**, *8*, 393.

242. T. G. Phan, A. Bullen, *Immunology and cell biology*, **2010**, *88*, 438-444.
243. Y. C. Simon, S. Bai, M. K. Sing, H. Dietsch, M. Achermann, C. Weder, *Macromolecular Rapid Communications*, **2012**, *33*, 498.
244. J. H. Kim, J. H. Kim, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, *134*, 17478.
245. Q. Liu, B. Yin, T. Yang, Y. Yang, Z. Shen, P. Yao, F. Li, *JACS*, **2013**, *135*, 5029.
246. M. Sitkovsky, D. Lukashev, *Nature Reviews Immunology*, **2005**, *5*, 712.
247. Y. C. Simon, C. Weder, *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, *22*, 20817.
248. S. Zanarini, R. Juris, M. Montalti, F. Paolucci, L. Prodi, *JACS*, **2009**, *131*, 14208.
249. X. Wang, J. A. Stolwijk, J. Wegener, O. S. Wolfbeis, *JACS*, **2012**, *134*, 17011.
250. A. V. Cheprakov, M. A. Filatov, *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*, **2009**, *13*, 291.
251. J. Fickert, A. Turshatov, K. Landfester, D. Crespy, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 573.
252. W. H. Thompson, *The Journal of Chemical Physics*, **2004**, *120*, 8125.
253. X. Feng, W. H. Thompson, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, *114*, 4279.
254. J. Jin, Y. Gu, H. Wang, V. Lee, S. Cheng, W. Wong, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 7838.
255. Q. Liu, J. Peng, L. Sun, F. Li, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 8040.
256. J. C. Zhou, W. Dong, R. J. Tang, L. D. Sun, C. H. Yan, *Biomaterials*, **2011**, *32*, 9059.
257. T. C. O'Riordan, J. Mackrill, J. Hynes, C. Taylor, D. B. Papkovsky, *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*, **2007**, *292*, R1613.
258. G. R. Bright, G. W. Fisher, J. Rogowska, D. L. Taylor, *The Journal of cell biology*, **1987**, *104*, 1019.
259. F. R. Maxfield, T. E. McGraw, *Nature reviews Molecular cell biology*, **2004**, *5*, 121.
260. Wu, W. H., Wu, W. T., Ji, S. M., Zhao, J. Z., *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 7056-7064.
261. Singh-Rachford, T. N., Weder, C., Castellano, F. N., *JACS.*, **2009**, *131*, 12007-12014.
262. Monguzzi, A., Bianchi, F., Bianchi, A., Mauri, M., Simonutti, R., Ruffo, R., Tubino, R., Meinardi, F., *Adv. Energy. Mater.*, **2013**, *3*, 680-686.
263. Lee, S. H., Lott, J. R., Simon, Y. C., Weder, C., *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 5142-5148.
264. Merkel, P. B., Dinnocenzo, J. P., *J. Lumin.* **2009**, *129*, 303-306.
265. Merkel, P. B., Dinnocenzo, J. P., *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 10790-10800.
266. Liu, Q., Yin, B. R., Shen, Z., Yao, P., Li, F. Y., *JACS*, **2013**, *135*, 5029-5037.
267. Kim, J. H., Deng, F., Castellano, F. N., Kim, J. H., *Acs Photonics*, **2014**, *1*, 382-388.
268. Lu, X., Winnik, M. A., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3449-3463.
269. Litvinov, V. M., Miri, V., Lefebvre, J. M., *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7668-7679.
270. Huang, J., Zhu, H., Cumings, J., Hu, L. Hi, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 2106-2113.
271. Korhonen, J., Karppinen, M., Ikkala, O., Ras, R. H. A., *ACS Nano*, **2011**, *5*, 1967-1974.
272. Wang, J., Cheng, Q., Lin, L., Jiang, L., *ACS Nano*, **2014**, *8*, 2739-2745.
273. Zhu, H., Li, Y., Fang, Z., Xu, J., Cao, F., Wan, J., Preston, C., Yang, B., Hu, L., *ACS Nano*, **2014**, *8(4)*, 3606-13
274. Hamedi, M. M., Hajian, A., Fall, A. B., Håkansson, K., Salajkova, M., Lundell, F., Wågberg, L., Berglund, L. A., *Acs Nano*, **2014**, *8*, 2467-2476.
275. Karabulut, E., Ankerfors, M., Wågberg, L., *ACS Nano* **2012**, *6*, 4731-4739.
276. Walther, A., Diez, I., Laukkanen, A., Ikkala, O., *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2924-2928.
277. Fukuzumi, H., Saito, T., Iw., *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 4057-4062.

278. Saito, T., Berglund, L. A., Isogai, A., *Biomacromolecules*, **2013**, *14*, 248-253.
279. Alexandrescu, L., Gatti, A., Chinga-Carrasco, G., *Cellulose*, **2013**, *20*, 1765-1775.
280. Aulin, C.; Gallstedt, M.; Lindstrom, T., *Cellulose*, **2010**, *17*, 559-574.
281. Buchanan, B. B., Gruissem, W., Jones, R. L., *Biochemistry & molecular biology of plants, American Society of Plant Physiologists: Rockville*, **2000**.
282. Svagan, A. J., Akesson, A., Cardenas, M., Bulut, S., Knudsen, J. C.; Risbo, J., Plackett, D., *Biomacromolecules*, **2012**, *13*, 397-405.
283. Svagan, A. J., Berglund, L., *Compos. Sci. Technol.*, **2009**, *69*, 500-506.
284. Svagan, A. J., Musyanovych, A., Kappl, M.; Bernhardt, M., Glasser, G.; Wohnhaas, C., Berglund, L. A., Risbo, J., Landfester, K., *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 1852-1859.
285. Pickering, S. U., *Journal of the Chemical Society*, **1907**, *91*, 2001-2021.
286. Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindstrom, T., Nishino, T., *Biomacromolecules*, **2008**, *9*, 1579-1585.
287. Wu, W. H.; Zhao, J. Z.; Ji, S. M.; Wang, Z. L., *Chem-Eur. J.*, **2012**, *18*, 1961-1968.
288. Zhao, J. Z., Wu, W. H., Sun, J. F., Guo, S., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 5323-5351.
289. Borisov, S. M., Larndorfer, C., Klimant, I., *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, 4360-4368.
290. Svagan, A. J., Furo, I., Berglund, L. A., *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 6646-6654.
291. Saito, T., Isogai, A., *Biomacromolecules*, **2004**, *5*, 1983-1989.
292. Jiang, F., Esker, A. R.; Roman, M., *Langmuir*, **2010**, *26*, 17919-17925.
293. F.-X. Theillet, A. Binolfi, M. Sarkar, C. Kyne, C. Li, P.B. Crowley, L. Gierasch, G. J. Pielak, A.H. Elcock, A. Gershenson, P. Selenko, *Chem Rev.*, **2014**, *114*(13), 6661-6714.
294. T. T. Ruckh, H. A. Clark, *Anal. Chem.*, **2014**, *86*, 1314-1323.
295. X. Wang, O. S. Wolfbeis, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 3666-3761.
296. X. Wang, O. S. Wolfbeis, R. J. Meier, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 7834-7869.
297. K. Okabe, N. Inada, C. Gota, Y. Harada, T. Funatsu, S. Uchiyama, *Nature Communication*, **2012**, *3*, 705.
298. A. E. Albers, E. M. Chan, P. M. McBride, C. M. Ajo-Franklin, B. E. Cohen, B. A. Helms, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 9565-9568.
299. E. J. McLaurin, L. R. Bradshaw, D. R. Gamelin, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 1283-1292.
300. J. Donner, S. Thompson, G. Baffou, R. Quidant, *Nano Lett.*, **2012**, *12*, 2107-2111.
301. Wetzel, R. G., *Limnology: Lake and River Ecosystems* (3rd ed.). *San Diego, CA: Academic Press*, **2001**
302. (a) *The Dissolved Oxygen Handbook*, YSI, 2009. (b) H.Y. Erbil, B.M. Baysal, *J. Membrane Science*, **1986**, *26*, , 199-209.
303. M. Sosna, G. Denuault, R. W. Pascal, R. D. Prien, M. Mowlem, *Sensors and Actuators*, **2007**, *B 123*, 344-351.
304. N. Krishna Narasimha Rao, D.R.R. Sarma, *Fresenius J Anal Chem*, **1995**, *351*, 586-587.
305. S. M. Grist, L. Chrostowski, K. C. Cheung, *Sensors*, **2010**, *10*, 9286-9316.
306. <http://www.thermofisher.com/order/catalog/product/S36002>
307. T. Spielmann, L. Xu, S. Johansson, J. Widengren, *FEBS Journal*, **2014**, *281*, 1317-1332.
308. C. Wu, K. Christensen, J. McNeill, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2741-2745.
309. T. V. Esipova, A. Karagodov, J. Miller, D. F. Wilson, T. M. Busch, S. A. Vinogradov, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 8756-8765.

- 310.** J. A. Spencer, F. Ferraro, W. Zaher, L. J. Mortensen, C. Alt, R. Turcotte, R. Yusuf, S. A. Vinogradov, D. T. Scadden, C. P. Lin, *Nature*, **2014**, *508*, 269.
- 311.** S. Lerch, S. Ritz, K. Bley, C. Messerschmidt, C. Weiss, A. Musyanovych, K. Landfester, V. Mailänder, *Nanomedicine: NBM*, **2015**, *11*, 1585-1596
- 312.** M. I. J. Lorenz, S. H. Fischer, O. S. Wolfbeis, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 3102–3114.
- 313.** (a) H. Goudarzi, P. E. Keivanidis, E., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9* (1), 845-857. (b) V. Gray, K. Moth-Poulsen, Bo Albinsson, M. Abrahamsson, *Coordination Chemistry Reviews*, **2018**, *362*, 54–71. (c) J. Pedrini, A. Monguzzi, *J. Photon. Energy*, **2017**, *8*(2), 022005. (d) Y. Murakami, S. K. Das, Y. Himuro, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 30603-30615.
- (e) L. G. von Reventlow, M. Bremer, B. Ebenhoch, M. Gerken, T. W. Schmidt, A. Colsmann, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 3845—3848.
- (f) T. Ogawa, M. Hosoyamada, B. Yurash, T.Q. Nguyen, N. Yanai, N. Kimizuka, *JACS*, **2018**, *140* (28), 8788-8796.
- (g) K. A. El Roz, F. N. Castellano, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 11705-11708.
- 314.** Shimizu, N., Ito, J., Kato, S. et al., *Sci Rep*, **2018**, *8*, 9116 ()
- 315.** Hypoxia/Normoxia, *Encyclopedic Reference of Genomics and Proteomics in Molecular Medicine*, Springer, Berlin, Heidelberg,
- 316.** D. Eastwood, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, **1970**, *35*, 359.
- 317.** J. Zhao, S. Jia, H. Guoa, *RSC Adv.*, **2011**, *1*, 937.
- 318.** (a) J.-M. Aubry, C. Pierlot, J. Rigaudy, R. Schmidt, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*, 668; (b) L. Slavetinska, J. Mosinger, P. Kubat, *J. Photochem. Photobiol.*, **2008**, *195*, 1.319. (a) D. Zehm, W. Fudickar, T. Linker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7689; (b) W. Jiang, M. Han, H.-Y. Zhang, Z.-J. Zhang, Y. Liu, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 9938; (c) W. Fudickar, T. Linker, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 9276; (d) D. Zehm, W. Fudickar, M. Hans, U. Schilde, A. Kelling, T. Linker, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 11429; (e) W. Fudickar, T. Linker, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 13661; (f) C.G. Collins, J.M. Baumes, B.D. Smith, *Chem. Comm.*, **2011**, *47*, 12352; (g) W. Fudickar, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 15071.
- 320.** (a) G.R. Martinez, J.-L. Ravanat, M.H.G. Medeiros, J. Cadet, P. Di Mascio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10212; (b) D. Costa, E. Fernandes, J.L.M. Santos, D.C.G.A. Pinto, A.M.S. Silva, J.L.F.C. Lima, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, *387*, 2071.
- 321.** (a) M. Matsumoto, M. Yamada, N. Watanabe, *Chem. Comm.*, **2005**, 483; (b) C. Changtonga, D.W. Carneya, L. Luoa, C.A. Zotoa, J.L. Lombardib, R. E. Connors, *J. Photochemistry Photobiology A*, **2013**, *260*, 9; (c) S. Benz, S. Notzli, J.S. Siegel, D. Eberli, H.J. Jessen, *J. Med. Chem.*, **2013**, *56*, 10171.
- 322.** V. Nardello, J.-M. Aubry, *Methods Enzymol.*, **2000**, *319*, 50-58.
- 323.** J. M. Aubry, C. Pierlot, R. Schmidt, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*, 668 – 675.
- 324.** M. A. Filatov, M. O. Senge, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2016**,
- 325.** H. H. Wasserman, J. R. Scheffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89* (12), 3073 – 3075.
- 326.** (a) I. S. Turan, D. Yildiz, A. Turksoy, G. Gunaydin, E. U. Akkaya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 2875 –2878, (b) S. Kolemen, T. Ozdemir, D. Lee, G. M. Kim, T. Karatas, J. Yoon, E. U. Akkaya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 3606 –3610, (c) A. M. Asadirad, Z. Arno, N. R. Branda, *Chem. Comm.*, **2013**, *49*, 5639-5641.
- 327.** S. Mata, V. Cortijo, W. Caminati, J. L. Alonso, M. Sanz, J. C. Lopez, S. Blanco, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 11393-11398

- 328.** H. Tomisawa, H. Hongo, T. Hatano, H. Nakano, R. Fujita, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 1987, 35(2), 530-4.
- 329.** D. Saini, N. K. Rangra, P. C. Behra, Exploring the Biological Potential of Pyridones, *Lambert Academic Publishing*, **2015**.
- 330.** S. McN. Sieburth, C. H. Lin, D. Rucando, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 950 – 953.
- 331.** A. Master, M. Livingston, A. Sen Gupta, *J. Controlled Release*, **2013**, 168, 88-102.
- 332.** C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1685-1757.
- 334.** R.R. Allison , H.C. Mota, V.S. Bagnato, C.H. Sibata, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, **2008**, 5, 19—28
- 335.** E. Paszko, C. Ehrhardt, M. O. Senge, D. P. Kelleherd, J. V. Reynolds, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, **2011**, 8, 14—29.
- 336.** Xiaohui Zhu, Jing Zhang, Jinliang Liu, Yong Zhang, *Adv.Sci.*, **2019**, 6, 1901358.