

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОСТЕЦЬКИЙ АНТОН ОЛЕГОВИЧ

УДК 535.372, 535.354,
538.915, 538.958

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФОТОЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКЛАСТЕРНОГО
БІОПОЛІМЕРУ МЕЛАНІНУ ТА КОМПОЗИТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ**

104 «Фізика та астрономія»

10 «Природничі науки»

Подається на здобуття наукового ступеня - доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А. О. Костецький

Науковий керівник
канд. фіз.-мат. наук
Вербицький Анатолій Борисович

Київ 2022

АНОТАЦІЯ

Костецький А. О. Фотоелектронні властивості нанокластерного біополімеру меланіну та композитів на його основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» – Інститут фізики Національної Академії Наук України. – Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вивченню **фотоелектронних властивостей нанокластерного біополімеру меланіну природного і синтетичного походження та композитів на їх основі** за допомогою методів оптичної спектроскопії, при збудженні квантами світла видимого та UV-діапазонів.

Аналіз особливостей молекулярної структури розчинів меланіну і композитів на його основі, показали що для меланіну характерна нанокластерна модель, в якій реалізується колективна модель збудження через екситони Френкеля (EF) та СТ екситони (СТЕ), що корелює з попередніми дослідженнями. Результати цих досліджень можуть бути використані в молекулярній електроніці, зокрема для сенсibilізації фотолюмінісцентних (PL) сенсорів.

Було показано, що спектри і динаміка затухання PL досліджуваних синтетичних та природних меланінів при кімнатній температурі подібні в багатьох аспектах. Для нанокластерів меланіну спостерігається сильна залежність довжини хвилі випромінювання від довжини хвилі збудження. Чим довша довжина хвилі збуджуючого світла, тим більшою є довжина хвилі для максимуму смуги PL.

Досліджено температурну залежність PL меланіну. Показано, що в розчинах меланіну можливі як переддимерні, так і димерні структури, характерні для стекової упаковки хромофорів. Переддимерні та димерні

структури можуть створювати мономерне, ексімерне (ексиплексне) та димерне випромінювання у спектрах PL. Деякі смуги спектрів PL меланіну, в залежності від температури, поведуться як ексімерне випромінювання. Зі зниженням температури внаслідок структурних труднощів зближення молекул що утворюють ексімер, зникає ексімерна PL, пов'язана з переддимерними станами (смуги PL при 600 і 680 нм), а з димерних - залишається і має дуже короткий час життя. Також, у спектрах PL молекулярних розчинів меланіну можна виділити смугу 525 нм, яка спостерігається при кімнатній температурі і зникає при низьких температурах (4,2 K). Це пояснюється наявністю потенціального бар'єру та сильною локалізацією збудженого стану на двох молекулярних дисках.

Було досліджено стаціонарні та розділені в часі (TRES) спектри PL природного та синтетичного меланіну, а також композитів меланіну з поверхнево-активною речовиною (ПАР) SDBS та поліметиновим барвником астрафлосином. Показано, що кінетичні криві затухання PL добре описуються двоекспоненціальною функцією з часами життя PL у пікосекундному та наносекундному діапазонах. Таким чином, динаміка кривих затухання PL має двокомпонентну структуру з швидкими та повільними компонентами.

В результаті проведених спектральних та кінетичних досліджень PL природного та синтетичного меланіну, а також композитів меланіну з ПАР SDBS та астрафлосином зроблено висновок, про можливість утворення міжмолекулярних СТ комплексів (з перенесенням заряду), наноагрегацію та формування станів з перенесенням заряду, досліджено часи життя екситонів, енергетичну структуру меланіну. Зокрема, встановлено, що при взаємодії з переддимерними станами меланіну із наведеними вище компонентами утворюються міжмолекулярні СТ комплекси. В результаті такої взаємодії спостерігається затухання ексімерного випромінювання та збільшення

інтенсивності випромінювання вільних екситонів у нанокластерах меланіну. Тобто, показано, що меланін належить до класу СТ кристалів.

На основі представлених експериментальних даних щодо спектрів поглинання та TRES розчинів меланіну при різних температурах (296 та 4.2 K), було запропоновано модель енергетичної структури основного та збудженого станів, відповідальних за оптичні властивості меланіну.

Енергетична діаграма показує, що в спектрах PL меланіну під час оптичного збудження можна виділити випромінювання EF (390-500 нм) одновимірних полімерних хромофорів меланіну з різним ступенем спряження, які утворюють молекулярний диск та STE, делокалізованих всередині двох або більше молекулярних дисків.

Внаслідок виникнення часу затримки 50–180 пс в кінетичних кривих показано, що як EF, так і STE можуть безбар'єрно автолокалізуватися.

На основі експериментальних даних щодо спектрів поглинання та флуоресцентної спектроскопії з пікосекундною часовою роздільною здатністю водних розчинів меланіну та композитів меланіну з акцептором електронів TNF, зроблено висновок про утворення стійких міжмолекулярних СТ комплексів в основному та збудженому станах, досліджено їх фотоелектронні властивості.

Аналіз TRES спектрів PL меланіну з TNF показало, що в спектрах PL можна виділити швидку і повільну компоненти випромінювання. Миттєві спектри швидкої компоненти складаються з 3-х смуг, які мають близькі часи життя PL, але різну природу збудження, встановлено енергетичну структуру і екситонні процеси, відповідальні за неї.

Проведено дослідження PL властивостей композиту меланіну з акцептором електронів PCBM. Показана можливість сенсibiлізації PL молекул PCBM меланіном за рахунок фізичної та хімічної абсорбції молекул PCBM на їх поверхні з утворенням СТ комплексів між молекулами меланіну та PCBM, виникнення донорно-акцепторної взаємодії, встановлено природу цих переходів.

Ключові слова: природний меланін, синтетичний меланін, водні розчини, молекулярні диски, наноагрегація, фотолюмінесценція, кінетика затухання, розділена в часі фотолюмінесценція, екситони Френкеля, СТ екситони, автолокалізовані екситони, переддимерні стани, нанокластерна модель, міжмолекулярні СТ комплекси.

SUMMARY

Kostetskyi A.O. Photoelectronic properties of melanin nanocluster biopolymer and composites based on it - Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, specialty 104 "Physics and Astronomy" - Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. - Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the investigation of photoelectronic properties of structured biopolymer of melanin of natural and synthetic origin and composites based on them using optical spectroscopy methods, under excitation by light in visible and UV ranges.

Research of the molecular structure of melanin solutions and composites based on it have shown that melanin is characterized by a nanocluster model, which implements a collective model of excitation through Frenkel excitons (EF) and CT excitons (CTE), which correlates with previous studies. The results of these studies can be used in molecular electronics, in particular to sensitize photoluminescent (PL) sensors.

It was shown that the spectra and dynamics of PL decay of the studied synthetic and natural melanins at room temperature are similar in many respects. For melanin nanoclusters, there is a strong dependence of the radiation wavelength on the excitation wavelength. The longer the wavelength of the exciting light, the greater the wavelength for the maximum of the PL band.

The temperature dependence of PL melanin was studied. It is shown that both pre-dimeric and dimeric structures characteristic of stack packing of chromophores are possible in melanin solutions. Pre-dimeric and dimeric structures can generate monomeric, excimeric (exciplexic) and dimeric radiation in the PL spectra. Some bands of the PL spectra of melanin behave like excimer radiation depending on the temperature. As the temperature decreases due to structural difficulties in the convergence of the excimer molecules, the excimer PL associated with the predimeric states (PL bands at 600 and 680 nm) disappears, and with the dimeric ones it remains and has a very short lifetime. Also, in the PL spectra of molecular solutions of melanin, a band of 525 nm can be distinguished, which is observed at room temperature and disappears at low temperatures (4.2 K). This is due to the presence of a potential barrier and the strong localization of the excited state on two molecular disks.

Steady-state and time-resolved emission spectra (TRES) of natural and synthetic melanin, as well as melanin composites with surfactant SDBS and polymethine dye astrafoxin were investigated. It is shown that the kinetic of PL decay curves are well described by a two-exponential function with PL lifetimes in the picosecond and nanosecond ranges. Thus, the dynamics of the PL decay curves has a two-component structure with fast and slow components.

As a result of spectral and kinetic studies of PL of natural and synthetic melanin, as well as melanin composites with surfactants SDBS and astrafoxin, it was concluded that the possibility of formation of intermolecular complexes with charge transfer (CT), nanoaggregation and formation of CT states, researched exciton lifetimes, energy structure of melanin. In particular, it was found that interacting with the pre-dimeric states of melanin with the above components, intermolecular CT complexes are formed. As a result of this interaction, the decay of excimer radiation and the increasing in the radiation intensity of free excitons in melanin nanoclusters are observed. That it is shown that melanin belongs to the class of CT crystals.

Based on the presented experimental data on the absorption and TRES spectra for melanin solutions at different temperatures (296 and 4.2 K), a model of the energy structure of the ground and excited states responsible for the optical properties of melanin was proposed.

The energy diagram shows that in the PL spectra of melanin during optical excitation we can distinguish radiation of EF (390-500 nm) for one-dimensional polymer chromophores of melanin with different degrees of conjugation, which form a molecular disk and CTE delocalized within two or more molecular disks.

Due to the delay time of 50–180 ps in the kinetic curves, it is shown that both EF and CTE can be barrier-free autolocalized.

Based on experimental data on absorption spectra and fluorescence spectroscopy with picosecond time resolution for aqueous solutions of melanin and melanin composites with electron acceptor TNF, the formation of a stable intermolecular complexes with CT in the ground and excited states have been concluded, its photoelectronic properties are investigated.

The study of TRES spectra of melanin with TNF showed that in the PL spectra can be distinguished fast and slow components of emission. The instantaneous spectra of the fast component consist of 3 bands, which have similar PL lifetimes, but different nature of excitation, the energy structure and exciton processes responsible for it are established.

The PL properties of melanin composite with PCBM electron acceptor were studied. It is shown the possibility of sensitization of PL molecules of PCBM by melanin due to physical and chemical absorption of PCBM molecules on their surface with the formation of CT complexes between melanin and PCBM molecules, the emergence of donor-acceptor interaction, the nature of these transitions is established.

Keywords: natural melanin, synthetic melanin, aqueous solutions, molecular disks, nanoaggregation, photoluminescence, kinetic decay, time-resolved photoluminescence, Frenkel excitons, CT excitons, autolocalized excitons, pre-dimeric states, nanocluster model, intermolecular complexes with charge transfer.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Kostetskyi, A. O.; Piryatinski, Y. P.; Verbitsky, A. B.; Lutsyk, P. M.; Rozhin, A. G. Effect of the Charge State on the Photoluminescence Spectra of Melanin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2018**, 671 (1), 41–54.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542084>.
2. Kostetskyi, A. O.; Piryatinski, Y. P.; Verbitsky, A. B.; Lutsyk, P. M.; Rozhin, A. Time-Resolved Photoluminescence Study of Excited States in Nanostructured Melanin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2020**, 697 (1), 31–48.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1731076>.
3. Kostetskyi, A. O.; Piryatinski, Y. P.; Verbitsky, A. B.; Lutsyk, P. M.; Rozhin, A. G. Dynamics of Electron Transfer in Melanin-Trinitrofluorenone System. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2021**, 718 (1), 50–61.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1861522>.
4. Kostetskyi A.O., Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. Photoluminescence of Melanine-based Nanocomposites with Fullerene Derivatives. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **2022**, 25 (1), 049-057. <https://doi.org/10.15407/spqeo25.01.049>.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Kostetskyi A.O., Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. Effect of the charge state on the photoluminescence spectra of melanin. XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11) (21-25 May, 2018) Ivano-Frankivsk, Ukraine, p. 119.
2. Kostetskyi A.O., Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. The Influence of Defects and Temperature on Photoluminescence of Nanostructured Melanin. XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXIV ISSSMC) (25-30 August, 2019) Odesa, Ukraine, p. 111.

3. Kostetskyi A.O., Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. Dynamics Of Electron Transfer In Melanin-Trinitrofluorenone System. XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12) (1-5 June, 2020) Kamianets-Podilskyi, Ukraine, p. 120.
4. Kostetskyi A.O., Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. Photoluminescence of Melanine-based Nanocomposites with Polyvinylcarbazole and Fullerene Derivatives (PCBM). XXV Galyna Puchkovska International School Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXV ISSSMC) (21-24 September, 2021) Kyiv, Ukraine, p. 43.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ	14
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОПОЛІМЕРУ МЕЛАНІНУ РІЗНОГО ПОХОДЖЕННЯ	23
1.1 Мономери меланіну та їх окисно-відновні форми	24
1.2 Меланогенез. Синтез еумеланіну і феомеланіну	27
1.3 Структура меланіну	30
1.3.1 Модель проточастинок і механізми їх утворення	35
1.4 Фундаментальні фізико-хімічні властивості меланіну та приклади застосування	40
1.4.1 Оптичні та фотофізичні властивості	40
1.4.1.1 Розупорядкування хімічної структури та оптичне поглинання еумеланіну	41
1.4.1.2 Стаціонарні та динамічні флуоресцентні властивості меланіну	44
1.4.2 Електричні і провідні властивості меланіну	47
1.4.2.1 Гідратаційна залежність електричного відгуку ...	48
1.4.2.2 Властивості вільних радикалів та зв'язування іонів	51
1.5 Практичне застосування меланіну	51
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОГЛЯД ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ МЕТОДИК	58
2.1 Характеристика об'єктів дослідження	61
2.2 Огляд експериментальних методик дослідження оптичних властивостей меланіну та композитів на його основі	61

2.2.1	Методики дослідження спектрів поглинання і стаціонарних спектрів фотолюмінесценції	61
2.2.2	Методики дослідження розділених у часі спектрів фотолюмінесценції, кінетики затухання і часів життя окремих смуг спектру фотолюмінесценції	62
РОЗДІЛ 3. СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ БІОПОЛІМЕРУ МЕЛАНІНУ РІЗНОГО ПОХОДЖЕННЯ		70
3.1	Спектри поглинання водорозчинних природного та синтетичного меланінів	70
3.2	Спектри стаціонарної фотолюмінісценції водорозчинних природного та синтетичного меланінів	71
3.3	Спектри фотолюмінесценції із розділенням у часі водорозчинних природного та синтетичного меланінів	73
3.4	Кінетика затухання фотолюмінісценції та часи життя водорозчинного синтетичного меланіну	76
3.5	Особливості спектрів фотолюмінесценції із розділенням у часі та кінетика затухання меланіну при низькій температурі	80
3.6	Особливості спектрів фотолюмінесценції та кінетика затухання композитів меланіну з різними органічними молекулами	84
3.6.1	Спектри фотолюмінесценції та кінетика затухання композитів меланіну з SDBS	84
3.6.2	Спектри фотолюмінесценції із розділенням у часі та кінетика затухання композитів меланіну з астрафлоксином	89
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3		95
РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ МАКРОСКОПІЧНОЇ СТРУКТУРИ І ПРИРОДА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКЛАСТЕРІВ МЕЛАНІНУ		98

4.1	Особливості кристалічної структури біополімеру меланіну. СТ кристали	98
4.2	Природа спектрів фотолюмінесценції Н-агрегатів меланіну	101
4.3	Природа кривих затухання фотолюмінесценції автолокалізованих екситонів	103
4.4	Нанокластерна модель і природа енергетичних рівнів меланіну	105
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	109
РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ СПЕКТРІВ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІЗ РОЗДІЛЕННЯМ У ЧАСІ ТА КІНЕТИКА ЗАТУХАННЯ КОМПОЗИТІВ МЕЛАНІНУ З АКЦЕПТОРОМ ЕЛЕКТРОНІВ TNF		
5.1	Спектри поглинання композиту меланіну з TNF	111
5.2	Спектри стаціонарної фотолюмінесценції композиту меланіну з TNF	112
5.3	Спектри фотолюмінесценції із розділенням у часі та кінетика затухання композиту меланіну з TNF	114
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	123
РОЗДІЛ 6. ОСОБЛИВОСТІ СПЕКТРІВ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КОМПОЗИТІВ МЕЛАНІНУ З АКЦЕПТОРОМ ЕЛЕКТРОНІВ РСВМ		
6.1	Оптичні властивості фулеренів	125
6.1.1	Фотолюмінесценція мономерних молекул фулерену РСВМ та їх агрегатів	126
6.1.2	Поглинання та фотолюмінесценція РСВМ у полістиролі ..	126
6.1.3	Фотолюмінесценція розчину РСВМ в хлороформі	129
6.1.4	Фотолюмінесценція молекулярного розчину РСВМ в різних органічних розчинниках	130

6.1.5 Фотолюмінесценція молекул РСВМ у плівці з розчину толуолу	132
6.2 Фотолюмінесценція молекул фулерену в меланіні	133
6.3 Низькотемпературні спектри фотолюмінесценції C ₆₀	140
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6	142
ВИСНОВКИ	143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	147

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ

Загальні:

UV – ультрафіолетовий діапазон

UV-Vis – ультрафіолетовий та видимий діапазони

IR – інфрачервоний діапазон

HOMO – найвища заповнена молекулярна орбіталь

LUMO - найнижча незаповнена молекулярна орбіталь

нм – нанометр

нс – наносекунда

пс – пікосекунда

$\lambda(\text{PL})$, λ_{em} - довжина хвилі випромінювання PL

λ_{ex} - довжина хвилі збудження PL

EF – екситони Френкеля

СТ – перенесення заряду

СТЕ – СТ екситон

E_g – заборонена зона напівпровідників

Експериментальні методики:

PL – фотолюмінесценція

IRF - функція відгуку приладу

TRES - розділений в часі спектр фотолюмінісценції

PLe – збудження фотолюмінесценції

Хімічні сполуки:

DHI – 5,6-дигідроксиіндол

DHICA - 5,6-дигідроксиіндол-2-карбонова кислота

IQ - 5,6-індолхінон

L-DOPA - L-3,4-дигідроксифенілаланін

TNF - 2,4,7-Trinitrofluorenone

PCBM – [6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester

C₆₀ - фулерен

ВСТУП

Актуальність теми

Молекулярні композити в даний час широко досліджуються через свою перспективність у розвитку молекулярної електроніки.

Наприклад, актуальною була і залишається задача створення швидкодіючих портативних сенсорів небезпечних речовин. Одним із перспективних класів сенсорів є фотоелектронні, зокрема люмінесцентні сенсори. Під дією небезпечної речовини такий сенсор суттєво змінює свої фотоелектронні властивості, що дає можливість фіксувати навіть малі концентрації небезпечних домішок у навколишньому середовищі.

Використання в якості активного компонента у даному сенсорі молекулярних комплексів та нановимірних структур дозволяє досягати кращих параметрів сенсора за рахунок цілеспрямованого хімічного синтезу макромолекул та використання розмірного ефекту.

Пошук нових макромолекулярних комплексів (наприклад композитів на основі біополімеру меланіну) для використання у молекулярній електроніці, зокрема детектування небезпечних речовин, потребує ґрунтового дослідження електронних властивостей цих барвників, а також механізмів взаємодії молекул з нановимірною речовиною у композиті.

Зокрема, для цього необхідно дослідити фізичні параметри компонентів композиту, вплив нанорозмірного ефекту, цілеспрямованого впорядкування, самоорганізації під дією зовнішніх впливів тощо.

Хімічна структура природного меланіну остаточно ще не визначена, через їх надзвичайно складну структуру. Наприклад, розчинний у воді меланін отриманий з рослинного матеріалу шляхом екстракції і досліджений раніше в нашій групі [1] схожий до SM на основі 5,6-індолхінонових мономерів [2]. Структура була встановлена методом хроматографії та елементним аналізом,

а згодом підтверджена методами спектроскопії [1, 3-5]. Однак це ще далеко не є всебічним розумінням властивостей природного меланіну [6].

Таким чином, пошук агентів, здатних взаємодіяти з меланінами, має вирішальне значення для кращого розуміння електронних властивостей різних меланінів. Стаціонарна і розділена в часі PL такої взаємодії дають можливість дослідити мономерне, ексімерне, випромінювання з перенесенням заряду та природу агрегації нанокластерів меланіну, а також може посилити потенціал для їх практичного застосування в майбутньому [6].

Меланін проявляє хімічну та морфологічну різноманітність, що впливає на ряд ключових властивостей [7], які мають практичне значення для застосування в біоелектроніці [8], зокрема електропровідність [9-11]. Кілька груп повідомили про різні застосування меланіну в пристроях пам'яті, акумуляторах та біоміметичних інтерфейсах [12].

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконувалась у відділі молекулярної фотоелектроніки Інституту фізики Національної академії наук України в рамках наукової теми: 1.4. В/186 "Розробка та дослідження нових багатофункціональних матеріалів на основі низьковимірних молекулярних кристалів" (2017-2021), номер державної реєстрації 0117U002610.

Мета роботи і завдання досліджень

Метою роботи було експериментальне дослідження фотоелектронних властивостей, насамперед фотолюмінісценції, **біополімеру меланіну природного і синтетичного походження та композитів на їх основі**, встановлення природи електронних переходів та механізмів що їх зумовлюють, дослідження кінетичних властивостей окремих смуг PL та часів життя збуджених станів, що визначають таке свічення.

Для досягнення мети роботи поставлені такі **завдання**:

- Експериментально дослідити кореляцію спектральних, зокрема PL властивостей природного та синтетичного меланіну.
- Експериментальне дослідження температурної еволюції спектрів стаціонарної PL, TRES, кінетики затухання і часів життя розчинів меланіну при різних температурах (296 та 4.2 K), встановлення динаміки екситонних процесів, що відбуваються в них.
- Експериментальне дослідження стаціонарних та розділених в часі спектрів PL природного та синтетичного меланіну, а також композитів меланіну з різними органічними молекулами з точки зору міжмолекулярної комплексації, наноагрегації та утворення міжмолекулярних СТ комплексів.
- Встановлення та аналіз макромолекулярної структури та динаміки екситонних процесів наноструктурованого біополімеру меланіну.

Об'єкт дослідження – розчини біополімеру меланіну природного і синтетичного походження та композитів на їх основі та механізми формування їх оптичних спектральних властивостей при збудженні квантами світла UV-Vis діапазону.

Предмет дослідження - формування колективних збуджених станів різної природи в нанокластерах меланіну, їх динаміка та кінетика випромінювальної рекомбінації.

Методи дослідження: спектроскопія поглинання, стаціонарна PL, спектроскопія PL із розділенням в часі (TRES), дослідження кінетики затухання окремих смуг PL, часів життя збуджених станів, 3D карти збудження-випромінювання (PLE), 3D карти TRES, дослідження температурної залежності PL спектроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше були отримані такі результати:

1. Було показано, що спектри і динаміка затухання PL досліджуваних синтетичних та природних меланінів при кімнатній температурі подібні в багатьох аспектах
2. На основі представлених експериментальних даних щодо спектрів поглинання, розділеної в часі PL, кінетики затухання і часів життя розчинів меланіну при різних температурах (296 та 4.2 K), було запропоновано модель енергетичної структури основного та збудженого станів, відповідальних за оптичні властивості меланіну, досліджено природу оптичних переходів, пов'язаних з ними.
3. Було досліджено стаціонарні та TRES спектри PL природного та синтетичного меланіну, а також композитів меланіну з різними органічними молекулами - ПАР SDBS, поліметиновим барвником астрафлосином та акцепторами електронів TNF та PCBM. Встановлено природу випромінювання цих комплексів, зроблено висновок, про можливість утворення між ними міжмолекулярних СТ комплексів.
4. Експериментально підтверджено, що для наноструктурованого біополімеру меланіну характерна нанокластерна модель, в якій реалізується колективна модель збудження через EF та STE, що корелює з попередніми дослідженнями. Через утворення STE в нанокластерах меланіну зроблено висновок про належність біополімеру меланіну до класу СТ кристалів.

Практичне значення одержаних результатів

1. Встановлення природи PL, кінетики затухання окремих смуг PL і часів життя наноструктурованого біополімеру меланіну розширює наявні знання про його оптичні властивості, що відкриває можливість використання цього матеріалу в молекулярній електроніці, зокрема для сенсibilізації надчутливих фотолюмінісцентних сенсорів.

2. Знайдено і досліджено компоненти, здатних взаємодіяти з меланінами, зокрема раніше не досліджені композити, вивчення яких має велике значення для кращого розуміння електронних властивостей різних типів меланінів, а також може посилити потенціал для їх практичного застосування і можливого напрямку досліджень в майбутньому [6].

Особистий внесок здобувача полягає в підготовці експериментальних зразків до вимірів, проведенні експериментальних досліджень, а саме: спектрів поглинання, стаціонарної та розділеної в часі PL при кімнатній та низьких температурах, кінетики затухання окремих смуг PL та встановленні часів життя відповідних рекомбінаційних процесів. Здобувач брав активну участь в постановці задачі, виборі об'єктів та методів дослідження; обговорення та інтерпретація результатів, а також формулювання висновків проведено спільно з науковим керівником. Автор брав безпосередню участь у підготовці матеріалів для подальшої публікації результатів досліджень у вигляді наукових статей і участі в міжнародних наукових конференціях.

Апробація результатів дисертації

Матеріали дисертаційної роботи представлені у вигляді доповідей на міжнародних наукових конференціях:

- Kostetskyi A.O., Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. Effect of the charge state on the photoluminescence spectra of melanin. XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11) (21-25 May, 2018) Ivano-Frankivsk, Ukraine, p.119.
- Kostetskyi A.O., Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. The Influence of Defects and Temperature on Photoluminescence of Nanostructured Melanin. XXIV Galyna Puchkovska International School-

Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXIV ISSSMC) (25-30 August) Odesa, Ukraine, p.111.

- Kostetskyi A.O., Piryatynski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. Dynamics Of Electron Transfer In Melanin-Trinitrofluorenone System. XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12) (1-5 June, 2020) Kamianets-Podilskyi, Ukraine, p. 120.
- Kostetskyi A.O., Piryatynski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. Photoluminescence of Melanine-based Nanocomposites with Polyvinylcarbazole and Fullerene Derivatives (PCBM). XXV Galyna Puchkovska International School Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXV ISSSMC) (21-24 September, 2021) Kyiv, Ukraine, p.43.

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 8 наукових робіт, у тому числі 4 статті у фахових міжнародних наукових журналах та 4 тези доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи

Дисертація складається зі вступу, шістьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Вона викладена на 178 сторінках та містить 66 рисунків, 11 таблиць і список літературних джерел (261 найменувань).

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми, загальні положення, формулюється мета та ставляться задачі для її досягнення, відзначається наукова новизна та практичне значення результатів проведених досліджень.

У **першому розділі** зроблено огляд літератури та стан сучасного рівня розвитку даного напрямку досліджень; наведені загальні відомості про

меланіни різних типів та походження, синтез, їх мономерну будову і еволюцію уявлень про їх макромолекулярну структуру, методики експериментальних досліджень, фундаментальні фізико-хімічні та оптичні властивості. Окремий підпункт розділу присвячений останнім здобуткам в практичному застосуванні меланіну у багатьох напрямках.

У другому розділі описано характеристики об'єктів дослідження та розглянуто методики експериментальних досліджень, що використовувалися в роботі.

У третьому розділі дисертації представлено результати експериментальних досліджень спектральних властивостей водорозчинних природних і синтетичних меланінів та композитів меланіну з різними органічними молекулами - ПАР SDBS і поліметиновим барвником астрафлоксином, а саме: спектрів поглинання, стаціонарної PL, PL із розділенням в часі, кінетики затухання окремих смуг PL, часів життя збуджених станів, 3D карти збудження-випромінювання (PLE), 3D карти TRES, вивчення температурної залежності PL спектроскопії.

Четвертий розділ присвячено поясненню особливостей макроскопічної структури і природи оптичних властивостей наноструктурованого біополімеру меланіну різного походження, включаючи їх кристалічну та енергетичну структуру. Представлено нанокластерну модель і природу енергетичних рівнів меланіну за допомогою моделі енергетичної структури основного та збудженого станів, відповідальних за оптичні властивості меланіну, досліджено природу оптичних переходів, пов'язаних з ними. Також досліджено та пояснено кінетику PL та розділену в часі PL меланіну і композитів на його основі з точки зору міжмолекулярної комплексації, наноагрегації та формування перехідних зарядових станів.

У п'ятому розділі дисертації представлено результати експериментальних досліджень PL властивостей водорозчинного меланіну та композитів меланіну з акцептором електронів TNF, утворення на їх основі

стійких міжмолекулярних СТ комплексів в основному та збудженому станах, досліджено фотоелектронні властивості.

У шостому розділі дисертації представлено результати експериментальних досліджень PL властивостей композиту меланіну з акцептором електронів РСВМ. Показано можливість сенсibiliзації PL молекул РСВМ меланіном за рахунок фізичної та хімічної абсорбції молекул РСВМ на їх поверхні з утворенням СТ комплексів між молекулами меланіну та РСВМ, донорно-акцепторної взаємодії, встановлено природу цих переходів.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОПОЛІМЕРУ МЕЛАНІНУ РІЗНОГО ПОХОДЖЕННЯ

Оскільки зараз досить гостро стоять проблеми обсягів і шкідливості викидів в навколишнє середовище забруднюючих речовин, зростає потреба, зокрема, в розвитку «зеленої електроніки» для того, щоб знайти компроміс між зростаючим попитом на енергію, електроніку і сталим розвитком. Сюди можна віднести стійкі до забруднення пристрої, засновані на компонентах, які є доступними, нетоксичними, недорогими і отримані з біологічних джерел або синтезовані відповідно до принципів «зеленої» хімії [13]. Прикладами таких компонентів є органічні електродні матеріали та рішення на основі водних електролітів в накопичувачах енергії [14]. Також все більше досліджуються біорозкладні та біосумісні матеріали. Через хімічну та фізичну нестабільність матеріалів біологічного походження їх функціональні властивості, включаючи властивості перенесення заряду, значною мірою невідомі [15]. Ключовим рішенням обох вищезазначених суспільних запитів є розвиток біоміметичних матеріалів, беручи приклад від природи, завдяки доступному широкому вибору матеріалів та методів [15, 16].

Одним із класів сполук, які представляють інтерес для застосування, є полііндолхінони, з яких двома основними видами є полідофаміни і меланіни, не враховуючи їх похідних. Полідофамін - це полімер, якому приділяють велику увагу [8], тоді як меланін є більш відомий як пігмент шкіри людини [17, 18].

Ці матеріали є полімерними і завдяки останнім досягненням відкрито потенціальні шляхи використання їх у гнучких і універсальних пристроях, в тому числі де використовуються їх провідні властивості [15].

Меланіни належать до класу поліфункціональних біологічних наноструктурованих макромолекул [19, 20]. Будучи гідратованими за умов відповідного навколишнього середовища, меланін можна розглядати в якості природного органічного матеріалу або синтетичного полімеру з

невпорядкованою гібридизованою змішаною електронно-іонною провідністю і може бути віднесений до класу біо-електронних матеріалів [21, 22].

Меланін проявляє цікаві фізичні та хімічні властивості, такі як антиоксидантні, поглинання вільних радикалів, зв'язування металів та ліків [23–26], поглинання в UV-Vis діапазоні та сильна невипромінювальна релаксація фотозбуджених електронних станів [17]. Ці властивості роблять меланін потенційно корисним матеріалом для впровадження у пристроях та технологіях, про які йтиметься у розділі 1.5. Фундаментальне розуміння функціонування меланіну і те, як його молекулярна структура впливає на макроскопічні властивості, є важливим для цих застосувань [27]. Тому встановлення зв'язку між структурами та властивостями меланінів різного походження є основною метою цієї роботи.

Меланін в широкому сенсі - це група біологічних пігментів, які зустрічаються в природі. Він відіграє важливу роль у функціонуванні живих організмів і відповідає за пігментацію шкіри та волосся людини [28]. Меланін зв'язується з білковими молекулами і концентрується в гранулах, змінюючи колір від жовтого до коричневого або навіть чорного [29]. Існує три різних типів меланіну - еумеланін, феомеланін і нейромеланін, хоча його можна розширити до п'яти сполук, якщо розглядати неазотні системи [30]. Еумеланін і феомеланін містяться в біологічних тканинах багатьох видів тварин, у тому числі людей, які виконують роль фотозахисного шару (поглинання шкідливого UV і видимого випромінювання).

1.1 Мономери меланіну та їх окисно-відновні форми

На первинному рівні зараз існує загальна згода, що найбільш вивчений меланін, еумеланін - це нерозчинний (слаборозчинний) чорно-коричневий пігмент, похідний, принаймні частково, від окислювальної полімеризації L-DOPA через проміжні продукти 5,6-дигідроксиіндолу (DHI) [17, 31, 32]. Загалом, це високомолекулярна сполука, яка утворюється при окисненні

тирозину або фенолів - переважно катехолів (хінонів), мономерів L-DOPA, 5,6-індолхінону, DHI та 5,6-дигідроксиіндол-2-карбонової кислоти (DHICA) та їх різних окисно-відновних і таутомерних форм, які зображені на рисунку 1.1 [1-3, 29, 33-39]. Частка цих компонентів в певному процентному співвідношенні у кінцевій макромолекулі змінюється в залежності від типу еумеланіну, природного або синтетичного [17, 21, 40, 41].

Здатність меланіну відновлювати й окиснювати інші молекули значною мірою визначається окисно-відновними властивостями його мономерних ланок [17, 42]. Таким чином, корисно зробити короткий огляд цих мономерів/груп, які беруть участь у синтезі та побудові меланіну [32].

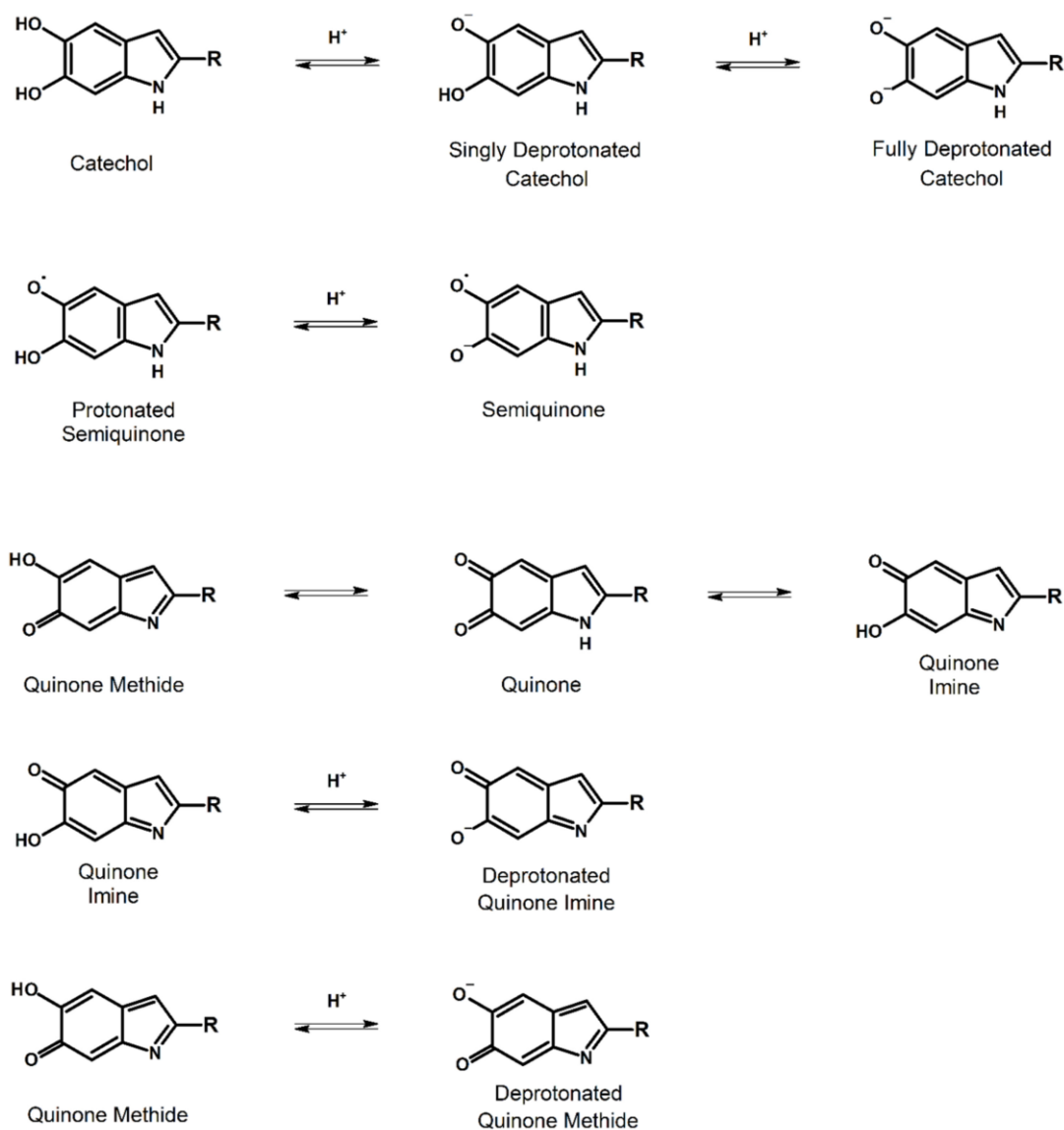


Рис. 1.1 Вихідні мономери меланіну та його різні окисно-відновні і таутомерні форми, в т.ч. їх депротоновані стани. Для катехолу, де $R = H$, це є 5,6-дигідроксиіндол (DHI), при $R = COOH$ це 5,6-дигідроксиіндол-2-карбонова кислота (DHICA) [32].

Крім того, ці мономери є високо реакційноздатними [37-39, 43], що узагальнено в статті [32]. Найбільш реакційноздатними є позиції 2, 4 та 7, принаймні для DHI [44]. Крім того, катехоли також чутливі до кисню і можуть піддаватися автоокисненню в звичайних умовах [38]. Також було встановлено, що меланіну притаманні властивості що відповідають напівхіноновим фрагментам [45-48], що пояснює наявність вільних радикалів [17].

На вторинному структурному рівні немає такої загальної згоди чи прийнятої моделі. Ця невизначеність не є несподіваною, якщо врахувати безліч конфігурацій зв'язку, які можуть приймати функціоналізовані індоли, і відносна складність хімічного аналізу складеної макромолекули навіть із синтетичних джерел [49].

В роботі [50] автори довгий час вважали, що олігомеризація переважно відбувається через позиції 2 і 4 в DHI (рисунок 1.2). Мономерні одиниці DHI та DHICA можуть існувати в різних ступенях окиснення і бути випадковим чином пов'язані одні з одними, утворюючи квазіплоскі олігомери та наноструктури [22].

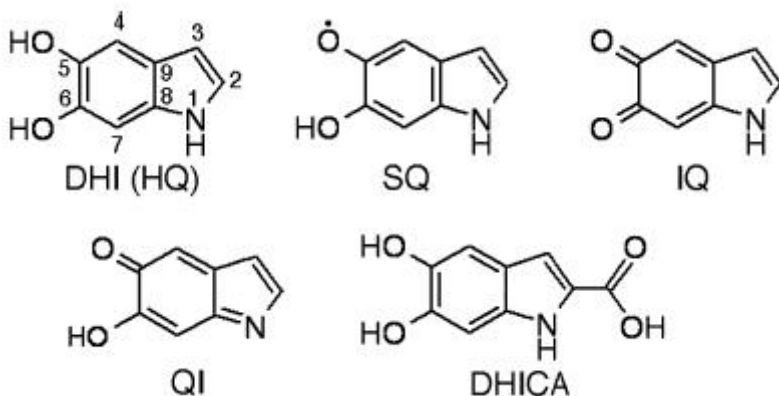


Рис. 1.2 Основні мономерні будівельні блоки еумеланіну (DHI і DHICA) та їх окисно-відновні форми. Позначення для HQ ілюструє стандартну нумерацію позицій сполучення [17].

Феомеланін, пігмент, що містить сірку, кольором від жовтого до червонувато-коричневого, отримується в результаті окиснення прекурсору цистеїнілдопи через проміжні продукти бензотіазину та бензотіазолу [31]. Нейромеланін є темним пігментом, який утворюється в нейронах в результаті окиснення дофаміну та інших прекурсорів ехоламіну [17, 31].

В цій роботі увага буде зосереджена на еумеланіні, коричнево-чорному пігменті. Це найбільш поширена форма, яка може вважатися архетипом меланіну, має найбільше наукових робіт, пов'язаних з нею. Поширеним стандартом у літературі є використання термінів «меланін» і «еумеланін» як аналогічних [32]. В подальшому в цій роботі буде використовуватись саме така практика, якщо не вказано інакше.

1.2 Меланогенез. Синтез еумеланіну і феомеланіну

Природні меланіни утворюються в результаті ферментативного метаболізму в ході меланогенезу [19, 20, 22]. Біологічно еумеланін отримується з тирозину реакцією каталізу ферментом тирозиназою, як показано на схемі, зображеній на рисунку 1.3. Однак аналіз цього процесу та кінцевої структури еумеланіну надзвичайно складний через дуже нестабільну природу проміжних продуктів реакції.

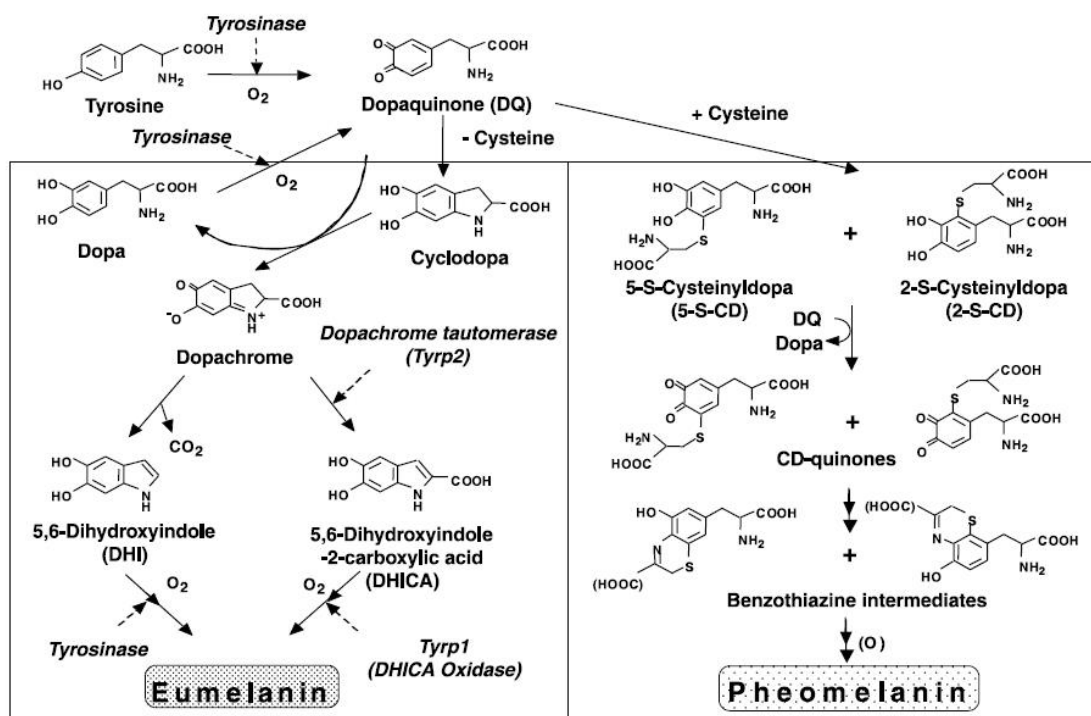


Рис. 1.3 Схема Рейпера-Мейсона біосинтезу меланіну [51].

Було показано, що утворення DHI з допахрому відбувається через проміжну форму хінонметиду (рисунок 1.4). Імовірно, щось подібне відбувається у випадку DHICA, але офіційно це не продемонстровано [32, 37].

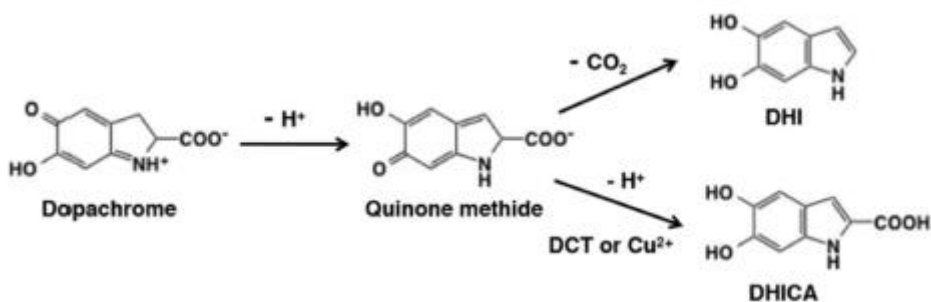


Рис. 1.4 Запропонований механізм утворення DHI та DHICA від допахрому через проміжний хінонметид. При утворенні DHI кислотна група спонтанно втрачається у вигляді вуглекислого газу, тоді як за допомогою Cu^{2+} або допахром таутомерази (DCT) кислотну групу можна зберегти неушкодженою для утворення DHICA [37].

Коли справа доходить до утворення власне меланіну з DHI та DHICA, сучасні знання набагато менш зрозумілі. Проте певного прогресу було

досягнуто в роботах італійських хіміків. Наприклад, в статті [52] продемонстрували, що допахінон може реагувати з DHI з утворенням DHI хінону, високореакційної системи, яка продовжує утворювати чорний нерозчинний полімер. Це також притаманно і для DHICA, але, імовірно, з деякими проміжними продуктами [37]. Хінони DHI і DHICA можуть легко димеризуватися з DHI, DHICA або з обома, утворюючи гомодимери та гетеродимери. Крім того, були виділені різні олігомери аж до стадії тетрамерів, які були охарактеризовані у вигляді ацетильованих похідних DHI або DHICA [53]. Ці олігомери імовірно утворюються в результаті вільнорадикальної полімеризації, але точний механізм на сьогоднішній день залишається дискусійним [32, 44].

При синтезі меланіну *in vivo* утворення еумеланіну і феомеланіну необхідно розглядати разом, оскільки в організмі процес незмінно супроводжується і утворенням феомеланіну, тому це ще називається змішаним меланогенезом [32, 54].

Синтезовані чорні пігменти демонструють велику схожість з природним еумеланіном, хоча доказів того, що вони ідентичні природному еумеланіну, немає [19, 55]. Синтетичний еумеланін зручний як модельна система для розробки нових методів або моделей для дослідження цього складного матеріалу, і оскільки він виробляється в контрольованих умовах і містить відомі мономерні одиниці, він дає перевагу для аналізу над більш складними природними меланінами [27].

Загалом при приготуванні синтетичного меланіну необхідно враховувати три важливі набори параметрів:

- 1) прекурсори.
- 2) умови реакції (наприклад, окиснювачі, середовище, pH, час реакції).
- 3) пост-синтетичні процедури, включаючи обробку (осаджування, відновлення, центрифугування, ліофілізація) і зберігання (сухе, холодне, під азотом).

Структурні особливості та властивості синтетичного меланіну залежать від усіх перерахованих вище факторів [27]. Тому може вводити в оману порівняння пігментів, приготовлених в різних умовах, навіть якщо з одного субстрату (опис усіх методів та умов меланогенезу добре узагальнено в роботі [31]).

1.3 Структура меланіну

Структура та властивості меланіну відрізняються залежно від їх походження, наприклад отримані з природних джерел або синтетичними методами [6]. Однак зараз існує далеко не всебічне розуміння властивостей природного меланіну [7]. Хімічна структура природного меланіну ще не встановлена точно через їх складну полімерну структуру [1, 28].

В попередніх дослідженнях нашої групи, в статті [3] було запропоновано дві моделі структури меланіну - лінійну та укладання. За результатами робіт [1, 3] було показано, що меланін утворює нанокластери в розчинах і плівках. В роботі [4] було досліджено особливості плівок меланіну, пов'язаних з упорядкованими дендритовими та неупорядкованими аморфними структурами.

Тому макромолекулярна структура меланіну викликала дискусії навколо неї [17]. Основна причина цього полягає в тому, що меланін не є традиційною полімерною сполукою, скоріше за все це неупорядкований і аморфний матеріал [12, 17, 31, 56], який нерозчинний у більшості поширених розчинниках, що робить стандартні методи визначення характеристик нерелевантними [17, 31, 32].

Проте багато робіт протягом останніх років з використанням широкого спектру різних технік досягли значного прогресу в розумінні структури меланіну, навіть незважаючи на те, що його точне пояснення все ще є предметом обговорень [32, 44]. А саме – рентгеноструктурні дослідження [57, 58], малокутове розсіювання рентгенівських променів (SAXS) [59, 60],

просвічуюча електронна мікроскопія [61, 62], скануюча тунельна мікроскопія [63, 64], скануюча електронна мікроскопія [65], атомно-силова мікроскопія [66-68], мас-спектрометрія [69], електронний парамагнітний резонанс [70, 71], PL спектроскопія [72-77], IR спектроскопія [78, 79], раманівська спектроскопія [80], провідність та фотопровідність [9, 11, 22, 81-89], теоретичні дослідження [66, 90-92]. Також було досліджено плівки меланіну за допомогою різних методів [3, 4, 64, 87, 93-97].

Було встановлено, що меланіни мають тенденцію утворювати олігомерні структури з 3-5 мономерних ланок [17, 32], які потім формують стек одна з одною через π - π спряжену взаємодію [98].

Ці упаковані олігомерні структури, які мають густину $1,37 \text{ г см}^{-3}$, розміром 1–5 нм, є стабільними та важко розчиняються [32, 57, 58]. Дійсно, лише часткову розчинність можна досягти при лужному рН [99].

Моделювання та розуміння цих молекул має довгу історію, що сягає, принаймні, ранніх 2000-х років [66, 90, 91], при цьому також пропонувалися ідеї порфіриноподібних структур [100-102].

Нещодавно, у великому огляді [44] було змодельовано понад 3000 різних конфігурацій олігомерів DHI від мономеру до тетрамерів (не включаючи порфіринові структури), які демонструють надзвичайну гетерогенність мономерних будівельних блоків меланіну у формуванні кінцевого полімеру. Ці автори також змодельовали потенційне укладання найбільш стабільних тетрамерів і виявили, що молекули мають тенденцію до укладання в стеки (рисунок 1.5). Однак слід зауважити що вони зосередилися на дослідженні відновленого мономеру DHI, залишаючи поза увагою вагомий ефект можливості утворення DHICA та окиснених станів потенційних фрагментів [32].

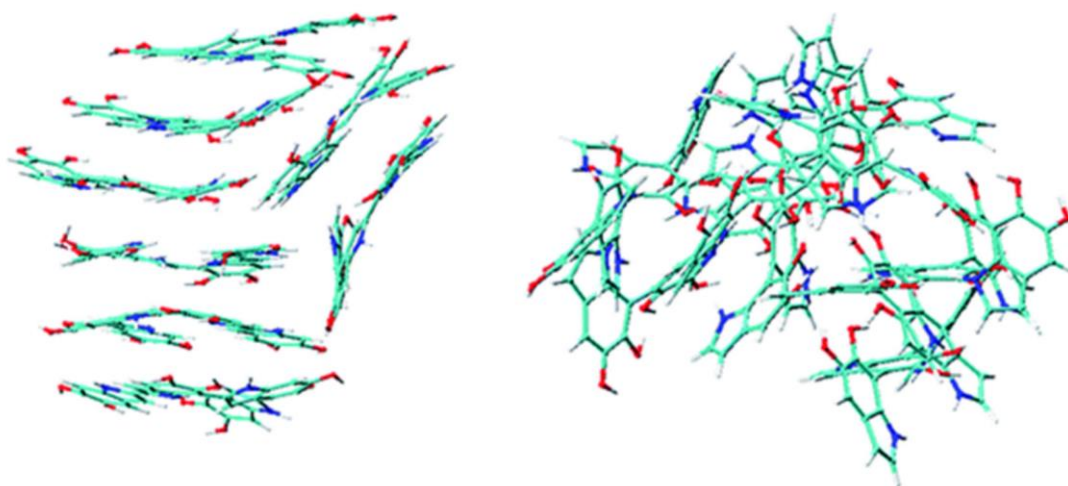


Рис. 1.5 Модель олігомерної структури, запропонована для меланіну [44].

На даний момент відомо, що різні вихідні співвідношення DHІ/DHІСА можуть суттєво змінювати порядок укладання олігомерної структури в меланіні, при цьому різні мономерні мають відмінну спорідненість до укладання (рисунок 1.6) [32, 103, 104].

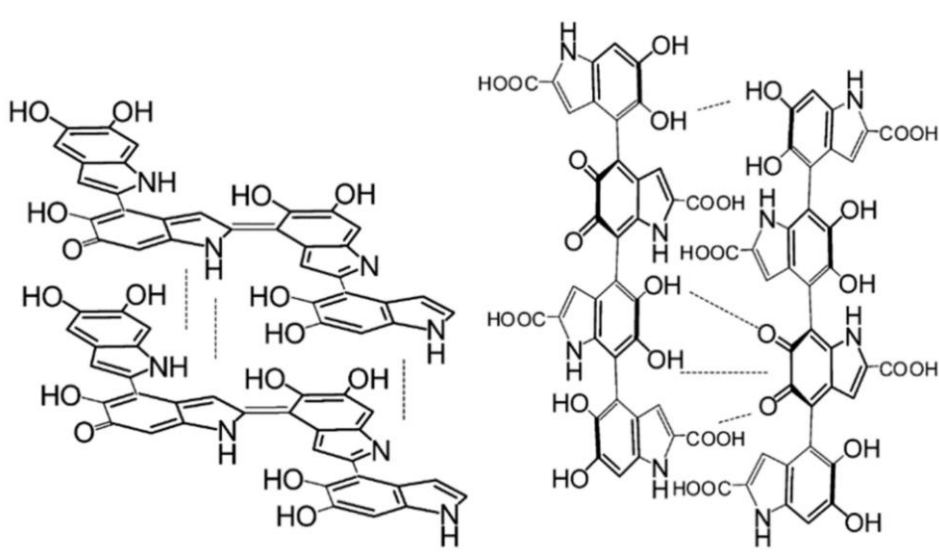


Рис. 1.6 Типові структури меланіну на основі DHІ (ліворуч) та DHІСА (праворуч) [104].

Це важливо, оскільки це призводить до відмінностей у структурі синтетичних меланінів і меланінів природного походження: перші, як

правило, мають вміст DHICA близько 10%, тоді як природні зразки можуть мати до 50% вмісту DHICA [41, 104, 105]. Як наслідок, це призводить до різної окисно-відновної активності меланінів різного походження [104], і потенційно пояснює відмінності, які спостерігаються в структурах упакування [61]. На відміну від стандартного довголанцюгового полімеру, така складна олігомерна система дає глибокий безпосередній вплив на основні властивості меланіну та можливості для його технологічного застосування [32].

В той же час полімеризація може призводити до розвитку лінійних макромолекул, пов'язаних одне з одним за допомогою одинарних зв'язків. Як можна побачити дещо пізніше при обговоренні можливих макромасштабних моделей еумеланіну, це дає глибокі наслідки для його електричних та оптичних властивостей. Так як позиція 2 в DHICA карбоксильована, у змішаних гетеро-макромолекулах DHI/DHICA або гомо-макромолекулах DHICA повинні бути залучені інші зв'язки. Експериментальні дослідження показують, що також можливі з'єднання через позиції 3, 4 і 7, при цьому позиція 4–4 потенційно є домінантною [17, 106, 107].

Тому закономірним наслідком побудови макромолекул меланіну з індолів є хімічне розупорядкування [108]. За розгорнутим оглядом з хімії макромолекул DHI та IQ можна звернутися до робіт [17, 43].

Протягом кількох десятиліть домінувала гетерополімерна модель вторинної структури еумеланіну [109, 110]. Ця модель по суті ігнорує деталі з'єднання, а лише постулює, що розширений полімер утворюється через випадковий зв'язок між мономерами. Гетерополімерна модель є природним продовженням відомої схеми Рейпера-Мейсона біосинтезу меланіну через каталізоване ферментом окисне кільце, замиканням тирозину до допахрому та лейкодопахрому та подальшим утворенням DHI та DHICA [49]. Дана модель вважалася до недавнього часу єдиним способом опису оптичних та електричних властивостей еумеланіну, а саме широкосмугового монотонного поглинання в UV-Vis діапазоні, а також електричної та фотопровідності. Крім того, використання гетерополімерної моделі також можна пояснити добре

відомою важкодоступністю у вивченні (завдяки хімічній стабільності і нерозчинності) природного та синтетичного меланіну [17].

Перші квантово-хімічні розрахунки з використанням теорії π -Хукеля [109, 110] та дослідження авторів у роботах [111, 112, 113] були засновані на принципі, що еумеланіни були розширеними ДНІ гетерополімерами. Однак у 1994 році почав набувати певної прихильності альтернативний «олігомерний» погляд на еумеланін. В роботі [63] використовували скануючу тунельну мікроскопію для перевірки попередніх рентгенівських досліджень [57, 58, 114]. Було здійснено припущення, що еумеланіни не є великими протяжними гетерополімерами, а складаються з плоских олігомерних «протомолекул» у вигляді молекулярних дисків, що складаються з 4-6 одиниць індолхінону розміром 15–20 Å°, які потім формують «базові наноагрегати» в результаті π - π стекингу (рисунок 1.7) [17].

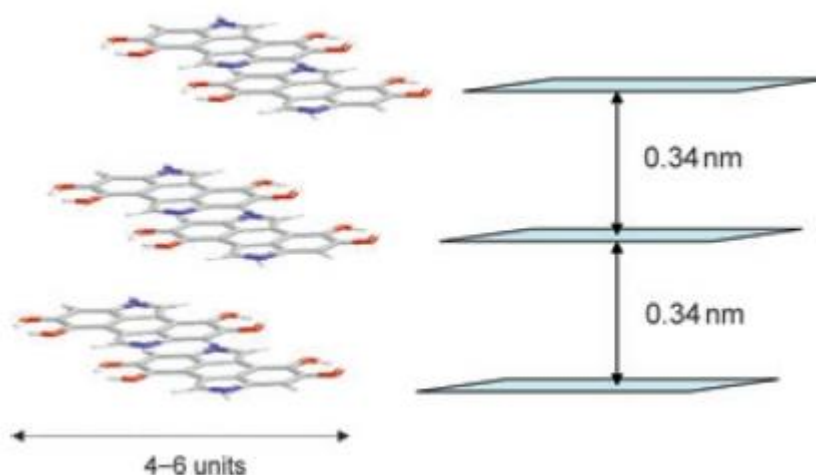


Рис. 1.7 Схематичне зображення моделі «стекованого олігомеру» [63], яка показує площини олігомерних індолів (протомолекули з 4-6 одиниць), укладені в напрямку z з інтервалом, характерним для графенових наночарів.

В статті [115] було узагальнено останні дослідження макромолекулярної структури меланіну, в тому числі утворення в подальшому з базових наноагрегатів проточастинок діаметром бл. 200 нм. Досліджувались природні меланіни різного походження в роботах [61, 116-118], за результатами яких було зроблено припущення, що сферичні структури розміром 200 нм побудовані за рахунок агрегації більш дрібних частинок і що еумеланін не є

великим сполученим полімером, а скоріше композицією з агрегованих олігомерних будівельних блоків [67, 117].

Як вже було сказано вище, макромолекулярна структура синтетичного меланіну сильно залежить від вибору умов реакції, особливо рН і наявності ферменту. За морфологією вони можуть бути схожими на фібрили або у вигляді аморфної твердої речовини [65, 103, 117]. Але якраз завдяки тому, що в основному відбувається процес автоокиснення, неможливо з'ясувати структуру частинок. Було повідомлено про дископодібну структуру DHI-меланіну з товщиною близько 55 нм. Однак питання про їх бічний розмір і візуальне підтвердження, наприклад, методами мікроскопії, залишаються відкритими [115, 119].

Також було декілька повідомлень про меланіноподібні матеріали з різною морфологією частинок та розмірами – на основі тирозину [120-122], дофаміну [72, 123, 124], тонкі полімерні плівки та високоадгезійні покриття для поверхневої модифікації [115, 125-127].

1.3.1 Модель проточастинок і механізми їх утворення

У цьому контексті було запропоновано оновлену версію структурної ієрархії, яка складається з чотирьох рівнів і трьох ступенів вирощування меланіну (рисунок 1.8) [115, 128, 129]. Кожен крок агрегації збільшує розмір частинок на один порядок: олігомерні листи утворюють проточастинки (10^{-9} м), які потім формують цибулеподібну структуру і ущільнюються до сферичних частинок типу А (10^{-8} м), і, нарешті, піддаються агрегації до більших, також сферичних частинок типу В (10^{-7} м).

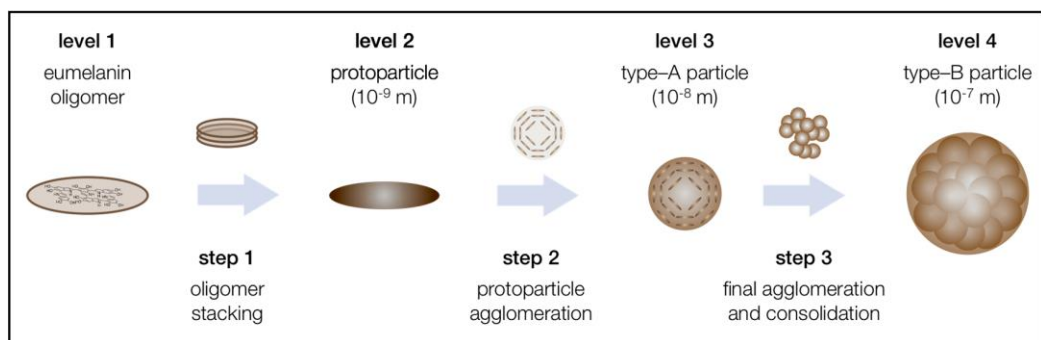


Рис. 1.8 Остання версія триступінчастого чотирирівневого ієрархічного механізму вирощування природного та синтетичного (біоміметичного) еумеланіну [115, 130].

Рівень 1 — олігомерні листи або молекулярні диски

Мономери, окислені до більш реакційноздатних індолхінонів, поєднуються в короткі гетерогенні олігомери [2]. Крім того, олігомери агрегують, утворюючи нанорозмірні структури еумеланіну. Мономери 5,6-індолхінону хімічно зв'язуються між собою і утворюють плоскі двовимірні нанокластери, подібні до молекулярних дисків, в яких можна розрізнити хромофори з різною довжиною та ступенем π - π спряження електронів [1, 3, 131]. Кількість молекулярних дисків у нанокластерах коливається від 4 до 5 [2]. Двовимірні нанокластери можуть згодом утворювати одновимірні π -спряжені наноагрегати з відстанню між молекулярними дисками в стеку близько 0,35 нм [2]. Дані «базові наноагрегати» утворюються з молекулярних дисків в результаті π – π спряження, які потім агрегуються у макромолекулярні наноструктури [131, 132] різного ступеня організації.

Олігомерні листи (молекулярні диски) визначають кінець реакційного каскаду і виступають в якості вихідного матеріалу для макромолекулярного нарощування. Вони демонструють високу хімічну різноманітність, зв'язок між мономерами може відбуватися в різних положеннях [133, 134]. Було показано (за допомогою часо-прольотної мас-спектрометрії), що кілька десятків мономерів можуть бути об'єднані в один диск [135]. Нещодавно також було виявлено, що кількість DHI і DHICA в олігомерах відіграє вирішальне

значення в агрегації та впливає на геометрію стеків. У той час як багаті на DHI олігомери піддаються π -стекингу, багаті на DHISA олігомери піддаються випадковому зв'язуванню через їхню неплоску структуру [115, 136].

Крок 1— агрегація від рівня 1 до рівня 2

Результат першого кроку агрегації в ієрархічній структурі часто називають проточастинками (або базовими наноагрегатами). Існування проточастинок вперше було виявлено в середині 1990-х років. Було виявлено, що олігомерні листи піддаються π -стекингу, що утворюють проточастинки. Теоретичні розрахунки оцінювали їх розміри приблизно в 2 нм [63]. Незважаючи на ці досягнення, багато питань щодо утворення проточастинок все ще залишаються відкритими. Найважливішим питанням в даному випадку є генерація проточастинок – це є процес агрегації чи агломерації і чи цей етап вирощування є оборотним. Крім того, важливо отримати кінетичне розуміння першого етапу реакції утворення частинок для можливості зупинити процес на певній стадії і, таким чином, генерувати проточастинки в ізольованій, стабільній формі, окрім методу ферментативно-опосередкованого автоосадження [115].

Рівень 2 — проточастинки

Перше візуальне підтвердження проточастинок було отримано в роботі [61] за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ТЕМ). Було помічено, що вони утворюють циркулярну, цибулеподібну структуру. Однак було виявлено, що розмір проточастинок становить близько 5 нм, що дещо більше, ніж передбачалося. Подібну структуру спостерігали для дофамін-меланіну за допомогою ТЕМ і теоретичних методів [137]. За останні кілька років були проведені численні експериментальні дослідження структури еумеланіну за допомогою атомно-силової мікроскопії [67, 117], дифракції рентгенівських променів [138], мас-спектроскопії [69, 135]. Більшість з них підтверджують запропоновану модель стекування меланіну, але існування проточастинок як окремого рівня залишався складним у відтворенні. Перший

селективний синтез проточастинок як окремих фрагментів був здійснений в роботі [129] за допомогою методу ферментативно-опосередкованого автоосадження. Було показано, що проточастинка є незалежним типом частинок зі стрижневою структурою і довжиною близько 6 нм [115].

Крок 2— агрегація від рівня 2 до рівня 3

На наступному кроці безліч проточастинок генерує компактні та сферичні частинки типу А за допомогою раніше описаного цибулеподібного впорядкування [61]. До недавня було майже нічого не відомо про механізм цього етапу вирощування. Його пояснення є складним, оскільки час для агрегації і утворення частинок типу А, імовірно, знаходиться в діапазоні декількох секунд, на що вказують спектри з розсіювання світла [130]. Оскільки методом TEM показано, що проточастинки все ще розпізнаються індивідуально [61, 137], цікаво було з'ясувати чи може, наприклад, це впорядкування бути оберненим [115].

Рівень 3 — частинки типу А

Наночастинки типу А, які визначають третій рівень агрегації, імовірно, утворюються за допомогою множини проточастинок, подібної до цибулеподібної оболонки [61, 115].

Спочатку їх існування як окремої структури можна було показати лише, опосередковано, за допомогою атомної сили мікроскопії (AFM), просвічувальної електронної мікроскопії (TEM) або скануючої електронної мікроскопії (SEM), переважно на частинках меланіну сепії. Вони спостерігалися не як ізольовані частинки, а як підструктури сфери розміром 200 нм. Їхні розміри оцінювалися в кілька десятків нм [61, 115, 117].

Перший прямий доказ чіткої структури цих частинок був отриманий за допомогою методу ферментативно-опосередкованого автоосадження. Окремі синтезовані наночастинки типу А готували в різних кількостях для перевірки їх існування як окремого проміжного стану [128], з розміром частинок в

діапазоні 40 ± 10 нм. Втім проточастинки як підструктури не можна було спостерігати, наприклад за допомогою ТЕМ, які могли б підтвердити описану раніше цибулеподібність структури. Але розмір і форму частинок типу А було підтверджено за допомогою методів розсіювання світла [115, 130].

Крок 3— агрегація від рівня 3 до кінцевого рівня 4

Останнім кроком у макромолекулярному вирощуванні частинок еумеланіну є утворення частинок типу В. За допомогою комбінації трьох різних методів, а саме SEM, розділеного в часі розсіювання світла і ферментативно-опосередкованого автоосадження вдалося ідентифікувати механізм утворення і залучені для цього фрагменти [115, 130]. Результати підтвердили агрегацію частинок типу А як рушійну силу при цьому етапі нарощування і виключають постійне зростання частинок типу А, при чому утворення окремих частинок типу В займає лише кілька хвилин часу реакції.

Рівень 4 — наночастинки типу В

Останній рівень у надмолекулярній побудові еумеланіну є найбільш поширеним і досліджуваним видом, який називають частинкою типу В. Вони являють собою однорідні сферичні структури діаметром близько 200 нм [61, 62, 67, 115].

Експериментальні дані SEM показують чітко видиме кінцеве структурування еумеланіну від нещільно агрегованих частинок типу А до повністю гладких сфер, що є доказом прямої агрегації як механізму побудови частинок типу В [117, 130]. Проте, як показала комбінація розсіювання світла з розділенням в часі та SEM, консолідація частинок відбувається набагато повільніше, ніж їх початкове накопичення [115, 130].

Усі структури розміром понад 200 нм, які іноді згадуються в літературі, не можна віднести до поняття або визначення природного чи синтетичного меланіну, оскільки це є не чистий еумеланін, а скоріше поєднання еумеланіну

з іншими біологічними речовинами, такими як білки і тому відносяться до природних композитних матеріалів [115, 117].

Оскільки макромолекули меланіну складаються з похідних індолу, які містять позитивно і негативно заряджені групи [2], а також кінцеві реакційноздатні групи $C = O$, OH , $COOH$, така складна макромолекулярна сполука, в принципі, може утворювати комплекси різних типів, в яких меланін може бути акцептором або донором електронів [7].

Речовини з аніонними та катіонними властивостями зв'язуються з меланіном через іонну взаємодію, доповнену взаємодією Ван дер Ваальса [26]. Велика кількість хімічних речовин, таких як метали (іони металів), поліциклічні ароматичні вуглеводні, органічні аміни, тощо зв'язуються з меланіном і тримаються у зв'язаному стані тривалий час. Припускається, що меланін захищає зовнішні тканини, абсорбуючи та утримуючи зв'язок з потенційно шкідливими речовинами, які потім повільно виділяються з низьким рівнем нетоксичної концентрації.

Загалом природний та синтетичний меланіни поєднують в собі структурні властивості органічних біополімерів та спектральні особливості неупорядкованих неорганічних напівпровідників [1, 35, 139]. Перш за все, це періодична (π -стекова) або полімерна макромолекулярна структура [2] з протяжними π -спряженими ділянками. Така π -стекова структура призводить до значної анізотропії нанокластерів меланіну, подібно до графітових нанокластерів. Взаємодія через π -спряжені ділянки між нанокластерами у стеках меланіну змінюється з відстанню, тим самим впливаючи на спектральні властивості матеріалу [7].

1.4 Фундаментальні фізико-хімічні властивості меланіну та приклади застосування

1.4.1 Оптичні та фотофізичні властивості

1.4.1.1 Розупорядкування хімічної структури та оптичне поглинання еумеланіну

Спектри оптичного поглинання розчинів меланіну в широкому спектральному діапазоні описуються безструктурною кривою у вигляді експоненти, яка плавно зменшується від UV до IR частини спектру, без піків, яка є незвичною для органічних хромофорів, які зазвичай містять піки, що відповідають переходам між окремими електронними / вібронами станами [140]. Поглинання еумеланіну більше схоже на неорганічний матеріал, ніж органічний [17].

Вважалося, що такий характер поглинання меланіну може пояснюватися релєївським та Мі розсіюванням. Однак нещодавно, в досить детальних роботах [141-143] довели, що в типових спектроскопічних умовах, розсіювання світла складає <6% у загальному оптичному затуханні по всій довжині хвиль в UV-Vis діапазоні. А для меланіну сепії внесок розсіювання складає 12–13% [144]. Виявилося, що вимірювання поглинання є нечутливим методом для з'ясування електронної та молекулярної будови еумеланіну, хоча це корисний інструмент для інших органічних хромофорів [115].

На даний момент вважається, що така форма спектру поглинання меланіну пов'язана з наявністю внутрішнього розупорядкування [1, 3, 139] - хімічного та геометричного.

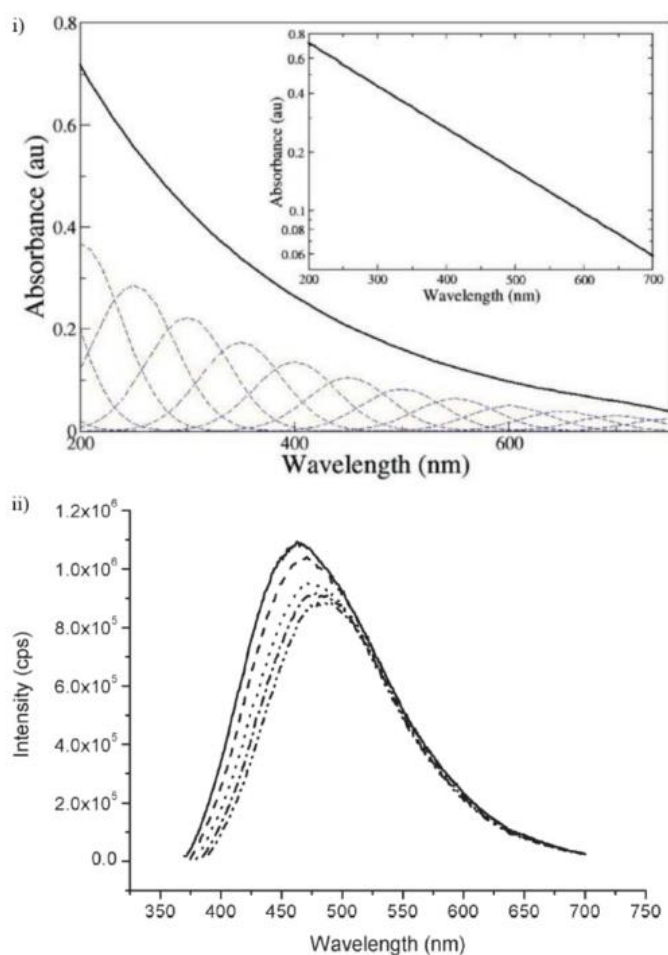


Рис. 1.9 (i) Спектр поглинання меланіну в UV-Vis та лінійних комбінацій гаусіан піків поглинання (на вставці зображено логарифмічний графік даних, що демонструє його експоненційну залежність); (ii) спектри PL меланіну. Різні пунктирні лінії вказують на спектри, отримані зі зміною енергії лазерної накачки (довжини хвилі збудження) [108].

Пунктирні лінії Гаусса, що перекриваються, зображені на рисунку 1.9 (i) — ідеалізований набір спектрів потенційних переходів окремих хромофорних компонентів у складі меланіну, що ілюструє той факт, що профіль поглинання можна пояснити як підсумовування кількох піків [108].

Для пояснення широкосмугового оптичного поглинання еумеланіну пропонувалися декілька моделей розупорядкування - хімічного (пов'язаного з молекулярними структурами) і геометричного (пов'язаного з надмолекулярними структурами) [15, 64, 145, 146]. Модель хімічного розупорядкування припускає різні хімічні форми в еумеланіні. Наприклад,

існують різні мономерні одиниці (DHI або DHICA), різні окисно-відновні форми, олігомери, що складаються з різної кількості мономерних одиниць, які полімеризуються на різних ділянках (рисунок 1.10).

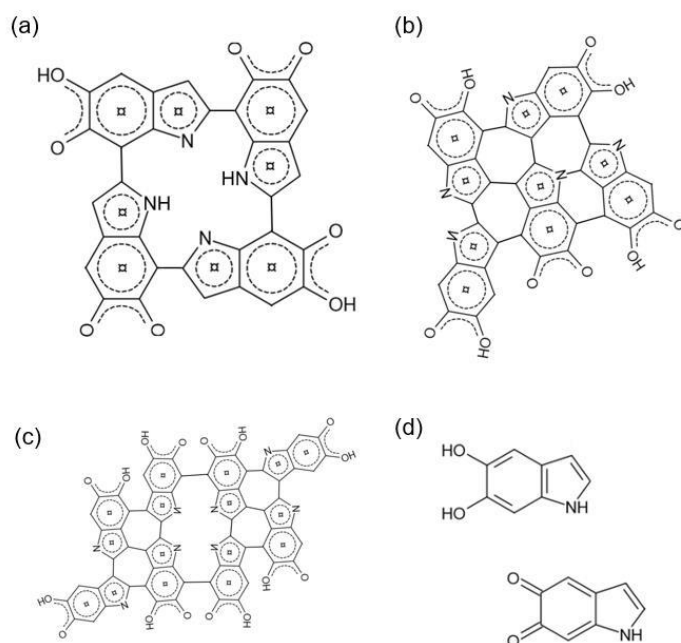


Рис. 1.10 Приклад хімічно розупорядкованих молекулярних структур еумеланіну [15, 132]. (a) тетрамерна модель [101, 147]; (b) пентамерна модель; (c) октамерна модель [57, 58]; (d) мономерна модель [148].

Більшість моделей розупорядкування описані в літературі є олігомерами на основі DHI, які мають декілька ділянок полімеризації і дозволяють утворювати хімічно невпорядковані олігомери. Отже, об'єднання оптичних властивостей кожного хімічного фрагменту робить загальне оптичне поглинання широким [15, 56, 101, 146, 147, 149].

Модель геометричного розупорядкування передбачає, що олігомери еумеланіну упаковані в різні геометричні форми. Тому екситонне збудження, яке виникає, змінюється в залежності від типу геометричних невпорядкованих структур [15, 132, 150-153].

Отже, хімічне розупорядкування, пов'язане з їх полімерною структурою, відіграє істотну роль у визначенні фотоелектронних властивостей молекулярних дисків. З іншого боку, нековалентна взаємодія внаслідок їх

стекової організації відіграє вирішальну роль для «базових наноагрегатів» і макромолекулярних структур. У моделі геометричного [6] розупорядкування важлива роль відводиться екситонним процесам в $\pi - \pi$ стекінгу молекулярних дисків та наноагрегатів, що з них складаються [28].

Тому, можна зробити висновок, що за широкосмугове оптичне поглинання відповідальні два основні фактори:

1. Делокалізація електронів та змішування електронних орбіталей під час планарної полімеризації мономерів з утворенням олігомерів, стекування молекулярних дисків з утворенням шарів, спіралей (особливо завдяки міжшарового ковалентного зв'язку) та зв'язування з металами – все це призводить до розширення спектру поглинання і пом'якшення окремих смуг поглинання.

2. Завдяки можливості утворення олігомерів за допомогою різних способів і форм розвивається плавний, більш широкий спектр поглинання, для якого характерне усереднення по багатьох можливих структурах [101, 147].

1.4.1.2 Стаціонарні та динамічні флуоресцентні властивості меланіну

На відміну від спектрів поглинання меланіну, у спектрах випромінювання PL меланіну (рисунок 1.9 (ii)) чітко виділяються піки в залежності від того, яка енергія накачки лазера була використана. Цей контраст між поглинанням і випромінюванням є очевидним порушення правила дзеркального відображення в органічній спектроскопії. Однак поведінка спектрів PL дозволяє припустити, що в складі меланіну присутні різні індивідуальні хромофори випромінювання, що підтверджує ідею їх колективного поглинання, зображених в результуючому спектрі поглинання на рисунку 1.9 (i) [17].

Слід зазначити, що отримані спектри PL меланіну мають квантовий вихід менше ніж 0,1%, що вказує на те, що меланін розсіює $> 99,9\%$ енергії UV-Vis у вигляді тепла [154], що природно призводить до висновку, що

меланін є прекрасним фотозахисником від оптичного та ультрафіолетового випромінювання і пояснює, чому він знаходиться в шкірі. Щоб підтвердити цей висновок, нещодавно було виявлено, що здатність меланіну поглинати UV випромінювання збільшується після його початкового впливу [155]. Однак досі не зовсім зрозуміло, як меланін такою великою мірою перетворює оптичну енергію в тепло [17].

Мабуть, найбільш масштабні експериментальні дослідження спектрів стаціонарної PL, поглинання та квантового виходу меланіну були опубліковані в роботах [17, 72, 73]. Прикладом таких досліджень PL властивостей меланіну є 3D карти збудження-випромінювання (PLE), наведені на рисунку 1.11.

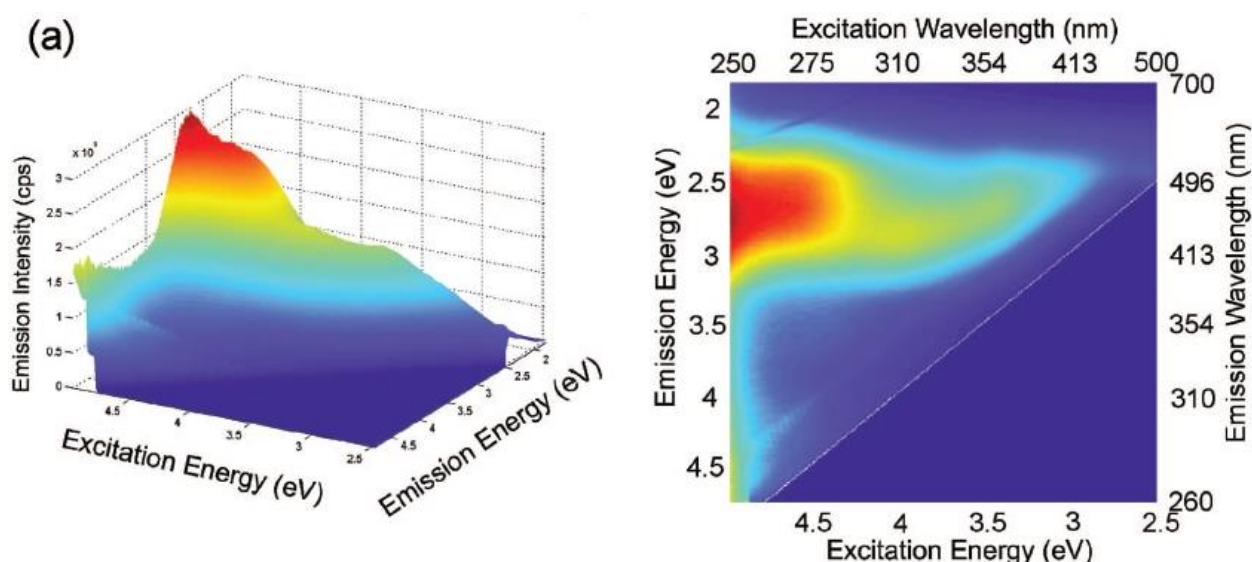


Рис. 1.11 3D карти PLE синтетичного меланіну. Висока інтенсивність випромінювання показана червоним кольором, а низька інтенсивність – синім [72].

Перш ніж перейти до огляду літератури з динамічної флуоресценції еумеланіну, варто відзначити, що проводились експериментальні роботи з багатофотонного збудження. Зокрема, в статті [156] повідомлялося про цікавий ступінчастий двофотонний ефект, завдяки якому флуоресценцію можна стимулювати збудженням фотонами у ближньому IR діапазоні. Форма

спектру фотолюмінісценції виявилась дуже подібною до однофотонного збудження, але з характерним зміщенням в IR область [17].

Уявлення про оптичні властивості еумеланіну було отримано шляхом вивчення динаміки поглинання та випромінювання світла [117, 157] за допомогою традиційної техніки вимірювання PL із розділенням в часі у пікосекундному діапазоні. Деякі експерименти показали, що затухання PL має три або чотири домінуючих компоненти у нс і субнаносекундному діапазонах [158]. Однак дане зареєстроване свічення складає лише крихітну частину загальної поглиненої енергії [17].

Тож залишалося відкритим питання – куди зникає вся інша енергія. У спробі відповісти на це питання і отримати нове уявлення про динаміку розсіювання енергії в меланіні, було проведено фотоакустичне дослідження в залежності від довжини хвилі [159]. Було виявлено, що більшість поглиненої енергії розсіюється без випромінювання протягом декількох наносекунд після збудження. Однак, коли еумеланін був збуджений при 264 нм, 30% поглиненої енергії зберігалось в збудженому стані довше кількох сотень наносекунд. Це було важливим відкриттям, оскільки це говорить про те, що UV випромінювання з довжинами хвиль нижче 300 нм створює більш тривалий збуджений стан зі значним квантовим виходом [17].

Після цього були проведені додаткові дослідження PL із розділенням в часі, які показали, що випромінювання деполяризується протягом 80 пс після збудження [158]. Така швидка деполяризація свідчить про високий ступінь хімічного та структурного розупорядкування [17].

Вивчення PL властивостей меланіну складає основну частину цієї роботи, і у ранніх дослідженнях нашої групи [1, 3], було показано концентраційні і температурні залежності PL меланіну, які добре узгоджувалися з моделлю утворення олігомерів меланіну із подальшим стекінгом в розчині, що корелює із сучасними науковими уявленнями.

Було показано, що через слабку взаємодію між олігомерами в основному стані вони утворюють так звані переддимерні структури в стеку. Завдяки міжмолекулярній взаємодії в основному стані в спектрах PL розчинів меланіну можна спостерігати як молекулярне, так і ексимерне свічення меланіну.

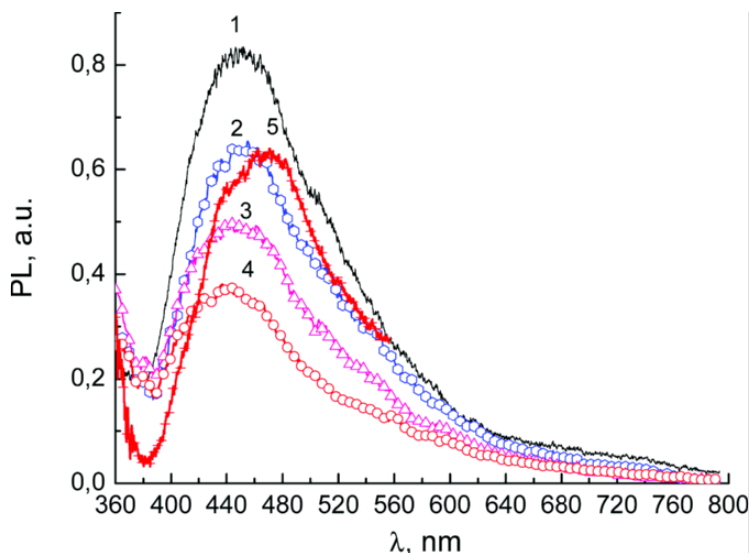


Рис. 1.12 Стаціонарні (1-4) та TRES (5) спектри PL водорозчинного меланіну різних концентрацій при 300 К. (1) $C=10^{-2}$; (2) 10^{-3} ; (3) 10^{-4} ; (4) $3 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; (5) $C=3 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; $t_d=5 \text{ нс}$ [1].

Спектри стаціонарної PL водорозчинного меланіну різних концентрацій представлені на рисунку 1.12 (криві 1-4). Очевидно, що зміна концентрації меланіну не призводить до значних змін у спектрах PL. Для розділеної в часі PL (крива 5) спостерігалось суттєве зменшення інтенсивності PL у короткохвильовій частині та зміщення спектру у довгохвильову сторону. Це характерно для ексимерної люмінесценції [1].

В попередній роботі нашої групи [1] було показано поведінку спектру при низькій температурі, яка пояснювалася наступним чином: при низькій температурі утворення так званих ексимерних станів ускладнене, а в спектрі спостерігається мономерна люмінесценція окремих хромофорів.

1.4.2 Електричні і провідні властивості меланіну

Меланін розглядався як приклад аморфного напівпровідника з 1970-х років завдяки парі спостережень: його широкосмуговий профіль оптичного поглинання вказує на локалізовані стани в забороненій зоні [34]; наявність вищезгаданого сигналу вільних радикалів свідчить про наявність провідних вільних електронів на рівні Фермі; напівпровідниковий тип провідності як функція температури [81, 160-165]; падіння струму після вимірювання фотоструму, що вказує на захоплені стани; залежність фотоструму від температури [166, 167]; і, нарешті, здатність меланіну демонструвати бістабільну поведінку ефекту перемикавання при відносно невеликих електричних полях (рисунок 1.13) [34, 35, 85, 168, 169] (ключова характеристика аморфних напівпровідників [17]). Таким чином, меланін був досліджений в напівпровідникових пристроях [32].

Однак лише нещодавно було встановлено, що меланін є електронно-іонним гібридним провідником, перспективним в молекулярній біоелектроніці [11]. Нещодавні вимірювання вольт-амперних характеристик при постійному та низько-частотному змінному струмі показали, що меланін є перспективним матеріалом для пристроїв зберігання даних на основі пам'яті просторового заряду та пристроїв на основі протонної провідності [22].

1.4.2.1 Гідратаційна залежність електричного відгуку

Не відразу є очевидним те, що враховуючи нерозчинну природу меланіну, сам матеріал є досить гігроскопічний. Як вказують ізотерми поглинання води меланіном, він може поглинати до 20% води відносно власної ваги [170-172], що приблизно відповідає до ~2 молекул води на одну мономерну одиницю. Щоб висушити меланін, потрібні значні зусилля – кілька годин активного відкачування під вакуумом або теплом [32, 160].

Будучи завжди частково гідратованими (в залежності від рівня вологості навколишнього середовища), меланіни зв'язуються з молекулами води і змінюють свої фізичні властивості, особливо електричні. Його провідність у

конденсованому стані може істотно змінюватися залежно від вмісту води [10, 11, 22, 35, 81, 87, 89, 160, 165, 170, 173], в тому числі в сухому стані (рисунок 1.13) [84]. Для пояснення цього ефекту зараз домінує модель, яка стверджує, що провідність меланіну регулюється так званою реакцією компропорціонування (рисунок 1.14). При додаванні води, рівновага зміщується в бік утворення як радикалів так і протонів, які роблять меланін, в принципі, гібридним електронно-іонним провідником [11, 32, 86, 87, 174, 175]. Зокрема, внаслідок гідратації відбувається вплив на явища бі-стабільного електричного перемикавання, ефекту зберігання електричного заряду [21, 40], стрибкову електропровідність і поляризацію [11, 176, 177], гістерезису вольт-амперних характеристик. Також досліджувались електричні характеристики меланіну при низьких температурах [21].

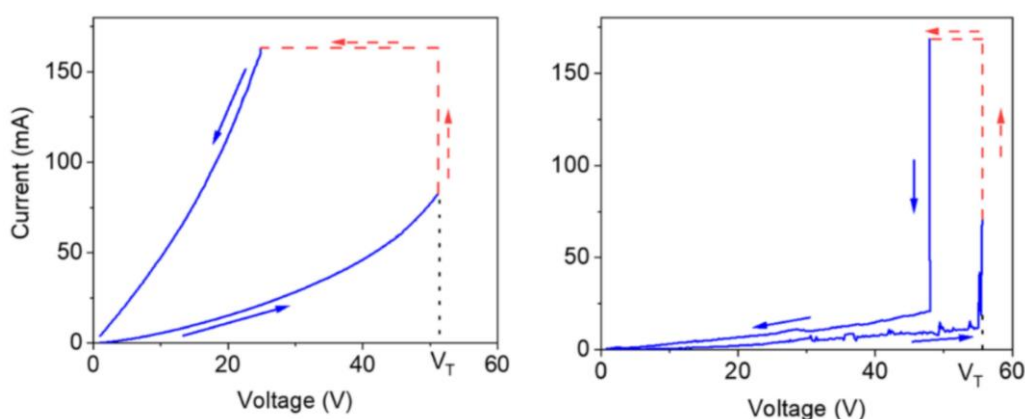


Рис. 1.13 Ефект електричного перемикавання, що спостерігається в пресованих гранулах меланіну. Ліворуч показана поведінка сухого зразка, а праворуч – вологого. Як видно, у міру збільшення напруги до порогового значення V_T , матеріал переходить у фазу низького опору [84].

Відповідно до цієї моделі, хінони (Q) (як окислена форма будівельних блоків) і гідрохінони (H₂Q) (як відновлена форма, або катехоли чи поліфеноли), які складають основу еумеланіну, у присутності води перетворюються в напівхінони (SQ) і протони (рисунок 1. 14). Вільні радикали у вигляді напівхінонів (електрони) та гідратовані іони (протони) були запропоновані як основні джерела мобільних носіїв заряду в еумеланіні

[173]. Електронна провідність забезпечується π - π спряженою взаємодією на внутрішньомолекулярному і міжмолекулярному рівнях.

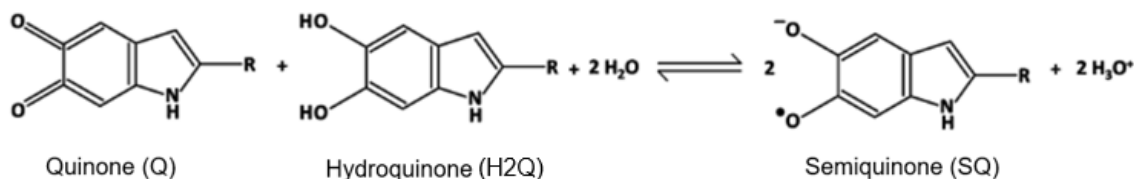


Рис. 1.14 Компропорційна рівновага еумеланіну. Реакція компропорціонування визначається як хімічна реакція, де два реагенти, кожен з яких містить один і той же хімічний елемент, але різного ступеня окиснення, утворюють продукт, в якому залучений елемент досягає іншого ступеня окиснення [173].

З іншого боку, ступінь окиснення мономерних одиниць, таких як ДНІ, залежить від рН (рисунок 1.1), при цьому при нижчому рН домінує гідрокінон, а при більш високому рН - хінон. Це означає, що в залежності від ступеня окиснення, меланін може діяти як донор або акцептор електронів (рисунок 1.15) [178].

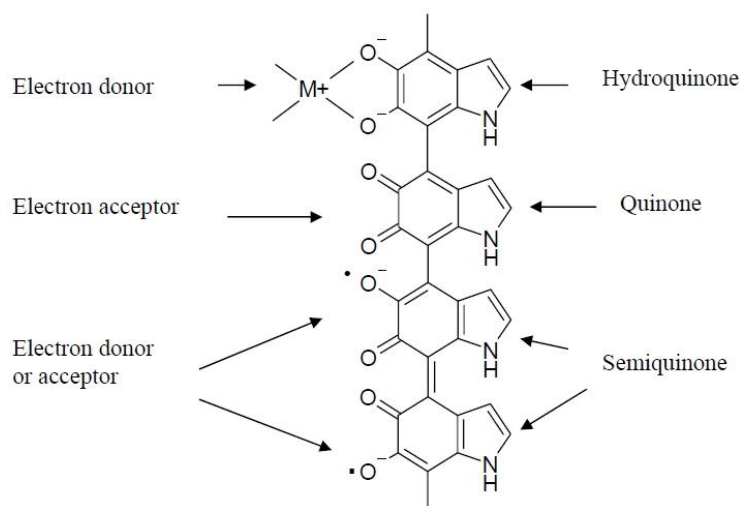


Рис. 1.15 Меланін як донор або акцептор електронів [178].

Однією з істотних відмінностей синтетичного меланіну від природного є їх значення провідності, при чому синтетичний меланін має набагато вищу провідність порівняно з меланіном, виділеним з природних джерел. У роботах

[161, 162] було виявлено, що провідність природного меланіну становить 10^{-11} $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$, тоді як синтетичний меланін показав провідність порядку 10^{-8} $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. Ця різниця у значенні електропровідності природного та синтетичного меланіну, найбільш вірогідно, зумовлена більшою неоднорідністю складу природного меланіну через наявність різних домішок у вигляді білків і присутності дефектів [178].

Вплив гідратації на вольт-амперну поведінку меланіну, яка досліджувалася в квазістатичному і динамічному режимах для порівняння, досить добре описано в статтях [22, 89]. Отримані результати розкривають інформацію про явище перенесення носіїв заряду та процесів захоплення / звільнення носіїв заряду.

1.4.2.2 Властивості вільних радикалів та зв'язування іонів

Меланін також є добре відомим стабільним вільним радикалом, який можна виявити за допомогою електронного парамагнітного резонансу, який являє собою одну, злегка асиметричну лінію [17] і був одним із перших біоматеріалів [32], в якому повідомлялося, що він має сигнал вільного радикалу [179].

Відомо також, що меланін хелатує (зв'язує) іони металів у своїй структурі з численними зв'язками. Список іонів металів, які можуть зв'язуватися, досить об'ємний, включаючи широкий спектр лужних, лужноземельних металів, іонів перехідних металів, а також лантаноїдів [45, 180, 181]. Цікавим також є те, що кількість і сила зв'язків меланіну з багатьма іонами може бути досить великою [182]. Однак варто зазначити, що більшість з цих робіт стосується зразків природного меланіну. Це може вказувати на високий потенціал меланіну у його модифікації або адаптації з іншими речовинами для технологічного застосування [12, 32, 175, 183].

1.4 Практичне застосування меланіну

Природний і синтетичний меланіни вже знайшли своє місце в практичному застосуванні [1-4, 34, 35].

Інтерес до меланінів отриманих з грибів, рослин, пігментів тварин та людини, синтетичного меланіну та меланіно-подібних матеріалів [11] пов'язаний з їх перспективою практичних застосувань у фото- і інших видах захисту [176], нейробиології, захисті від вільних радикалів (зокрема, біосенсиориці) [19], а також в боротьбі з меланомою [20]. Меланін, включаючи грибний, також розглядається з точки зору перспективи застосування у фотовольтаїці [2, 4, 177], в тому числі розробки донорно-акцепторних комплексів меланіну з іншими сполуками [5, 22].

Меланін проявляє різні ступені фотостабільності [184,185], але фактична фотостабільність меланіну залежить від точних умов експерименту, таких як джерело походження меланіну (природний чи синтетичний), ступеню гідратації, рН, наявності окисно-відновних іонів металів, концентрації кисню, макромолекулярної структури пігментних гранул [186] і впливу енергії зовнішнього світлового потоку на зразок [184, 185]. Однак, в принципі, меланіни могли б підійти як поглинаючий компонент для застосування у пристроях в біоелектроніці [12]. Також питання фотодеградації меланіну розглядалося в роботі [187]. До питання фотостабільності тісно відноситься питання стабільності розчинника. Меланін виявляється стабільним у більшості розчинників. Однак фотоопромінення, концентрація кисню, рН (менш стабільний при високому рН) і присутність окисно-відновних активних іонів металів є важливими факторами, що визначають довготривалу стабільність меланіну [17, 32].

Коли мова заходить про гнучкі полімери для технологічного застосування, термін «гнучкі» може використовуватися в двох значеннях: універсальність або механічна гнучкість [32].

Використовуючи унікальний профіль поглинання меланіну, який збільшується зі збільшенням енергії фотона, меланін використовувався як

покриття лінз для фільтрації високоенергетичних фотонів [188, 189] і у сфері медицини [190].

Іншим прикладом використання оптичних властивостей меланіну є його застосування в якості барвника, що досягається, наприклад, шляхом маніпулювання його структурними властивостями за допомогою використання наночастинок меланіну, нанесених на підкладку [123, 187, 191-193]. До прикладу, можна впливати гідратацією на його колір, який пов'язаний зі зміною показника заломлення меланіну, коли плівки з наночастинок абсорбують воду [124]. Також меланін розглядали в ролі потенційного «електронного чорнила», що демонструє чудову роздільну здатність [194]. Відповідно до його оптичних властивостей, нещодавно було продемонстровано, що ДНІ меланін діє як фотокаталізатор [96], може виробляти перекис, водень і його можна використовувати у виробництві водню, потенційного майбутнього джерела енергії [32].

Завдяки можливості використання протонної генерації меланіну та його окисно-відновних властивостей, механічній гнучкості в дослідних зразках було показано [195], що з меланіну можна створити гнучкий суперконденсатор (рисунок 1.16, зліва), з високою питомою ємністю $24 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ з максимумом щільності потужності до $20 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Висока ємність підтверджується дослідженням з опору, яке показало, що гідратовані меланіни можуть мати реальну діелектричну проникність порядку $\sim 10^3$ на низьких частотах, що значно перевищує діелектричну проникність води, імовірно, через високу концентрацію протонів [86]. Така розробка демонструє, що меланін має потенціал у виготовленні на його основі гнучких електродів суперконденсаторів [196-209]. Крім того, це говорить про те, що меланін може діяти у якості матеріалу з високою діелектричною проникністю [32].

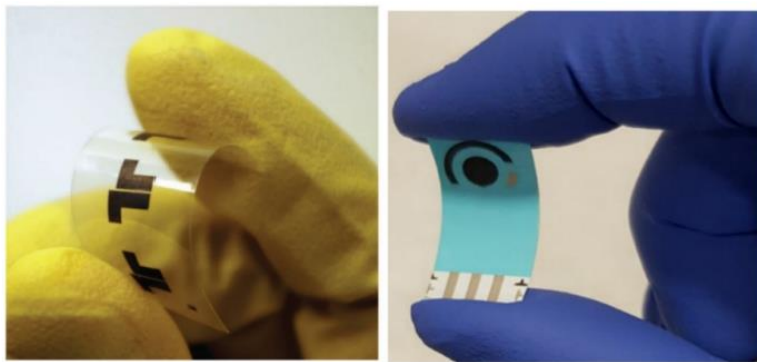


Рис. 1.16 (зліва) Реальне зображення мікро-суперконденсаторів на гнучкій підкладинці з поліетилентерефталату (PET) [195]. (справа) Реальне зображення рН сенсора з використанням меланіну на поліетиленовій підкладинці [32, 210].

Також на основі меланіну було виготовлено пристрої з накопичення енергії, хелатували його іонами натрію з питомою ємністю $30,4 \pm 1,6$ $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [118], створено катод, що використовує здатність меланіну зв'язувати Mg^{2+} [211], акумуляторну батарею з водною активацією для живлення медичних пристроїв [212]. Також, було показано, що меланін можна використовувати як «іонний фільтр» для виділення іонів один від одного, наприклад Mg^{2+} і Li^+ [32, 213].

Ще одним прикладом використання окисно-відновних властивостей меланіну та його механічної гнучкості є дуже чутливий і стабільний електрохімічний рН сенсор, виготовлений шляхом осадження сульфатованого меланіну на графені і гнучкій поліетиленовій підкладинці (рисунок 1.16, справа) [32, 210].

Досить цікаве дослідження про тонкі плівки меланіну на золотих електродах у вологому середовищі було описано в статті [94], де утворювалися золоті структури типу дендритів, завдяки здатності зв'язувати іони металу. Потенційно, цей результат може бути використаний для утворення *in situ* наноструктур Au-меланін і біосумісних резистивних комутаційних пристроїв пам'яті [32].

Властивості меланіну роблять його потенційно корисним матеріалом в пристроях та технологіях таких як: високоефективні широкосмугові однофотонні детектори (болметри на основі надпровідників з тонкою плівкою еумеланіну як сенсibiliзуючого пігменту), в органічній напівпровідниковій електроніці та сонячних елементах [133, 214] і багато інших [27].

Використовуючи реакцію компропорціонування та гідратаційну залежність, вперше було отримано органічний електрохімічний транзистор на основі біоматеріалів (в т.ч. меланіну) (рисунок 1.17) [86]. Цікавою властивістю цих транзисторних пристроїв було те, що в міру змочування їх продуктивність покращувалася. В основному це пов'язано зі збільшенням вмісту води, що призводить до зростання кількості протонів через реакцію компропорціонування. Враховуючи, що меланін механічно гнучкий і біосумісний ця робота демонструє, що високий потенціал для застосування в біоелектронних сенсорних пристроях *in vivo* може бути реальністю, на відміну від багатьох інших провідних матеріалів, характеристики яких погіршуються зі зволоженням [32].

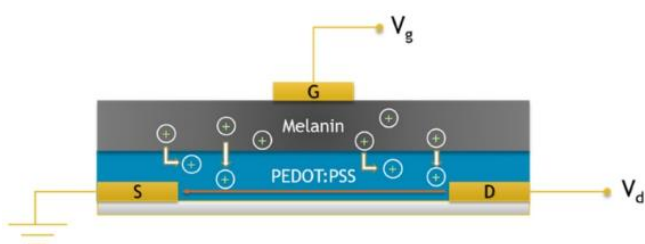


Рис. 1.17 Схема твердотілого органічного електрохімічного транзистора на основі двох шарів: PEDOT:PSS - як провідний канал, і меланін - як іонний затвор [32, 86].

Першим прикладом використання меланіну в гібридних напівпровідникових пристроях були роботи [8, 215-217], де автори досліджували пристрої різних типів, таких як метал-ізолятор-кремній з

використанням меланіну як ізолятора, пристрій пам'яті на основі меланіну [218], використання ефекту пам'яті [32, 219].

Завдяки гігроскопічній природі меланіну та його гідратаційній залежності провідності, природно, що він може бути використаний як чутливий елемент у сенсорах вологості (рисунок 1.18) [32, 220-222]. Цей датчик був виготовлений на підкладчинці з поліетилентерефталату (PET), але автори не продемонстрували жодного механічного випробування.

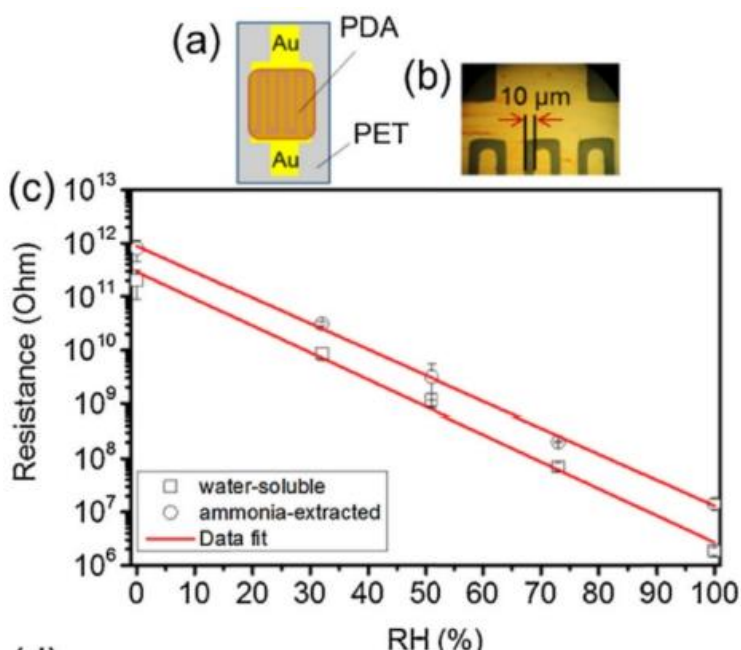


Рис. 1.18 (а) Схематична структура датчика вологості, виготовленого з полідофамінового (PDA) меланіну; (b) оптичне зображення пристрою; (c) графік опір-відносна вологість, побудований для двох різних варіантів меланінових плівок (як видно, є експоненційна залежність опору від вологості, що робить пристрій чутливим до вмісту води) [32, 222].

Загалом, меланін як компонент в органічних електричних пристроях був описаний в оглядах [32, 151]. У відповідності зі здібностями меланіну зв'язувати ліки, нещодавно були опубліковані широкі огляди [223] про застосування наночастинок меланіну в біомедицині, тестування меланіну в області регенеративної медицини [224], порівняння потенціалу природного меланіну на прикладі з полідофаміном [225], структурні та оптоелектронні

властивості меланіну з метою зосередження уваги на основних проблемах на шляху до біоелектронних застосувань [226].

Отже, враховуючи вищесказане з огляду літератури, на рисунку 1.19 можна підбити підсумки про основні фізико-хімічні властивості та можливі області практичного застосування меланіну.



Рис. 1.19 Фізико-хімічні властивості (зверху) та можлива область застосування плівок меланіну (внизу).

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОГЛЯД ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ МЕТОДИК

2.1 Характеристика об'єктів дослідження

Об'єктами дослідження цієї дисертаційної роботи були водні розчини природного меланіну рослинного походження, отримані шляхом екстракції [1, 3-5, 227], механізм якої описано нижче та синтетичного меланіну (Sigma Aldrich-M8631).

Екстракція меланіну з частин їстівних рослин включає: (1) екстрагування висушеної рослинної сировини розчином гідроксиду натрію протягом прибл. 4 години; (2) видалення рослинної маси з розчину; (3) окиснення розчину до рН 1-2 соляною кислотою для осадження нечистого меланіну у вигляді коричневої маси; (4) відновлення та сушіння маси; (5) промивання висушеної маси дистильованою водою, окисненою до рН 1-2; і (6) сушіння промитої маси. Останнім етапом є процес виробництва водорозчинного меланіну з висушеної маси з наступними етапами: (1) розчинення висушеної маси прибл. 24% водним аміаком, потім (2) випаровування водного аміаку [7, 227].

Також можна отримати плівку меланіну за допомогою наступного методу: розчин приблизно 25 г меланіну (водорозчинного) у суміші 1 мл дистильованої води, 0,1 мл пропіленгліколю та 0,4 мл 96% етанолу, а потім висушування меланіну при кімнатній температурі до 30 градусів до стану плівки [227].

Хімічна структура досліджуваного природного меланіну подібна до синтетичного, який базується на мономері 5,6-індолхінону, що було підтверджено хроматографією та елементним аналізом [1, 3].

Аналіз спектрів поглинання та PL природного та синтетичного (Sigma Aldrich-M8631, отриманий шляхом окислення тирозину перекисом водню) меланінів, використаних в цій роботі, показали, що вони подібні. Значні

відмінності спостерігалися у розчинності природного та синтетичного меланіну. Природний меланін добре розчинний у воді, тоді як синтетичний меланін може бути частково розчинний. В якості альтернативного розчинника для меланіну також використовувався ацетонітрил.

У даних експериментах використовувались наступні ефективні компоненти композитів, що впливають на відгук PL меланіну. Спочатку було вибрано поверхнево-активну речовину (ПАР) додецилбензолсульфонат натрію (SDBS) як аніонний компонент композиту (рисунк 2.1(a)) та астрафлосин, що належить до класу поліметинових барвників як катіонний компонент (рисунк 2.1(b)). SDBS (Sigma-Aldrich; #289957) додавали до водного розчину меланіну в преміцелярній концентрації.

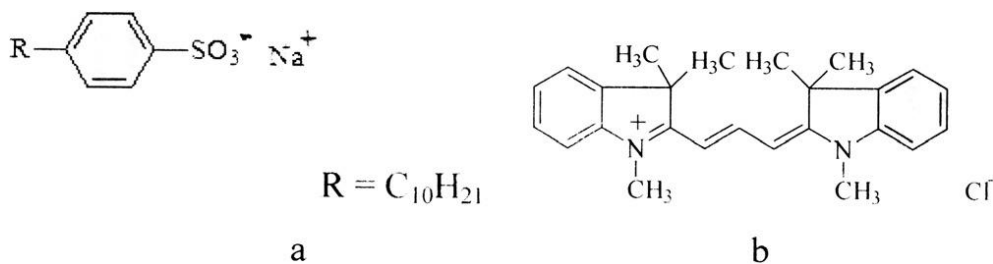


Рис. 2.1. Структурні формули поверхнево-активної речовини SDBS (a) та поліметинового барвника астрафлосину (b).

Поліметиновий барвник астрафлосин був отриманий в Інституті органічної хімії(НАНУ) і додавався до розчинів меланіну з концентрацією $5 \cdot 10^{-5}$ wt%. Фізичні властивості водорозчинного SDBS та астрафлосину, включаючи характеристики спектрів поглинання та PL, досліджувалися раніше [228, 229].

Також за допомогою методів розділеної в часі PL, досліджено природний меланін, акцептор електронів TNF та композити природного меланіну з TNF. Структурна формула TNF наведена на рисунку 2.2. Вимірювання та запис усіх експериментальних даних проводили при кімнатній температурі ($T = 296\text{K}$). Концентрація водного розчину меланіну з TNF становила $C = 5 \cdot 10^{-5}$ wt% (масове співвідношення 1: 1) [7].

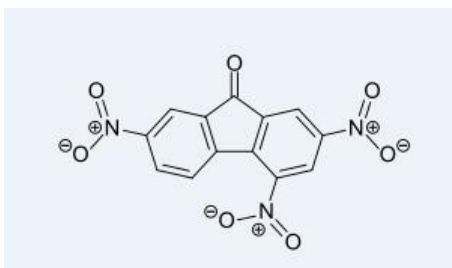


Рис. 2.2 Структурна формула 2,4,7-Trinitrofluorenone (TNF).

Зрештою, було проведено дослідження PL властивостей молекулярних композитів, що складаються з меланіну та електронно-акцепторного матеріалу – PCBM. PCBM – це похідний фулерену, що складається з молекули C_{60} із приєднаним до неї донорним фрагментом, назва якого включена в аббревіатуру молекули: [6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) (рисунок 2.3).

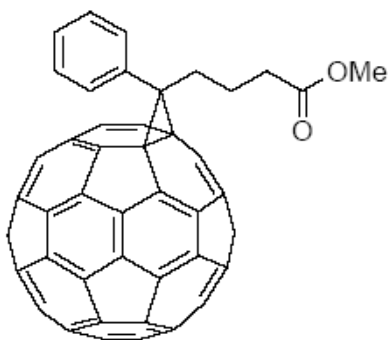


Рис. 2.3 Молекулярна структура PCBM.

Було досліджено ацетонітрильні розчини природного меланіну рослинного походження, отриманого методом екстракції [1, 3-5, 227, 230]. Досліджено молекули PCBM (Sigma-Aldrich; #684449) у плівках полістиролу та органічних розчинниках (хлороформ, толуол, ацетонітрил, N-метилпіролідон - NMP) у різних концентраціях 10^{-3} , 10^{-4} , і $5 \cdot 10^{-5}$ wt% (маса розчиненої речовини від загальної маси розчину). Суміші PCBM з меланіном у рівних масових пропорціях ($1:1$; 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, and $5 \cdot 10^{-5}$ wt%) в ацетонітрилі досліджували відразу після приготування свіжої суміші та після 24 годин, коли

сформувався осад меланін-PCBM. Досліджено також спектральні особливості осаджуваного матеріалу. Для порівняльного аналізу досліджено плівки PCBM на кварцовій підкладинці, отриманих з розчину PCBM в толуолі. Для видалення залишкового толуолу плівки PCBM після осадження нагрівали до температури 200°C, в результаті чого сольватна оболонка толуолу видалялася з фрагментів фулерену. Спектри PL досліджували в діапазоні 650–850 нм при температурах 296, 77 і 4,2 К.

2.2 Огляд експериментальних методик дослідження оптичних властивостей меланіну та композитів на його основі

2.2.1 Методики дослідження спектрів поглинання і стаціонарних спектрів фотолюмінесценції

Спектри поглинання вимірювались за допомогою спектрометра Lambda 1050 UV/VIS/NIR (Perkin Elmer) (в роботі [28]) та за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV2450 UV-VIS (в роботі [7]) зі швидкістю сканування 240 нм/хв і смугою пропускання 2 нм. Усі спектри збирали за допомогою квадратної кварцової кювети розміру 1 см. Для корекції фону використовувалося сканування розчинників, отримане за однакових умов.

Спектри стаціонарної PL в статтях [6, 28] вимірювали за допомогою спектрометра USB2000+UV-VIS-ES через оптичне волокно діаметром 600 мкм (Ocean Optics B.V.) та спектрофлуориметра LifeSpec II (Edinburgh Instruments Ltd). Вимірювання PL проводили в геометрії на відбивання. Для збудження стаціонарної PL, використовували світлодіоди LLS-270 та LLS-385 (Ocean Optics B.V.), що мають максимум збудження при довжині хвиль $\lambda_{ex}=270$ та 385 нм, відповідно. Для збудження PL в UV-діапазоні, використовувався світлодіод EPLED-255 (Edinburgh Instruments Ltd) з $\lambda_{ex}=(255 \pm 10)$ нм, з шириною імпульсу 900 пс та потужністю 40 мВт.

В роботі [7] спектри флуоресцентного випромінювання меланіну реєстрували за допомогою системи Jobin Yvon (Horiba Scientific), флюориметра FluoroLog-3 зі смугою пропускання 3 нм та часом інтеграції 0,5 с. Програмне забезпечення матричного сканування допускає інтервали збудження та випромінювання 1 нм. Сканування розчинниками проводилося за однакових інструментальних умов для корекції фону. Спектри були попередньо скориговані для врахування відмінностей у потужності пучка накачки при різних довжинах хвиль збудження за допомогою еталонного променя.

В роботі [230] Спектри збудження PL вимірювали спектрофотометром Hitachi MPF-4. Стаціонарні та розділені в часі спектри PL реєстрували за допомогою монохроматора SPM-2 з фотоелектричним додатком. Ширина спектральної щілини становила 0,2–0,4 нм. PL збуджували імпульсним азотним лазером на довжині хвилі збудження $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм з частотою повторення імпульсів 100 Гц, тривалістю імпульсу 10 нс і потужністю імпульсу 5 мкВт [231].

3D-карти збудження-випромінювання PL (карти PLE), отримані за допомогою комбінації спектрів стаціонарної PL при різних довжинах хвиль збудження, де вісь X-довжина хвилі випромінювання PL, λ_{em} , а вісь Y-довжина хвилі збудження PL, λ_{ex} , були виміряні спектрофлуориметром збудження-випромінювання NanoLog (Horiba Ltd), обладнаного кремнієвим детектором. Для монохроматорів використовувалися вхідні/вихідні щілини 2 нм [28]. Як джерело світла збудження система має ксенонову лампу [5].

2.2.2 Методики дослідження розділених у часі спектрів фотолюмінесценції, кінетики затухання і часів життя окремих смуг спектру фотолюмінесценції

Розділені в часі спектри випромінювання (TRES), кінетика PL та 3D-карти TRES вимірювались за допомогою методики часо-корельованого підрахунку одного фотону (TCSPC) спектрометром LifeSpec II (Edinburgh Instruments Ltd) при кімнатній та при низьких, зокрема гелієвих температурах. Для збудження розділеної в часі PL у видимому діапазоні, було використано пікосекундний імпульсний діодний лазер EPL-405 (Edinburgh Instruments Ltd) з $\lambda_{\text{ex}} = (405 \pm 10)$ нм, потужністю 5 мВт і тривалість імпульсу 54 пс та імпульсний азотний лазер з довжиною хвилі $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм [28]. Слід зазначити, що вимірювання кінетики PL проводилося не для строго фіксованої енергії, а для певного енергетичного вікна, яке становило приблизно 5 меВ. Мінімальна пікова потужність лазера становила 80 мВт. Діаметр освітленої поверхні зразка становив близько 0.3 мм. Тривалість часу між імпульсами була такою, щоб досягалось повне затухання PL. Блок-схема експериментальної установки для отримання кінетики затухання та вимірювання інтенсивності сигналу окремих спектральних смуг PL представлена на рисунку 2.4 [232, 233].

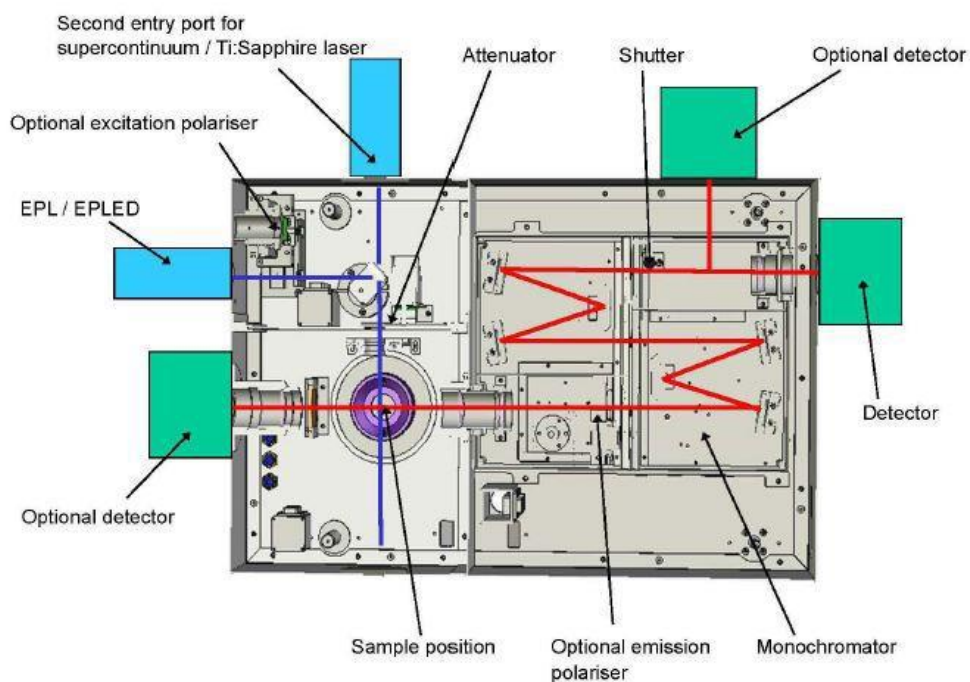


Рис. 2.4 Схематичне зображення часово-корельованого однофотонного спектрометра LifeSpec2 [232].

Крім того, в роботі [230] для запису частини кінетики та TRES спектрів PL використовувалась стробоскопічна система з «часовим вікном» 0,1 нс [231]. Система дозволяла записувати спектри PL з різними наносекундними часовими затримками t_s відносно лазерного імпульсу.

Час затухання флуоресценції речовини звичайно являє собою середній проміжок часу протягом якого молекула залишається у збудженому стані до того моменту, поки не повернеться в основний стан. Визначення часу життя молекули дозволяє знайти швидкість перенесення енергії, швидкість реакції у збудженому стані, дозволяє отримати інформацію щодо взаємодії збудженої молекули з оточенням [234].

Аналіз експериментальних результатів проводився за допомогою методу отримання розподілу часу життя шляхом апроксимації експериментальних даних сумою дискретних експоненціальних функцій $I(t) = \sum_{i=1}^N F_{\tau_i} e^{t/\tau_i}$ з фіксованими проміжками часу. У цьому випадку ми можемо визначити розподіл часу життя з більш ніж одним піком, що пов'язані з різними процесами рекомбінації. Для проведення кінетичного аналізу за допомогою цього метода використовувалась пропрієтарна програма Fluorescence Analysis Software Technology (FAST), розроблена компанією Edinburgh Instruments Ltd [235, 236]. Це програмне забезпечення спеціально розроблене для аналізу даних, отриманих за допомогою спектрометра LifeSpec2 [233].

Для визначення часу життя τ збуджених станів молекул застосовувалася методика часо-корельованого підрахунку одного фотону (TCSPC) з пікосекундним розділенням в часі в налаштуваннях LifeSpec II. Виміряна інтенсивність PL $F(t)$ пов'язана з істинною кривою затухання $I(t)$ інтегральним рівнянням [6]:

$$F(t) = \int_0^t I(t - t')G(t')dt' \quad (2.1)$$

де $G(t')$ - інструментальна функція спектрофлуорометра, що є згортою функції відгуку приладу (IRF), що описує форму імпульсу збудження.

Отриману залежність PL від часу можна апроксимувати виразом [237]:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.2)$$

де i - порядковий номер, τ - час життя збудженого стану, A_i - ваговий коефіцієнт.

Для вимірювання IRF використовували сертифікований колоїдний розчин LUDOX. IRF враховували при вимірюванні часів життя PL, близьких до тривалості лазерного імпульсу за допомогою підгонки кривих затухання PL за формулою (2.2).

Отже, використовуючи послідовність кінетичних кривих затухання PL для різних довжин хвиль випромінювання молекулярного розчину, можна побудувати TRES та 3D карту TRES – спектральну залежність PL від часу затримки, t_d , після максимуму збуджуючого лазерного імпульсу.

3D карта TRES являє собою спектральну контурну карту як функцію двох змінних - довжини хвилі випромінювання λ_{em} (нм) та часу затримки t_d (нс) при вимірюванні PL. Інтенсивність PL - це функція кольору у відносних одиницях. Висока інтенсивність PL позначається червоним, а низька інтенсивність позначена фіолетовим кольорами. Довжини хвиль PL (спектральний діапазон 420–700 нм) відкладаються на вертикальній осі, а час затримки - по горизонтальній осі (діапазон часу $t_d = -0,1 - 8,0$ нс, де $t_d = 0$ відповідає максимуму спектру IRF).

Для розрахунку τ і побудови графіків TRES спектрів був використаний програмний пакет F900 (Edinburgh Instruments Ltd, Великобританія). Виміри проводились в спектральному діапазоні 420-730 нм із кроком 2 нм. Час затримки для побудованих миттєвих спектрів PL, t_d , брався від нуля при максимумі імпульсу лазера збудження (IRF) [6].

Проведення вимірювань спектрометром LifeSpec II за допомогою ПЗ F900 з розділенням в часі проходить в наступні декілька етапів:

- 1) Застосування діалогового вікна Signal Rate. Стосується таких важливих попередніх налаштувань як: налаштування пропускнуої щільності, атенюатора, поляризатора.

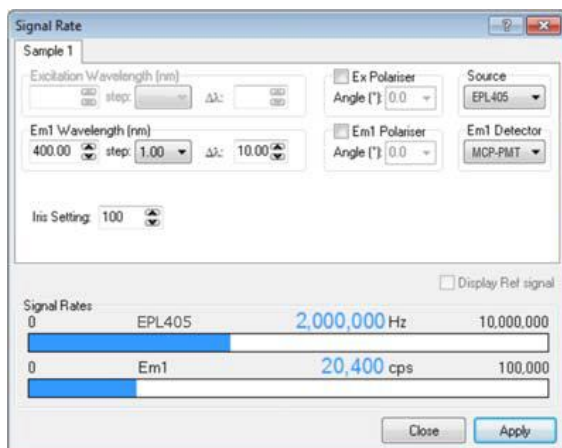


Рис. 2.5 Вигляд вікна «Signal Rate» для налаштування вимірювань з розділенням в часі.

Маючи розуміння очікуваного часу життя, можна оцінити частоту повторення імпульсів джерела світла. Період повторення не повинен бути коротшим, ніж у 10 разів більша найдовший час життя, який потрібно виміряти. Цей крок особливо важливий, якщо імпульсне джерело світла працює на високих частотах.

Далі необхідно переконатися, що швидкість підрахунку сигналу від детектора за TCSPC не повинна перевищувати значення $> 5\%$ від частоти джерела світла. Наприклад, якщо частота лазера встановлена 1 МГц, то сигнал детектора не повинен перевищувати 50 000 cps, регулюючи налаштування діафрагми та/або ширину смуги збудження та випромінювання.

- 2) Вимірювання часу життя флуоресценції (ручне або багаторазове):

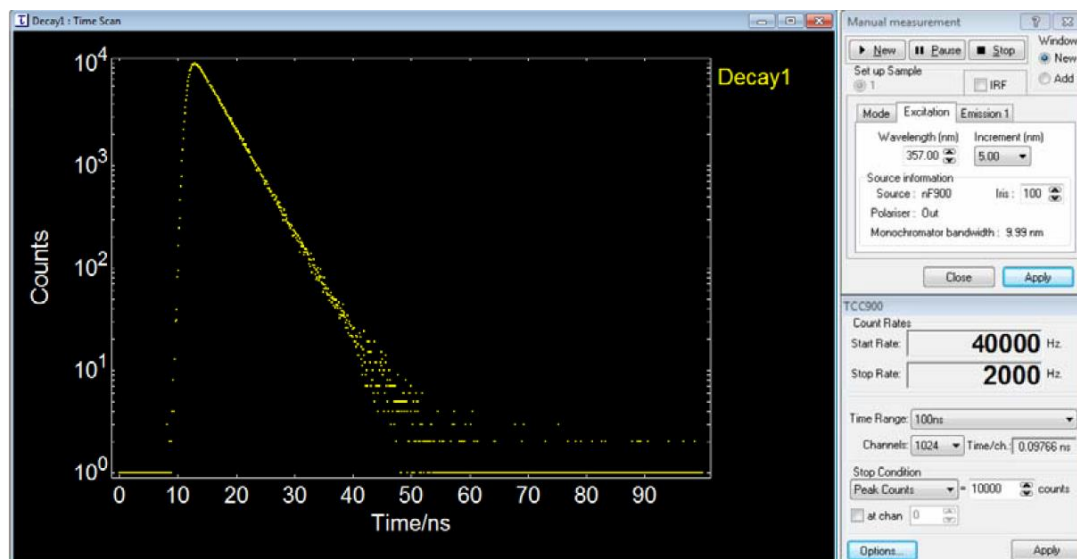


Рис. 2.6 Вимірювання часів життя за допомогою TCSPC.

- 3) Вимірювання функції відгуку приладу (IRF)
- 4) Вимірювання TRES-Map. Вимірювання TRES-Map складаються з серії вимірювань з розділенням в часі, при цьому довжина хвилі випромінювання систематично поетапно змінюється. Вимірювання цієї карти можна перетворити на TRES спектри, у вигляді, як на рис. 2.7.

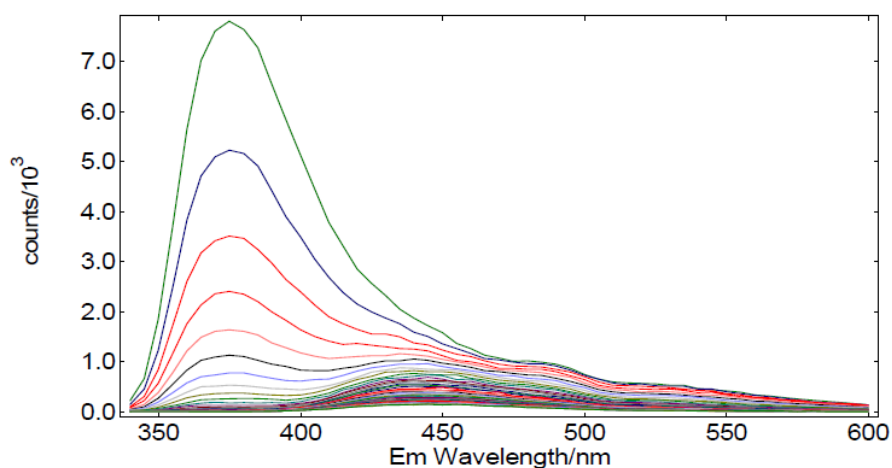


Рис. 2.7 Приклад TRES спектру.

Вимірювання затухання флуоресценції з розділенням в часі може бути проаналізовано шляхом апроксимації однієї або декількома експоненційними функціями. Аналіз даних можливий за допомогою 2-х методик – наближенням

експоненціального хвоста (Exp. Tail Fit) і наближенням експоненціальною згорткою (Exp. Reconvolution Fit).

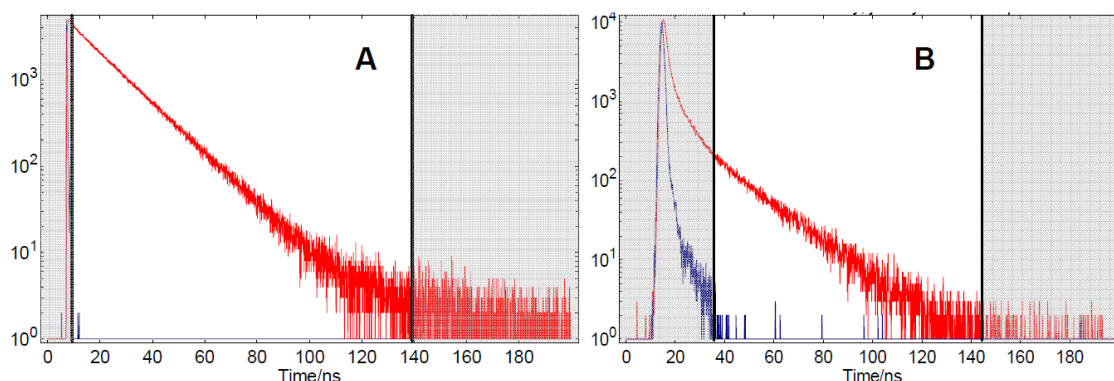


Рис. 2.8 Приклади вибору областей для наближення хвоста, в напівлогарифмічному (A) і лінійному (B) графіках.

При цьому, пік не обов'язково є найбільш відповідним початком діапазону наближення. Діапазон для підгонки хвоста повинен починатися там, де повністю затухає IRF.

З іншого боку, метод Reconvolution Fit Analysis використовують, щоб підігнати виміряне затухання зразка за допомогою одно-, двох-, трьох- або чотирьох- експоненційних функцій. Таке наближення дає інформацію про часи життя, експоненціальні коефіцієнти, числове значення фонового рівня та інші похідні параметри. На відміну від Tail Fit Analysis, описаного вище, де аналізується лише затухання, Reconvolution Fit Analysis витягує параметри часів життя за весь час, включаючи передній фронт відповіді зразка. Таким чином можна надійно витягти менший час життя, який може бути навіть меншим за ширину імпульсу збудження. Також варто відмітити, що на відміну від Tail Fit Analysis, включається область IRF.

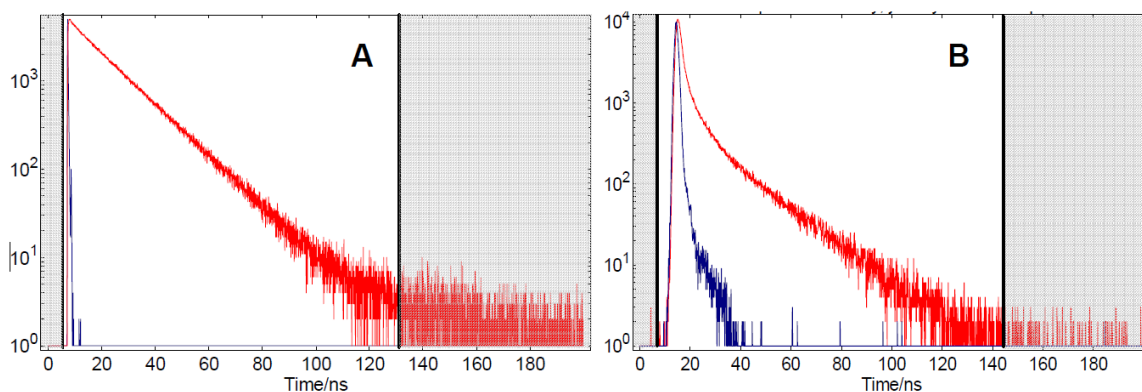


Рис. 2.9 Приклади вибору областей для наближення експоненціальною згорткою, в напівлогарифмічному (А) і лінійному (В) графіках.

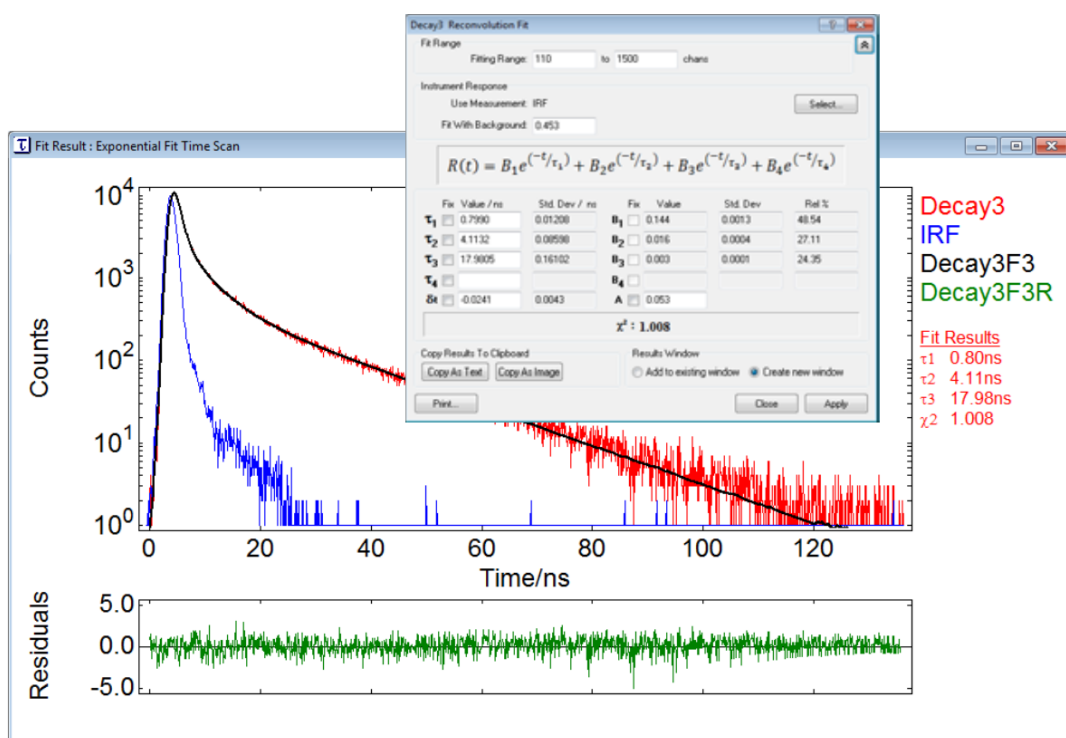


Рис. 2.10 Приклад наближення 3-х експоненціальною згорткою в області «В» кривої затухання зразка.

РОЗДІЛ 3. СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ БІОПОЛІМЕРУ МЕЛАНІНУ РІЗНОГО ПОХОДЖЕННЯ

3.1 Спектри поглинання водорозчинних природного та синтетичного меланінів

Фотоелектронні властивості різних пігментів меланіну були вивчені спектроскопічно [1, 3-5]. В цій роботі було зосереджено увагу на вивченні спектрів PL та кінетики затухання водорозчинних меланінів різного походження та двокомпонентних систем меланіну з різними органічними молекулами. Перед вивченням двокомпонентних систем, спочатку було проаналізовано спектральні характеристики чистого синтетичного меланіну і природного походження.

Основним параметром, що характеризує оптичні властивості аморфних напівпровідників, є край оптичного міжзонного поглинання, який описується рівнянням Тауца [139]:

$$(E \cdot \alpha)^{0.5} = \gamma(E - E_g) \quad (3.1)$$

де E - енергія фотона, E_g - оптична ширина забороненої зони, α - коефіцієнт поглинання, γ - постійна. На рисунку 3.1 показаний спектр поглинання водного розчину меланіну у вигляді безструктурної кривої, який можна описати виразом (3.1).

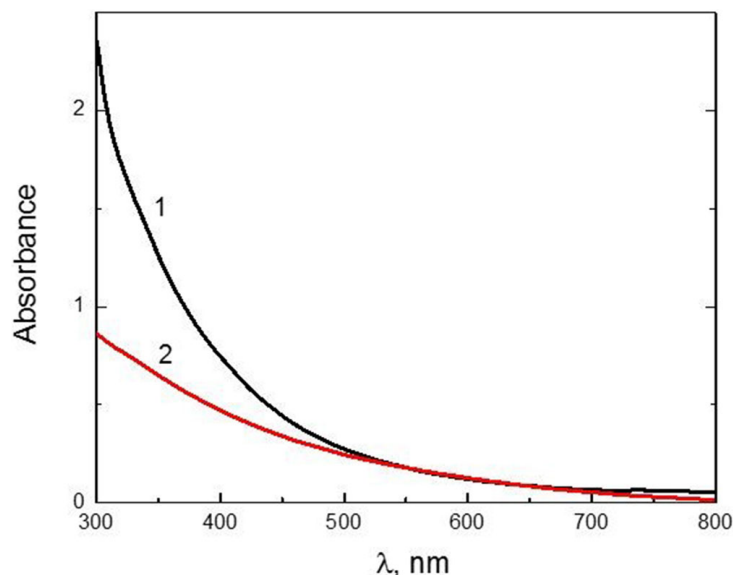


Рис. 3.1 Спектри поглинання водного розчину природного меланіну (1) та синтетичного меланіну (2) при $T = 296\text{ K}$; $C = 5 \cdot 10^{-3}\text{ wt\%}$.

Попередні дослідження нашої групи показали [3], що E_g становить приблизно 1,4 еВ для природного меланіну. Дані з рисунку 3.1 можна встановити за допомогою рівняння (3.1), в результаті чого E_g для синтетичного меланіну становить приблизно 1,35 еВ, тоді як для природного E_g становить прибіл. 1,5 еВ.

3.2 Спектри стаціонарної фотолюмінісценції водорозчинних природного та синтетичного меланінів

На рисунку 3.2 наведено стаціонарні спектри PL розчинів природного (рисунк 3.2 (а), крива 1) та синтетичного меланіну (рисунк. 3.2 (а), крива 2 та рисунок. 3.2 (b)).

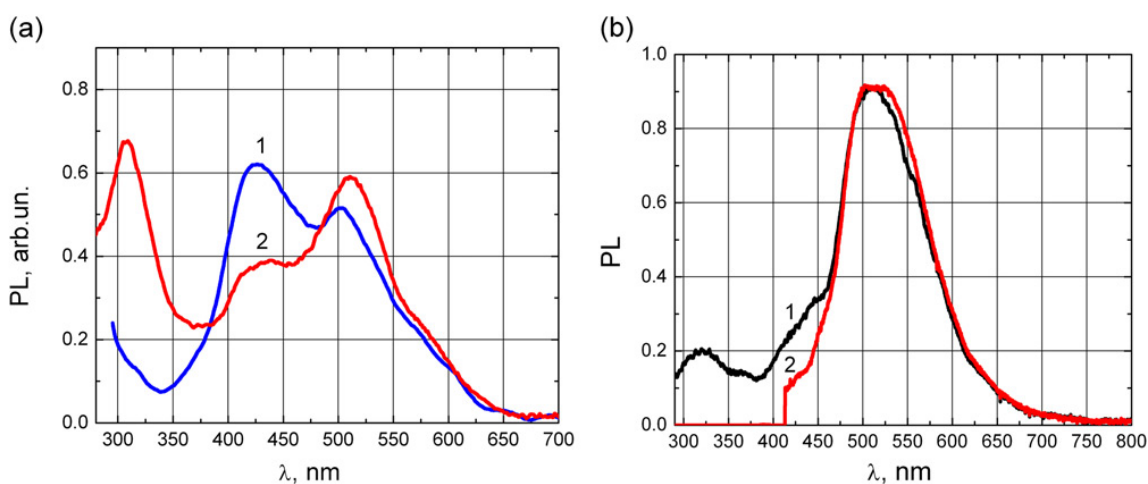


Рис. 3.2 (а) Спектри PL водного розчину природного (1) та синтетичного меланіну (2) при $\lambda_{ex} = 255\text{ nm}$, виміряні за доп. LifeSpec II. (b) спектри PL водного розчину синтетичного меланіну при $\lambda_{ex} = 270\text{ nm}$ (1) і 385 nm (2), виміряні за допомогою USB2000+UV-VIS-ES.

На рисунку 3.3 зображені 3D карти PLE (збудження- випромінювання), що відображають інтенсивність світіння PL при заданій довжині хвилі збудження (вертикальна шкала) та даній довжині хвилі випромінювання

(горизонтальна шкала) водних розчинів природного (а) та синтетичного меланіну (б) при температурі $T = 296\text{K}$. Шкала інтенсивності у відносних одиницях, позначена кольором, показана праворуч графіка. Висока інтенсивність PL позначається червоним кольором, а низька - синім. З карт PLE видно, що максимальна інтенсивність свічення меланінів спостерігається в області спектра 430–550 нм при збудженні в діапазоні довжин хвиль 350–450 нм.

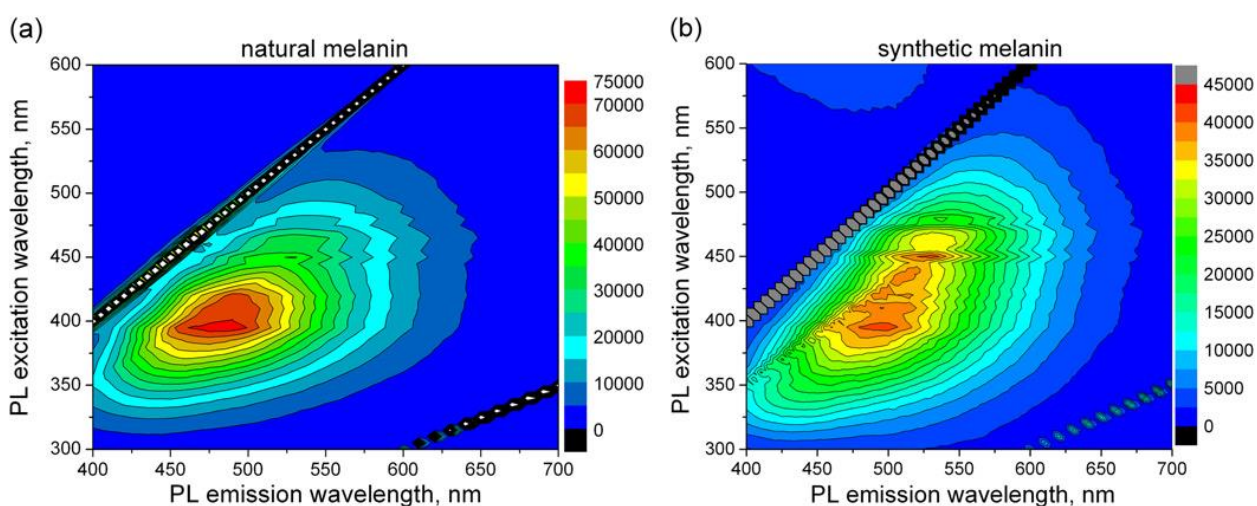


Рис. 3.3 3D карти PLE водних розчинів природного (а) та синтетичного меланіну (б); $T = 296\text{K}$; $C = 5 \cdot 10^{-5} \text{wt\%}$.

Як видно з рисунків 3.2 і 3.3, є деякі загальні риси в спектрах PL синтетичного і природного меланінів при різних довжинах хвиль збудження, λ_{ex} . Таким чином можна побачити, що спектри PL обох типів досліджуваних природного та синтетичного меланінів подібні. Це вказує, що вони схожі за молекулярною структурою та складом. Однак помітна значна різниця в розчинності природного та синтетичного меланіну. Природний меланін повністю розчинний у воді, тоді як синтетичний - лише частково. Відмінності в спектрах PL природного і синтетичного меланіну можна пояснити їх різною розчинністю. У розчинах меланін може бути у формі нерозчинних наноагрегатів різного розміру. Для синтетичного меланіну ці наноагрегати можуть бути більшими, ніж для водорозчинного природного меланіну. Збільшення розміру наноагрегатів меланіну має призвести до довгохвильового

зсуву в спектрі PL, що призводить до невеликих змін у картах PL природного та синтетичного меланіну. Розмір нерозчинних наноагрегатів можна пояснити невеликою різницею в хімічному складі та/або молекулярній структурі природного та синтетичного меланіну.

3.3 Спектри фотолюмінесценції із розділенням у часі водорозчинних природного та синтетичного меланінів

На рисунку 3.4 (а) показана 3D-карта TRES залежності інтенсивності PL водного розчину синтетичного меланіну при $T = 296\text{K}$. З цієї 3D-карти TRES видно, що найшвидші зміни спектрів PL спостерігаються в початковий момент після оптичного збудження в інтервалі часу $t_d = -0,1 - 1\text{ нс}$, де відбувається випромінювання PL в широкій спектральній області (420–700 нм). На додачу до швидкої компоненти свічення в спектрах PL є компонента повільного випромінювання ($t = -0,1 - 8,0\text{ нс}$), що переважає в спектральному діапазоні 470–530 нм.

На рисунку 3.4 (b) показано TRES спектр водного розчину синтетичного меланіну при $T = 296\text{ K}$, нормалізований до максимуму найбільш інтенсивної смуги PL при 516 нм. Спектри вимірювались з різними часовими затримками, t_d , в інтервалі часу $t_d = 50 - 15620\text{ пс}$ з кроком 1730 пс. Найшвидше зменшення інтенсивності PL за цей проміжок часу спостерігалось в спектральних областях 420–480 та 550–700 нм. У диференціальному спектрі PL (крива 11), отриманому шляхом віднімання кривої 10 ($t_d = 15620\text{ пс}$) від кривої 1 ($t_d = 50\text{ пс}$), спостерігаються нові смуги PL з максимумами при 450, 600, 680 нм. Нові смуги PL будуть обговорені нижче.

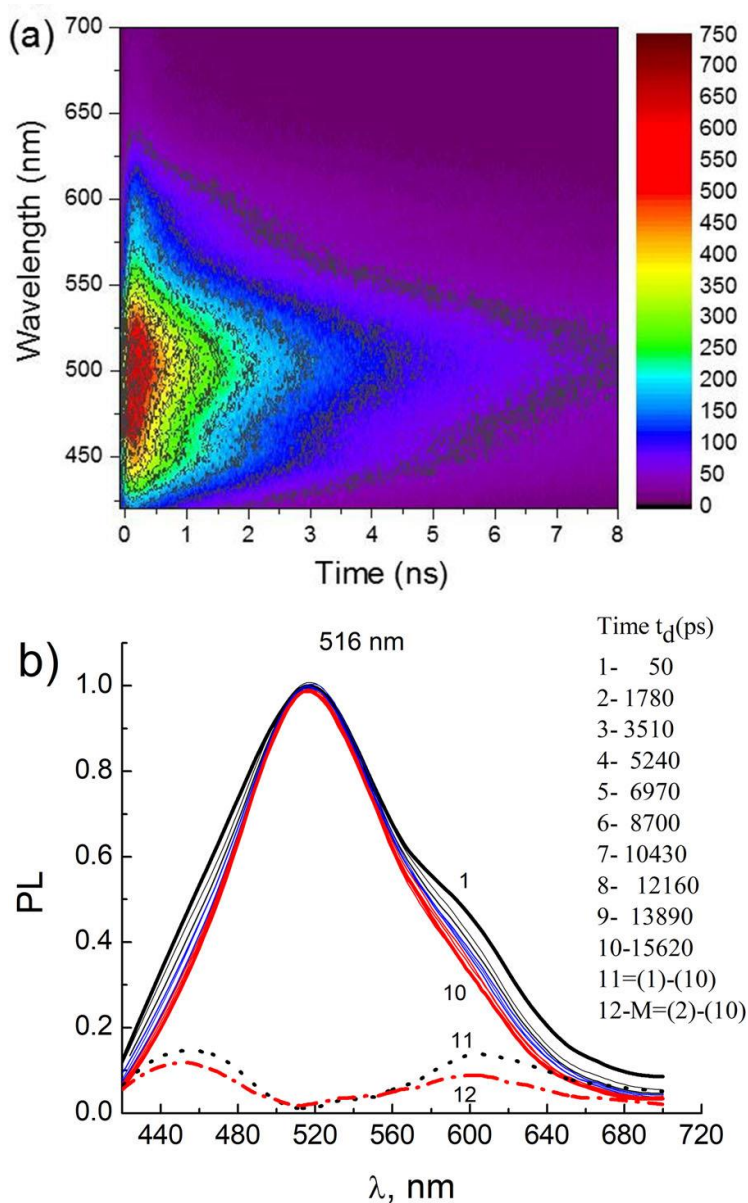


Рис. 3.4 (а) 3D -карта TRES: Інтенсивність PL як функція двох змінних довжини хвилі випромінювання $\lambda_{em}(nm)$ та часу затримки $t_d(ns)$ при вимірюванні PL водного розчину синтетичного меланіну.

(б) Нормалізований TRES спектр водного розчину синтетичного меланіну. Криві (1) - (10) для $t_d = 50-15620$ пс, виміряні з кроком 1730 пс. Криві (11, 12) - це диференціальна PL, отримана як різниця кривих 1 і 10 (11) та різниця кривих 2 і 10 (12); $T = 296$ K, $\lambda_{ex} = 405$ нм; $C = 5 \cdot 10^{-5}$ wt%.

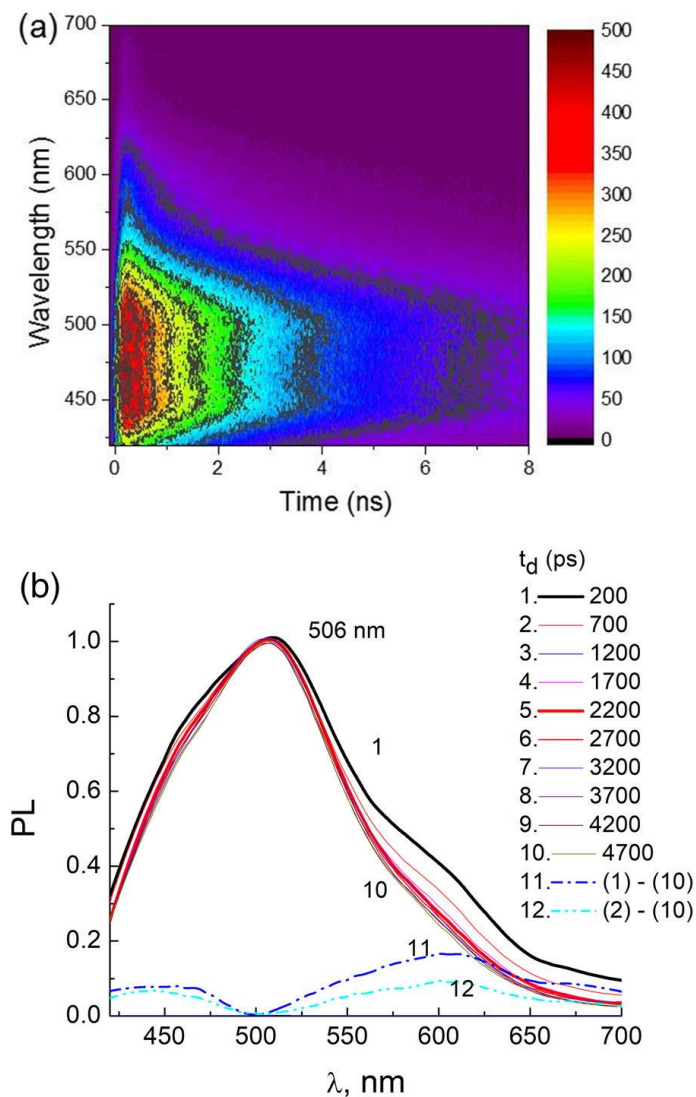


Рис. 3.5 (а) 3D-карта TRES: Інтенсивність PL як функція двох змінних - довжини хвилі випромінювання λ_{em} (нм) та часу затримки t_d (нс) при вимірюванні PL водного розчину природного меланіну.

(b) Нормалізований TRES спектр водного розчину природного меланіну. Криві (1) - (10) для $t_d = 200\text{--}4700$ пс, виміряні з кроком 500 пс. Криві (11, 12) - це диференціальна PL, отримана як різниця кривих 1 і 10 (11) та різниця кривих 2 і 10 (12); $T = 296\text{ K}$, $\lambda_{ex} = 405\text{ нм}$; $C = 5 \cdot 10^{-5}\text{ wt\%}$.

Порівняння карт PL та TRES, представлених на рисунках 3.4 та 3.5 водних розчинів синтетичного (рисунок 3.4) та природного меланіну (рисунок 3.5) при 296K вказує на їх велику схожість як у спектральному розподілі випромінювання, так і в динаміці затухання PL після лазерного збудження. В обох випадках можна спостерігати смуги з максимумами при 600 і 680 нм у довгохвильовій області розділених в часі спектрів PL. Це може бути пов'язано

з розташуванням центрів свічення цих смуг всередині окремих нанокластерів меланіну.

Крім того, можна припустити, що деякі молекули можуть перебувати в переддимерному, димерному та ексимерному станах, що може сприяти новим властивостям у PL в довгохвильовій області.

3.4 Кінетика затухання фотолюмінесценції та часи життя водорозчинного синтетичного меланіну

Дослідження стаціонарної PL і PL із розділенням в часі меланінів було доповнено кінетикою затухання і часами життя. Рисунок 3.6 зображує кінетику PL водного розчину синтетичного меланіну, збудженого при $\lambda_{\text{ex}} = 255$ (рисунок 3.6 (a)) та 405 нм (рисунок 3.6 (b)). Залежності інтенсивності PL від часу затухання t_d реєстрували в широкому діапазоні довжин хвиль випромінювання: $\lambda(\text{PL}) = 315\text{--}680$ нм.

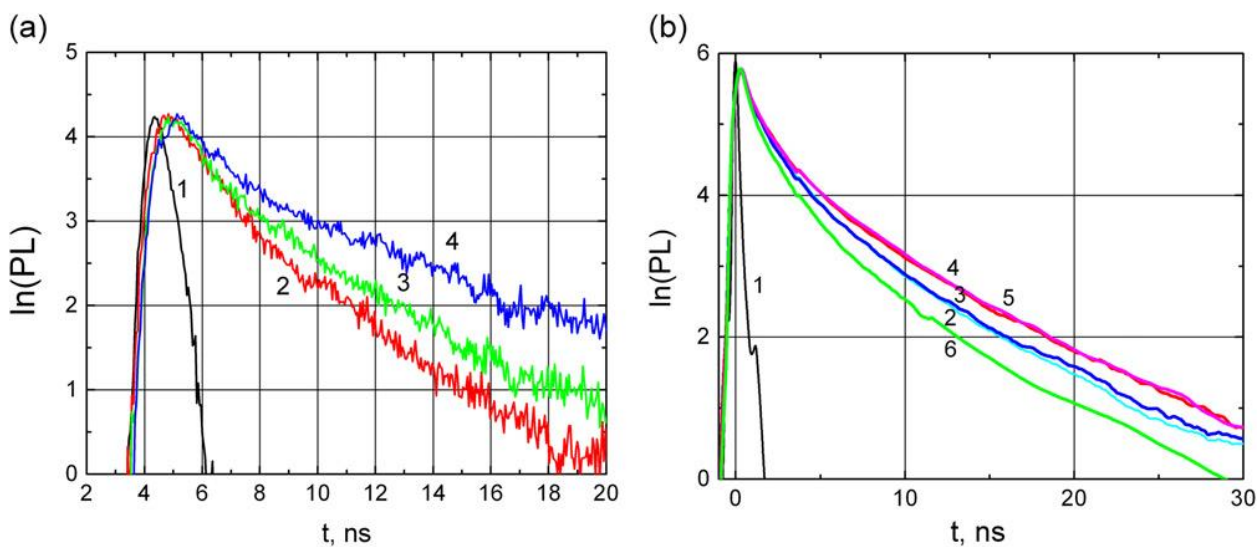


Рис. 3.6 (a) Кінетика PL водного розчину синтетичного меланіну; $\lambda_{\text{ex}} = 255$ нм; IRF (1); $\lambda(\text{PL}) = 315$ нм (2), 440 нм (3) і 500 нм (4). (b) Кінетика PL водного розчину синтетичного меланіну; $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм; IRF (крива 1). $\lambda(\text{PL}) = 440$ (2), 460 (3), 500 (4), 520 (5) і 640 (6) нм.

Таблиця 3.1 показує тривалості життя PL, τ , розраховані з вимірних кінетичних кривих. Внесок кожної із складових затухання у спектр PL подається у відсотках у сусідніх стовпцях.

Таблиця 3.1 Часи життя PL водного розчину синтетичного меланіну при різних довжинах хвиль випромінювання PL, $\lambda(PL)$, і збудження, λ_{ex} .

$\lambda(PL)$, нм	λ_{ex} , нм	τ_1 , ps	%	τ_2 , ps	%	χ^2
315	255	955	39	4140	61	1.078
440	255	960	25	4210	75	1.177
510	255	990	20	6580	80	1.046
420	405	450	28	3300	72	1.908
440	405	800	34	4780	66	1.634
460	405	800	33	5890	67	2.155
480	405	840	34	6100	66	2.118
500	405	950	34	6730	66	2.285
520	405	800	31	5460	69	2.073
560	405	710	30	5690	70	1.497
600	405	660	32	5270	68	1.404
640	405	470	34	3890	66	1.730
680	405	430	38	3200	62	1.458

Рисунок 3.7 ілюструє кінетику затухання PL розчинів синтетичного меланіну у воді (а) та ацетонітрилі (б) при збудженні PL імпульсним лазером з $\lambda_{ex} = 405$ нм. Залежність інтенсивності PL від часу затухання t_d вимірювали у широкому спектральному діапазоні довжин хвиль випромінювання PL $\lambda_{em} = 420\text{--}680$ нм. У таблицях 3.2 та 3.3 наведено часи життя, τ , обчислені за вимірними кінетичними кривими (рисунок 3.7) у широкому спектральному діапазоні PL (450–650 нм).

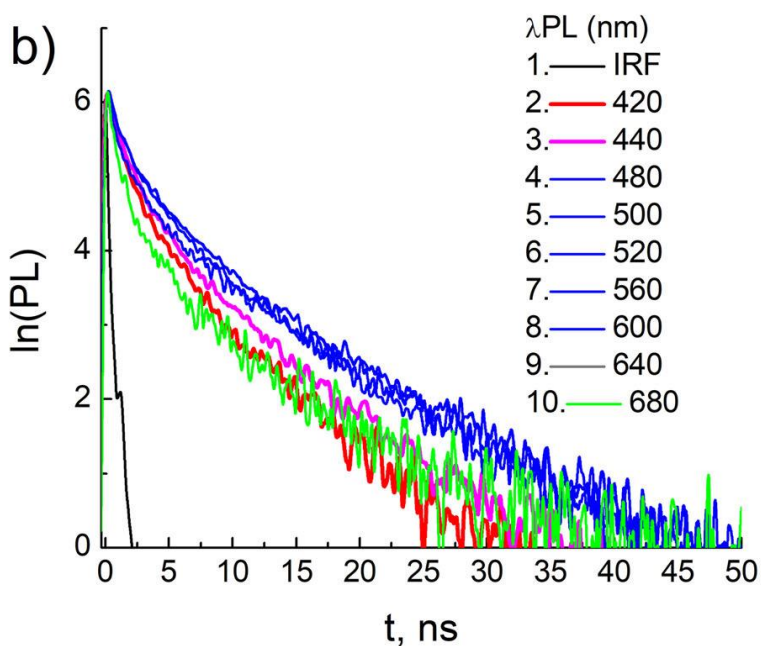
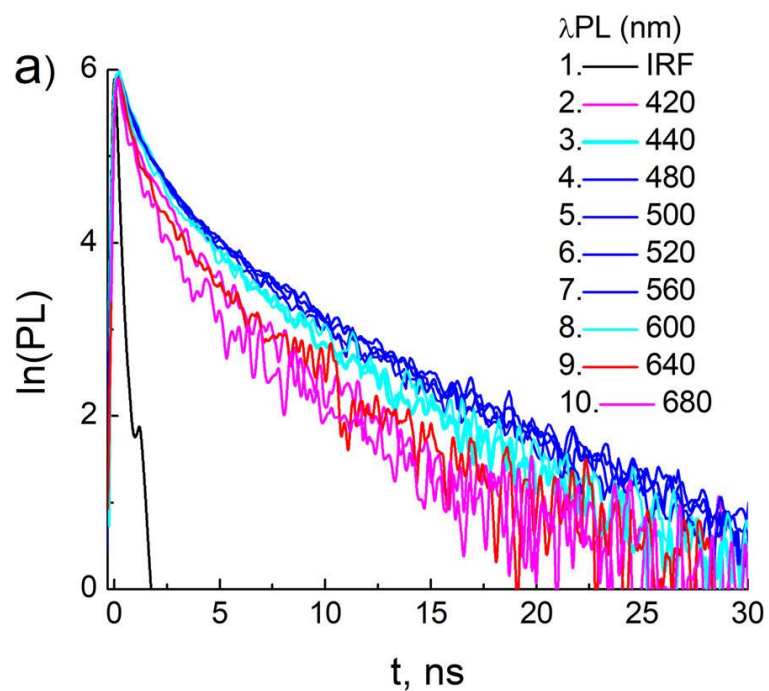


Рис. 3.7 Кінетика PL розчинів синтетичного меланіну у воді (а) та ацетонітрилі (b); $C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ wt\%}$; $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ нм}$; $T = 296 \text{ К}$; IRF (крива 1); $\lambda(\text{PL}) = 420$ (2), 440 (3), 480 (4), 500 (5), 520 (6), 560 (7), 600 (8), 640 (9) та 680 (10) нм .

Таблиця 3.2 Залежність часів життя PL водного розчину синтетичного меланіну при різних довжинах хвиль $\lambda(\text{PL})$; $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ нм}$; $C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ wt\%}$; $T 296 \text{ К}$.

$\lambda(\text{PL}), \text{нм}$	$\lambda_{\text{ex}}, \text{нм}$	τ_1, ps	%	τ_2, ps	%	χ^2	
---------------------------------	----------------------------------	---------------------	---	---------------------	---	----------	--

420	405	450	28	3300	72	1.908	M
440	405	800	34	4780	66	1.634	M
480	405	840	34	6100	66	2.118	M
500	405	950	34	6730	66	2.285	M
520	405	800	31	5460	69	2.073	M
560	405	710	30	5690	70	1.497	M
600	405	660	32	5270	68	1.404	M
640	405	470	34	3890	66	1.730	M
680	405	430	38	3200	62	1.458	M

Таблиця 3.3 Залежність часів життя PL водного розчину синтетичного меланіну в ацетонітрилі для різних довжин хвиль $\lambda(PL)$; $\lambda_{ex} = 405$ нм; $C = 5 \cdot 10^{-5}$ wt%; T296 K.

$\lambda(PL)$, нм	λ_e , нм	τ_1 , ps	%	τ_2 , ps	%	χ^2	
420	405	790	36	4700	64	1.514	M
440	405	970	36	5830	64	1.930	M
480	405	1090	32	7020	68	1.930	M
500	405	1220	33	7740	67	1.830	M
520	405	1030	30	7530	70	1.938	M
560	405	910	26	6910	74	1.502	M
600	405	790	28	7280	72	1.640	M
640	405	690	34	6360	65	1.362	M
680	405	520	39	4790	61	1.506	M

Ці результати показують, що спектри і динаміка затухання PL досліджуваних синтетичних та природних меланінів при кімнатній температурі подібні в багатьох аспектах. Криві затухання PL мають

двокомпонентну структуру з компонентами швидкого та повільного затухання. Затухання PL добре описується двоєкспоненціальними функціями:

$$I_{PL}(t) = A_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + A_2 \cdot e^{-t/\tau_2} \quad (3.2)$$

з часами життя PL τ_1 та τ_2 у пікосекундному та наносекундному діапазонах відповідно. Слід підкреслити, що наносекундний компонент PL є домінуючим із внеском у межах 60-70% (таблиці 3.1, 3.2, 3.3).

3.5 Особливості спектрів фотолюмінесценції із розділенням у часі та кінетика затухання меланіну при низькій температурі

Нещодавні дослідження часороздільних спектрів PL нашої групи [6, 28] підтвердили результати попередніх робіт [1, 3], що в розчинах меланіну з вихідних нанокластерів можливе утворення складніших агрегатів. Утворення таких агрегатів може бути очевидним із залежності PL від концентрації меланіну. При високій концентрації меланіну в розчинах переважають Н- і J-подібні наноагрегати, а при низьких концентраціях мають переважати вихідні "базові наноагрегати". Щоб з'ясувати складну природу наноагрегації меланіну, було досліджено спектри поглинання та часороздільну фотолюмінесценцію водних розчинів природного розчинного та слаботорозчинного синтетичного меланіну при 296 і 4.2 К [28].

На рисунку 3.8 (а) показана 3D-карта TRES розчину синтетичного меланіну в ацетонітрилі при $T = 4,2$ К.

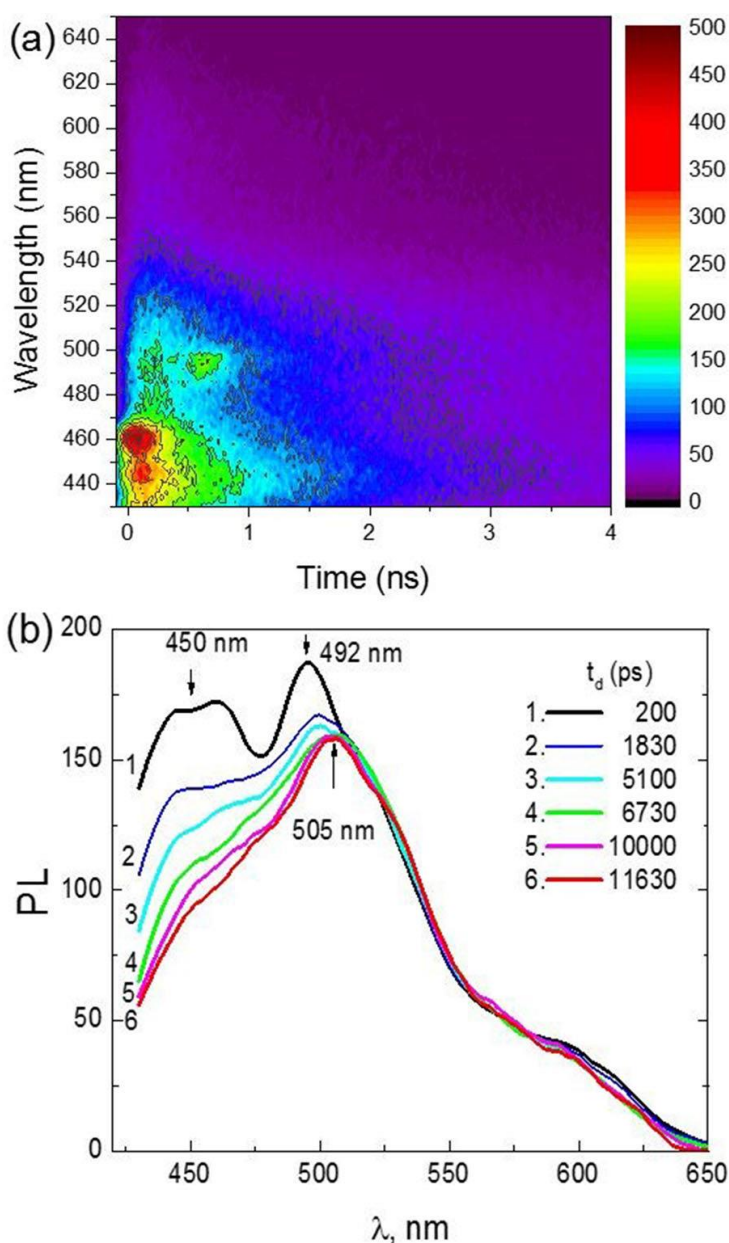


Рисунок 3.8 (а) 3D-карта TRES: Інтенсивність PL як функція двох змінних - довжини хвилі випромінювання λ_{em} (нм) та часу затримки t_d (нс) при вимірюванні PL розчину синтетичного меланіну в ацетонітрилі.

(б) Нормалізований TRES спектр розчину синтетичного меланіну в ацетонітрилі при $t_d = 200$ (крива 1), 1830 (2), 5100 (3), 6730 (4), 10000 (5), 11630 пс (6); $T = 4,2$ К, $T = 296$ К, $\lambda_{ex} = 405$ нм; $C = 5 \cdot 10^{-5}$ wt%.

Як видно з низькотемпературних карт, випромінювання PL сильно зміщене в короткохвильову область. Найбільш інтенсивна PL спостерігається в спектральному діапазоні 420–470 нм. Тому при зниженні температури з 296 до 4,2 К інтенсивність смуги PL при 600 нм істотно зменшується. Також на

рисунку 3.8 (b) показаний TRES спектр розчину синтетичного меланіну в ацетонітрилі. Представлені спектри були виміряні з різними часовими затримками t_d у часовому діапазоні 200–11630 пс. Найшвидше спадання інтенсивності PL у цьому часовому проміжку спостерігалось в спектральному діапазоні 420–500 нм. У спектрі PL при швидкій часовій затримці $t_d = 200$ пс (крива 1, рисунок 3.8 (b)) спостерігаються смуги в діапазоні 440–490 нм. У довгохвильовій спектральній області, в смузі PL з максимумом при 505 нм не спостерігаються істотні зміни значення форми спектра PL (рисунок 3.8 (b)).

На рисунку 3.9 показано кінетику затухання PL, а в таблиці 3.4 зібрано всі часи життя, отримані з цих затухань розчину синтетичного меланіну в ацетонітрилі при $T = 4,2$ К.

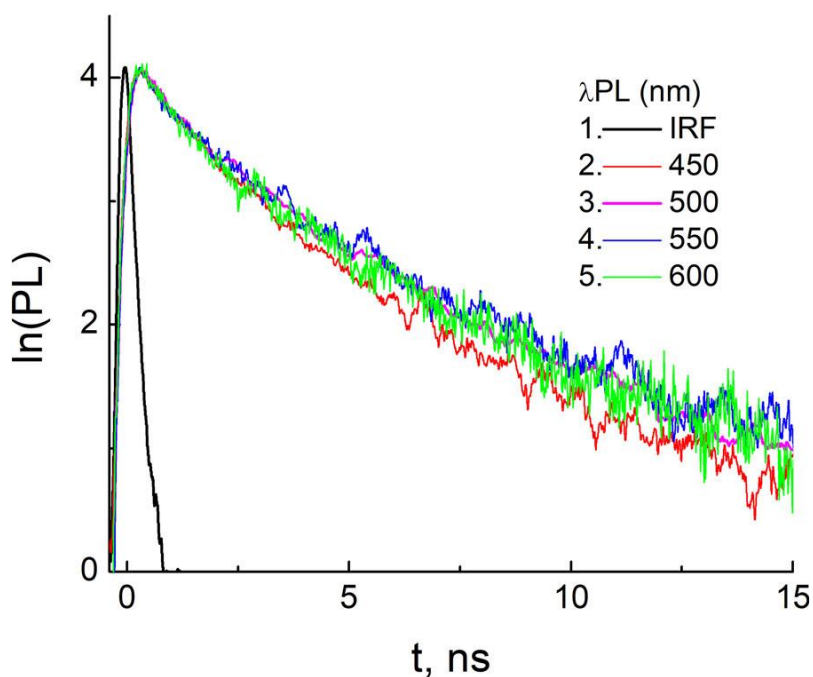


Рисунок 3.9 Кінетика PL розчинів синтетичного меланіну в ацетонітрилі для різних довжин хвиль випромінювання $\lambda(PL)$ при $T = 4,2$ К; $\lambda_{ex} = 405$ нм; IRF (крива 1); $\lambda(PL) = 450$ (2), 500 (3), 550 (4) та 600 (5) нм; $C = 5 \cdot 10^{-5}$ wt%.

Таблиця 3.4 Залежність часів життя PL розчинів синтетичного меланіну в ацетонітрилі (М - aceto) для різних довжин хвиль випромінювання PL $\lambda(PL)$ при $T = 4,2$ К; $C = 5 \cdot 10^{-5}$ wt%.

$\lambda(\text{PL}),$ нм	$\lambda_e,$ нм	$\tau_1,$ ps	%	$\tau_2,$ ps	%	χ^2	
450	405	1060	24	4240	76	1.288	M-aceto
500	405	930	18	4600	82	1.071	M-aceto
550	405	990	20	5340	80	1.108	M-aceto
600	405	740	17	4850	83	1.117	M-aceto

Як видно з таблиць 3.2–3.4, динаміка затухання PL досліджуваних синтетичних та природних меланінів при кімнатній температурі та 4,2 К багато в чому схожі. Вони мають двокомпонентну структуру (рівняння 3.2) з швидкими та повільними компонентами затухання.

Вивчення температурної залежності PL показує, що в розчинах меланіну можливі як переддимерні, так і димерні структури, характерні для стекової упаковки хромофорів. Переддимерні та димерні структури можуть створювати мономерне, ексімерне (ексиплексне) та димерне випромінювання у спектрах PL. Як правило, мономерне свічення має більш швидкі часи життя зі зміщенням піків в короткохвильову область порівняно з ексімерним свіченням PL.

У часороздільних спектрах PL ексімерне випромінювання з'являється при великих значеннях t_d , що характеризується довгими часами життя ексімерів. Зі зниженням температури внаслідок структурних труднощів зближення молекул що утворюють ексімер, ексімерна PL зникає, як це спостерігалось для смуг PL при 600 і 680 нм. У спектрі переддимерних станів (рисунок 3.8 (b), криві 1, 2) переважно спостерігається мономерне свічення окремих хромофорів. Структура смуг при 450 і 490 нм може бути пов'язана з різними значеннями N π -кон'югованих ланок переддимерних станів. Слабка PL у смузі при 600 нм при низьких температурах поводить як ексімерна PL, оскільки смуги мають дуже короткий час життя. Одна зі смуг існує при низьких температурах, але з коротким часом життя, що можна побачити на 3D

-карті TRES (рисунок 3.8 (а)). Можна припустити, що деякі молекули можуть перебувати як у переддимерному, так і в димерному станах. Зникає PL з переддимерних станів, пов'язаних з утворенням ексимерів при низьких температурах, а з димерних - залишається і має дуже короткий час життя.

У водних розчинах нанокластери меланіну можуть агрегуватися у більш упаковані агрегати. Між нанокластерами, що входять до агрегату, також можуть формуватися переддимерні стани з різним ступенем перекриття π -електронів. При оптичному збудженні ці ділянки є також джерелами ексимерного свічення.

3.6 Особливості спектрів фотолюмінесценції та кінетика затухання композитів меланіну з різними органічними молекулами

3.6.1 Спектри фотолюмінесценції та кінетика затухання композитів меланіну з SDBS

В цьому розділі зосереджено увагу на вивченні спектрів PL та кінетики затухання водорозчинних меланінів та двокомпонентних систем міжмолекулярних СТ комплексів із зарядженими молекулами поверхнево-активної речовини SDBS та барвника астрафлоксину.

Досліджені водні наносуспензії меланіну є не стабільними і мають тенденцію до агрегації. Поверхнево-активні речовини можна використовувати для запобігання процесу агрегації. Поверхнево-активні речовини можуть накопичуватися на межі рідина-тверда макромолекули меланіну і, таким чином, зменшуючи поверхневу енергію та обмежуючи агрегацію у великі частинки. Наявність бензольного кільця в молекулі SDBS сприяє його адсорбції на поверхні макромолекули меланіну внаслідок їх стекової взаємодії. Однак взаємодія заряджених молекул ПАР з кінцевими реакційноздатними групами з іншого боку, сприяє утворенню Д-А комплексів

специфічних меланінових груп з поверхнево -активними речовинами і може призвести до зміни властивостей PL меланінів.

У цих експериментах використовувався аніонний SDBS (рисунок 2.1 (а)) як ефективна поверхнево-активна речовина для донор-акцепторного комплексоутворення з меланіном. Додавання SDBS до водорозчинного меланіну при концентраціях ПАР нижче критичної міцелярної концентрації призводить до зміни спектрів PL меланіну (рисунок 3.10). Для вихідного колоїдного водорозчинного меланіну в спектрах PL є смуги з максимумами при 336, 409 і 510 нм (рисунок 3.10, крива 1). Нова інтенсивна смуга при 390 нм, яку можна розглядати як прояв взаємодії між донорно-акцепторними макромолекулами меланіну та SDBS і спостерігається в спектрах PL після домішування ПАР до розчину меланіну. Нову смугу можна віднести до кулонівської взаємодії між аніонами SDBS і катіонами меланіну у водних розчинах SDBS і меланінів. В результаті такої взаємодії утворюються міжмолекулярні СТ комплекси меланін-SDBS.

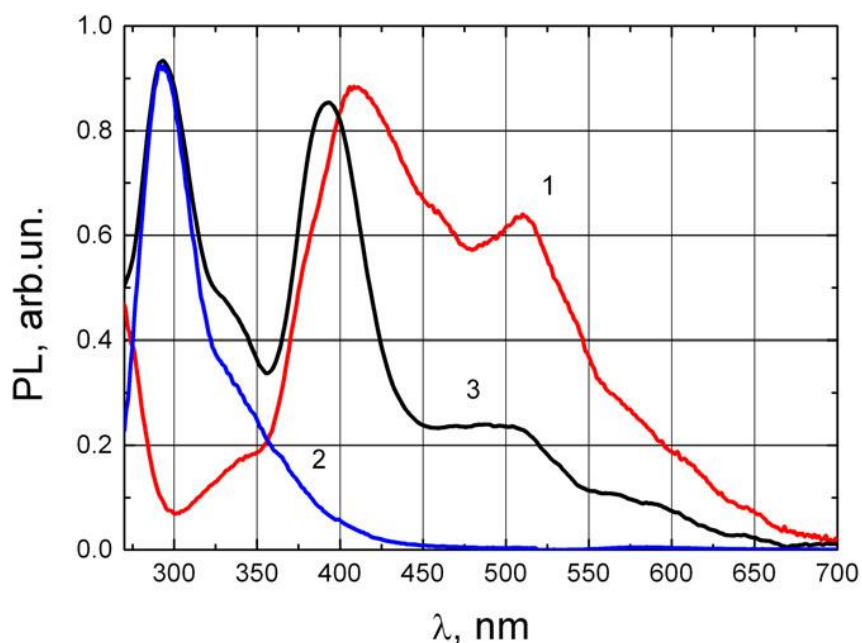


Рис. 3.10 Спектри стаціонарної PL водного розчину природного меланіну (1), поверхнево-активної речовини SDBS (2) та природного меланіну з SDBS (3); $\lambda_{\text{ex}} = 255$ нм; виміряно за допомогою LifeSpec II.

Для розуміння комплексоутворення Д-А пари М-SDBS були проаналізовані водні розчини SDBS, які поглинають світло в UV спектральній області через наявність бензольного кільця з легко збуджуючими π -елекtrонами. Спектри поглинання SDBS мають широкую смугу в короткохвильовому діапазоні 260 нм, що відповідає найнижчому HOMO-LUMO електронному переходу, пов'язаному з бензольним кільцем. У спектрі PL SDBS можна виділити смуги 292 нм і 340 нм (рисунок 3.10, крива 2). Спектральні переходи PL пов'язані з збудженням бензолу та перенесенням заряду між бензолом та зарядженим фрагментом SDBS у збудженому стані. Сумугу 292 нм можна пов'язати з LUMO-HOMO переходом бензолу, смуга 340 нм відноситься до внутрішньомолекулярного перенесення заряду в збудженому стані SDBS. Наявність бензольного кільця у молекулі SDBS також сприяє Д-А поглинанню на поверхні меланіну включаючи взаємодію стека та комплексоутворення М-SDBS.

Далі, було розглянуто часові характеристики взаємодії між меланіном і SDBS, охарактеризовано систему через розділену в часі PL. Кінетичні криві затухання PL водного розчину меланіну та меланіну з SDBS залежно від λ_{ex} та $\lambda(PL)$ наведені на рисунку 3.11. Криві затухання PL природного меланіну та меланіну з SDBS дещо відрізняються в UV діапазоні при $\lambda_{ex} = 255$ нм і $\lambda(PL) = 400$ нм (рисунок 3.11 (а)) і є практично однаковими при довших λ_{ex} та $\lambda(PL)$ (рисунок 3.11 (b)). Кінетичні криві також добре описується двоекспоненціальною функцією з тривалістю життя PL у пікосекундному та наносекундному діапазонах. Розраховані часи життя двоекспоненційної залежності PL при різних λ_{ex} та $\lambda(PL)$ представлені в таблиці 3.5. Порівняння швидкої, τ_1 , та повільної, τ_2 , компонент часів життя PL розчинів різних меланінів та меланіну з SDBS (таблиці 3.1 і 3.5) показує дещо швидшу τ_1 для синтетичного меланіну. В цілому зміни τ_1 і τ_2 при змішуванні меланіну з SDBS не є істотними і лише 20% збільшення τ_2 спостерігається при збудженні PL в UV спектральному діапазоні (таблиця 3.5; $\lambda_{ex} = 255$ нм, $\lambda(PL) = 400$ нм). Таким чином, завдяки двоекспонентній апроксимації кривих затухання PL, швидка

компонента часу життя PL розчинів різних меланінів змінюється в межах 1000 пс, тоді як повільна коливається від 3,2 до 6,7 нс (таблиці 3.1 і 3.5).

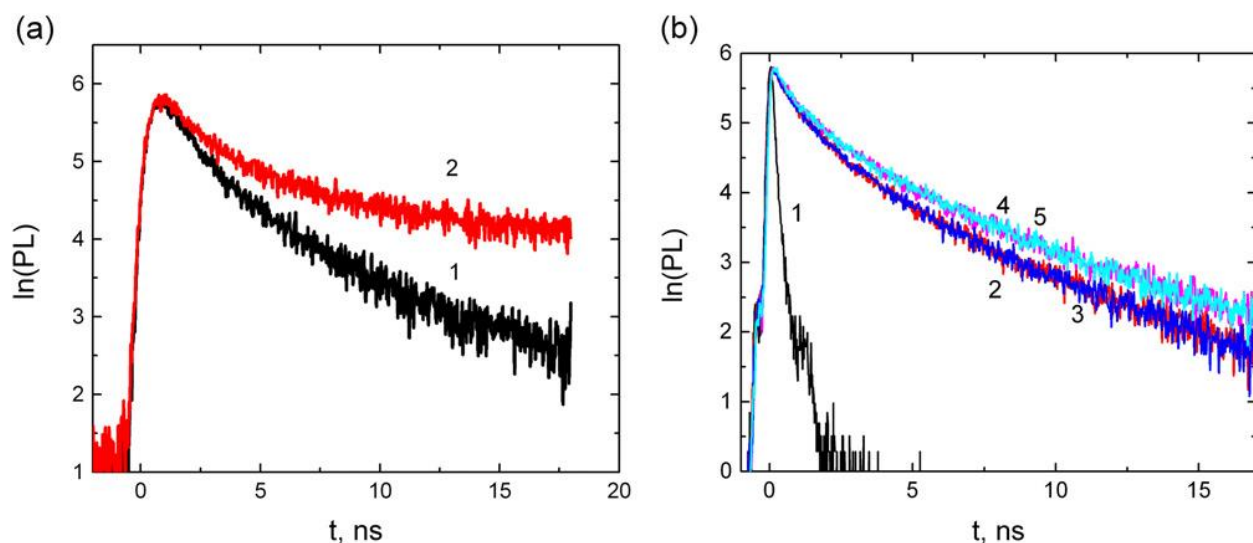


Рис. 3.11 (а) Кінетичні криві PL водного розчину природного меланіну (крива 1) та природного меланіну з SDBS (крива 2). $\lambda_{\text{ex}} = 255$ нм, $\lambda(\text{PL}) = 400$ нм. (б) Кінетика PL водного розчину природного меланіну (криві 2,4) та природного меланіну з SDBS (криві 3, 5); IRF - крива 1; $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм, $\lambda(\text{PL}) = 460$ (2, 3) і 510 (4, 5) нм.

Таблиця 3.5 Залежність часів життя PL (τ) природного меланіну та суміші природного меланіну з SDBS при різних λ_{ex} та $\lambda(\text{PL})$.

$\lambda(\text{PL}), \text{нм}$	$\lambda_{\text{ex}}, \text{нм}$	τ_1, ps	%	τ_2, ps	%	χ^2	
400	255	1380	25	5020	72	1.138	M
400	255	1440	24	6140	76	1.050	M+SDBS
460	405	1064	28	4570	72	1.015	M
460	405	1020	25	4360	75	1.177	M+SDBS
510	405	1030	22	4840	78	1.042	M
510	405	920	18	4640	82	0.970	M+SDBS

При лазерному збудженні ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм) стаціонарні спектри PL водного розчину меланіну і меланіну з SDBS майже ідентичні. Рисунок 3.12 ілюструє кінетику PL водного розчину природного меланіну (а) та сумішей природного меланіну з SDBS (б). Залежність інтенсивності PL від часу затухання t_d вимірювали в діапазоні $\lambda_{\text{em}} = 440\text{--}680$ нм. Кінетика має трикомпонентну

структуру з швидкими, середніми та повільними компонентами затухання. Кінетичні криві PL добре описуються триекспоненціальною функцією

$$I_{PL}(t) = A_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + A_2 \cdot e^{-t/\tau_2} + A_3 \cdot e^{-t/\tau_3} \quad (3.3)$$

з часами життя PL τ_1 у пікосекундному часовому діапазоні, τ_2 та τ_3 у наносекундному інтервалі. Слід зазначити, що кінетика з SDBS демонструє дещо повільнішу релаксацію, яку можна пояснити за допомогою присутності SDBS. Таблиці 3.6 та 3.7 показують три часи життя, $\tau(PL)$, обчислені за вимірними кінетичними кривими (рисунок 3.12).

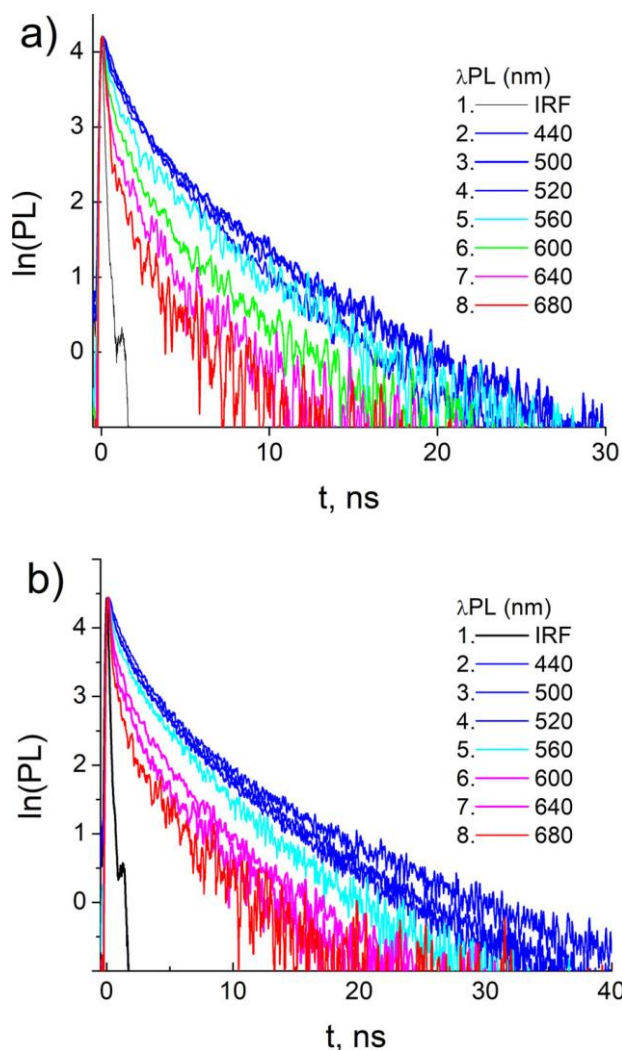


Рисунок 3.12 Затухання PL водного розчину природного меланіну (а) та природного меланіну з SDBS (b) для різних довжин хвиль випромінювання $\lambda(PL)$; $\lambda_{ex} = 405$ нм; $T = 296$ К; IRF (крива 1), $\lambda(PL) = 440$ (2), 500 (3), 520 (4), 560 (5), 600 (6), 640 (7) та 680 (8) нм; $C = 5 \cdot 10^{-5}$ wt%.

Таблиця 3.6 Часи життя PL водного розчину природного меланіну для різних довжин хвиль $\lambda(PL)$; $\lambda_{ex} = 405$ нм; $T = 296$ К; $C = 5 \cdot 10^{-5}$ wt%.

$\lambda(PL)$, нм	λ_{ex} , нм	τ_1 , ps	%	τ_2 , ps	%	τ_3 , ps	%	χ^2	
440	405	90	6	1140	32	4440	62	1.003	m
500	405	90	7	1390	30	5870	63	1.005	m
520	405	80	9	1280	25	5380	66	1.099	m
560	405	20	2	1170	30	5830	58	1.236	m
600	405	10	19	680	24	3340	57	1.050	m
640	405	10	38	1380	62			1.022	m
680	405	10	44	910	56			1.030	m

Таблиця 3.7 Часи життя PL водного розчину природного меланіну з SDBS для різних довжин хвиль $\lambda(PL)$; $\lambda_{ex} = 405$ нм; $T = 296$ К; $C = 5 \cdot 10^{-5}$ wt%.

$\lambda(PL)$, нм	λ_{ex} , нм	τ_1 , ps	%	τ_2 , ps	%	τ_3 , ps	%	χ^2	
440	405	410	10	2400	38	9800	52	1.144	m-sdb
500	405	190	8	1990	34	7880	58	1.176	m-sdb
520	405	160	9	1760	31	7140	60	1.139	m-sdb
560	405	70	10	1130	21	5190	69	1.141	m-sdb
600	405	17	15	740	21	4220	64	1.071	m-sdb
640	405	19	33	2370	67			1.099	m-sdb
680	405	60	42	1160	58			1.188	m-sdb

3.6.2 Спектри фотолюмінесценції та кінетика затухання композитів меланіну з астрафлосином

Ще однією метою цієї роботи є з'ясування механізму функціонування меланіну за допомогою поліметинового барвника з метою застосування

нового складного матеріалу з покращеними електронними властивостями. Крім того, така функціоналізація дозволяє вивчати взаємодію меланіну з різними π -спряженими матеріалами. Для цього було використано ціаніновий барвник астрафлосин (рисунок 2.1 (b)) для нековалентної функціоналізації меланіну. Молекули астрафлосину у основному стані у розчинах, як і багато поліметинових барвників, є транс-ізомерами [238]. Основним елементом хромофору барвника астрафлосину є розширена заряджена π -електронна густина, що чергується вздовж поліметинового ланцюга і по черзі перерозподіляється під час оптичного збудження [239]. Порядок π -зв'язків вирівнюється як в основному так і у збудженому стані. PL водного розчину астрафлосину має дуже низький квантовий вихід та короткі часи життя через транс-цис конформаційні зміни в молекулі барвника, слідує ефективним не випромінювальним міжмолекулярним процесам. Очевидно що конформаційні зміни в молекулі астрафлосину також створюють стеричні пастки для його агрегування. Ми не спостерігали агрегацію молекул астрафлосину у водному розчині при концентрації до 10^{-3} wt% [228]. Спектри PL водного розчину астрафлосину в невеликих концентраціях (10^{-5} – 10^{-6} wt%) мають смуги 564 і 590 нм (рисунок 3.13 (a)). При збільшенні концентрації астрафлосину інтенсивність смуги PL при 564 нм дещо зменшується, а смуга 590 нм збільшується і стає ширшою. Час життя PL водного розчину астрафлосину практично не залежить від довжини хвилі випромінювання ($\lambda(\text{PL}) = 560 - 610$ нм) та концентрації ($C = 10^{-5} - 10^{-3}$ wt%). При кімнатній температурі час життя коливається в межах 40-50 пс (рисунок 3.13 (b), крива 1). Заморожування молекул астрафлосину або їх поглинання на поверхні збільшує стійкість барвника та створює стеричні пастки для конформаційних змін у них. В цьому випадку вимірний час життя PL близький до випромінювального часу життя молекули. Випромінювальний час життя в заморожених розчинах астрафлосину при 77K характеризується трьома

компонентами з $\tau_1 = 150\text{-}300$ пс, $\tau_2 = 1,5\text{-}2,6$ нс та $\tau_3 = 3,5\text{-}10$ нс [229].

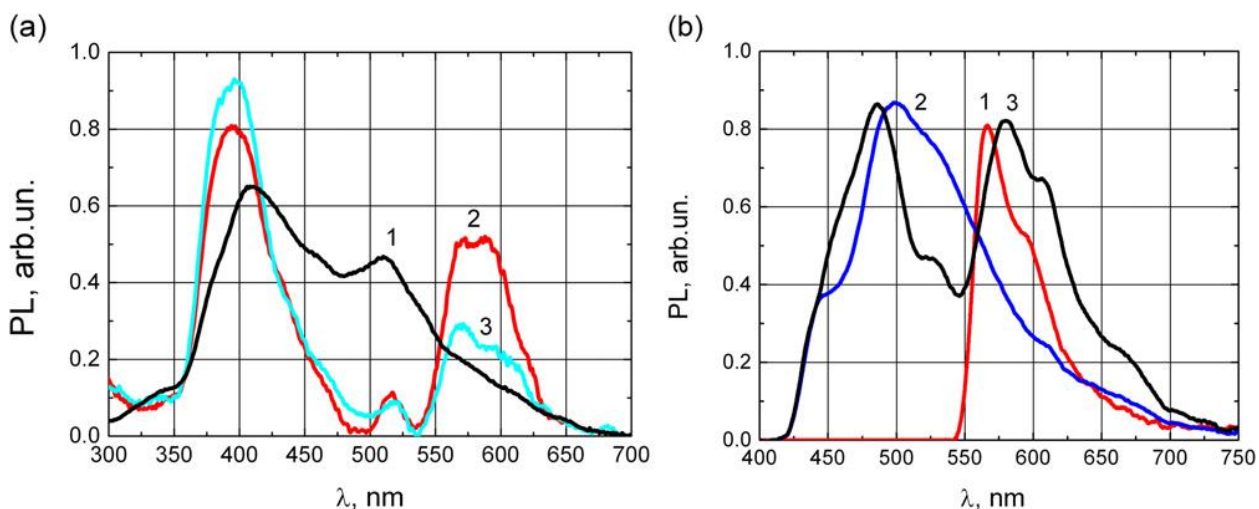


Рис. 3.13 (а) Стаціонарні спектри PL водного розчину природного меланіну (1) та суміші природного меланіну з астрафлосином (2-3) у воді; $\lambda_{\text{ex}} = 255$ нм; виміряні за допомогою LifeSpec II.

(б) Стаціонарні спектри PL розчинів астрафлосину (1), природного меланіну (2) та суміші природного меланіну з астрафлосином (3) у воді; $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм; виміряні за допомогою USB2000+UV-VIS-ES.

На рисунку 3.13 (а) показані стаціонарні спектри PL водних розчинів природного меланіну (1) та суміші меланіну з астрафлосином (2-3) при UV збудженні при $\lambda_{\text{ex}} = 255$ нм. У спектрах PL чистого меланіну спостерігаються смуги при 410 та 511 нм, проте додавання астрафлосину до природного меланіну призводить до значних змін у спектрі PL. В короткохвильовій частині спектра з'являється інтенсивна смуга при 394 нм, а в довгохвильовій спектральній області ми бачимо випромінювання астрафлосину. Свічення астрафлосину складається як із молекулярної PL зі смугою при 569 нм, так і з PL малих агрегатів з широкою смугою в діапазоні 590-610 нм [228]. Нова смуга при 394 нм, що виникла в сумішах барвника і меланіну, може бути пов'язана з утворенням Д-А комплексів між молекулами астрафлосину та наноагрегатів меланіну. Таким чином, у водному розчині меланіну з астрафлосином є свідчення присутності кулонівської взаємодії між катіонами

астрафлоксину та аніонами меланіну. Взаємодія призводить до утворення міжмолекулярних СТ комплексів астрафлоксину-меланіну.

Аналізуючи взаємодію астрафлоксину з меланіном було записано спектри PL при різних λ_{ex} . На рисунку 3.13 (b) показані стаціонарні спектри PL розчинів астрафлоксину (1), природного меланіну (2) та сумішей меланіну з астрафлоксином (3) при $\lambda_{ex} = 405$ нм. У спектрах PL вихідного розчину меланіну (рисунк 3.13 (b), крива 2), можна виділити смугу при 500 нм і короткохвильове плече при 450 нм. Вихідний розчин астрафлоксину характеризується молекулярним спектром PL з максимумом при 566 і плечем при 590 нм. Важливо, що спектр PL суміші меланіну з астрафлоксином не є суперпозицією спектрів двох компонентів. По-перше, відбувається затухання PL меланіну у спектральному діапазоні при $\lambda(PL) > 500$ нм; по-друге, свічення пов'язане з астрафлоксином при $\lambda(PL) > 550$ нм також зазнає змін, де з'являються смуги при 580, 608 та 660 нм. Нові довгохвильові смуги можуть бути пов'язані з агрегацією астрафлоксину в присутності меланіну.

Вимірювання кінетики затухання PL водних розчинів астрафлоксину (рисунк 3.14 (b), крива 2), меланіну (рисунк 3.14 (b), криві 3 та 4) та суміші меланіну з астрафлоксином (рисунк 3.14 (a), криві 2-5) показало, що найбільші зміни часів життя відбуваються в діапазоні випромінювання астрафлоксину. Як і у випадку сумішей меланіну з SDBS, кінетичні криві PL сумішей меланіну з астрафлоксином у широкому спектральному діапазоні випромінювання добре описуються двоєкспоненційною функцією з часами життя PL у пікосекундному та наносекундному часовому діапазонах. Часи життя(τ) PL для астрафлоксину, природного меланіну та меланіну з астрафлоксином для різних довжин хвиль $\lambda(PL)$ наведено в таблиці 3.8. Час життя PL 40-50 пс чистого астрафлоксину збільшується після змішування з меланіном до $\tau_2 = 2330$ пс (таблиця 3.8, $\lambda(PL) = 580$ нм). Така зміна кінетики затухання астрафлоксину однозначно свідчить про те, що молекули астрафлоксину адсорбуються на поверхні нанокластерів меланіну. Наявність

швидкої компоненти з $\tau_1 = 90\text{-}120$ пс у кінетиці затухання астрафлоксину при $\lambda(\text{PL}) = 580$ та 610 нм вказує на те, що утворюються J-подібні агрегати на поверхні нанокластерів меланіну.

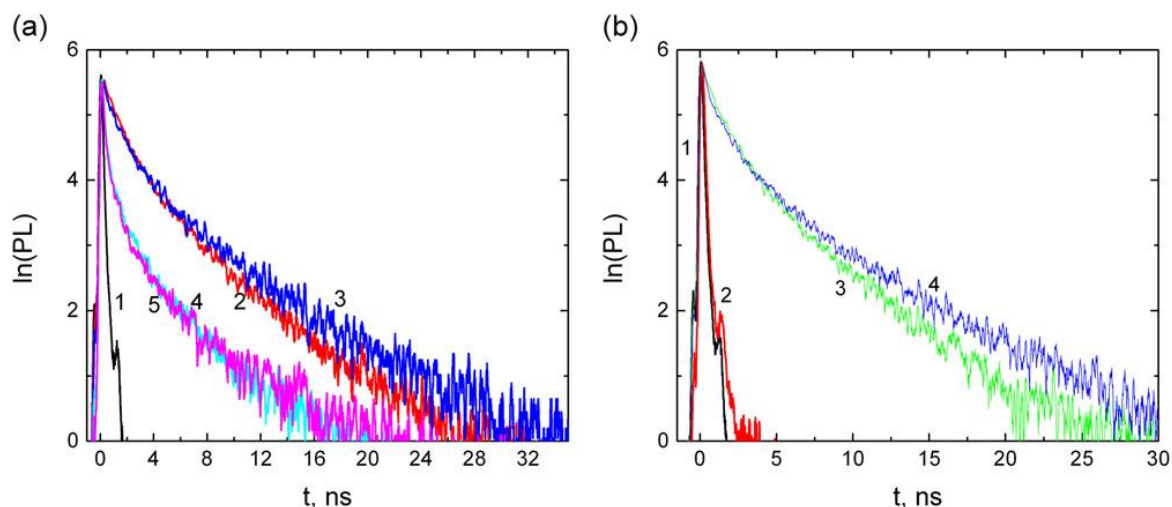


Рис. 3.14 (а) Криві затухання PL водного розчину природного меланіну з астрафлоксином при $\lambda(\text{PL}) = 440$ (2), 520 (3), 580 (4), 610 (5); IRF (1).

(б) Криві затухання PL для обох водних розчинів - астрафлоксину при $\lambda(\text{PL}) = 570$ нм (2) та природного меланіну при $\lambda(\text{PL}) = 440$ нм (3), 520 нм (4); IRF (1). $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм.

Таблиця 3.8 Залежність часів життя (τ) PL астрафлоксину (А), природного меланіну (М) та суміші меланіну з астрафлоксином (М+А) при різних λ (PL).

$\lambda(\text{PL})$, нм	λ_{e} , нм	τ_1 , ps	%	τ_2 , ps	%	χ^2	
570	405	40	100	-	-	1.120	А
440	405	580	24	4650	76	1.282	М
510	405	640	25	4760	75	1.245	М
440	405	920	30	4270	70	1.197	М+А
520	405	630	21	4220	79	1.111	М+А
580	405	120	40	2330	60	1.164	М+А
610	405	90	41	2280	59	1.194	М+А

Збільшення концентрації астрафлоксину в сумішах з меланіном призводить до значної агрегації астрафлоксину на поверхні нанокластерів меланіну, що призводить до утворення видимих неозброєним оком мікрочастинок та осаду.

На рисунку 3.15 показані TRES спектри при $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм сумішей меланіну з астрафлосином з різним часом затримки, t_d . Спектри були нормалізовані на смузі PL меланіну, що має найбільший час життя з максимумом при $\lambda(\text{PL}) = 470$ нм і плечем при 525 нм. З представлених спектрів видно, що форма вкладу PL меланіну, що взаємодіє з астрафлосином, практично не змінюється в діапазоні $t_d = 0 - 3000\text{ps}$. Миттєві спектральні компоненти астрафлосину з піком при $\lambda(\text{PL}) = 590 - 595$ нм відповідають агрегованим формам астрафлосину на поверхні нанокластерів меланіну. Важливо, що миттєві спектри PL в області свічення астрафлосину сильно залежать від t_d . При $t_d = 0 - 500$ пс випромінювання PL астрафлосину переважає у спектрах PL (рисунок 3.15 (а), криві 1-4). При $t_d > 800$ пс у миттєвих спектрах PL переважає випромінювання нанокластерів меланіну. На рисунку 3.15, де поєднуються спектри PL та диференціальні спектральні залежності, можна виділити випромінювання плечей при 570 нм, що відповідає молекулярному свіченню астрафлосину, і смуги з максимумами на 590 - 595 нм з подальшими довжинами хвиль у діапазоні 600 - 700 нм, що відповідає PL агрегованої форми астрафлосину.

Як зазначалося вище, з одного боку, астрафлосин взаємодіє з макромолекулами меланіну, утворюючи Д-А комплекси, а з іншого боку, молекули барвника адсорбуються на поверхні меланіну, утворюючи різні типи наноагрегатів. Таке поглинання астрафлосину на поверхні макромолекул меланіну може бути використане, наприклад, у флуоресцентній мікроскопії для підсвічування конкретних областей в досліджуваному зразку.

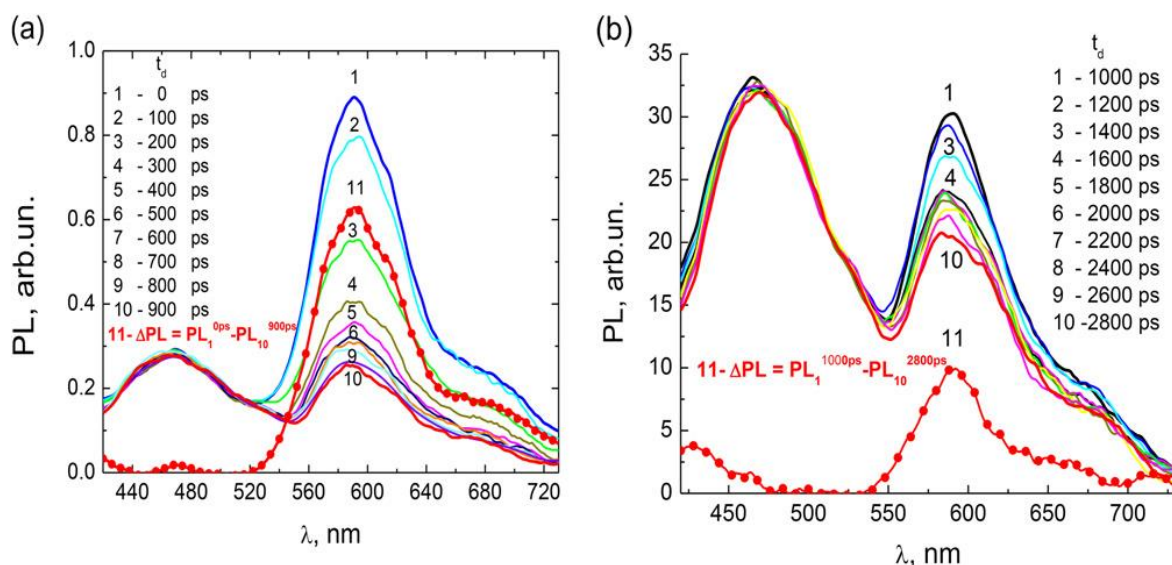


Рис. 3.15 TRES спектри водних сумішей природного меланіну з астрафлоксином із часом затримки, t_d , в діапазоні (a) від 0 до 900 пс з кроком 100 пс і (b) від 1000 до 2800 пс з кроком 200 пс.

Висновки до розділу 3

Було проведено вимірювання та здійснено аналіз спектрів поглинання, стаціонарної та розділеної в часі PL, кінетики затухання та часів життя синтетичного і природного меланіну при різних температурах. Спектри оптичного поглинання розчинів меланіну в широкому спектральному діапазоні описуються безструктурною кривою у вигляді експоненти, яка плавно зменшується від UV до IR частини спектру. Визначено оптичну ширину забороненої зони на рівні 1.5 eV для природного і 1.35 eV для синтетичного меланіну відповідно. Для нанокластерів меланіну спостерігається сильна залежність довжини хвилі випромінювання від довжини хвилі збудження. Чим довша довжина хвилі збуджуючого світла, тим більшою є довжина хвилі максимуму смуги PL (рисунки 3.3 – 3D карти PLE). Це пов'язано з різним ступенем внутрішньодискового молекулярного спряження.

Встановлено, що в спектрах PL синтетичного і природного меланінів є деякі загальні риси – в спектральному розподілі випромінювання і в динаміці

затухання PL після лазерного збудження (смуги з максимумами при 450, 600 і 680 нм). Кінетичні криві затухання PL добре описуються двоекспоненціальною функцією з часами життя PL у пікосекундному та наносекундному діапазонах.. Це свідчить про те, що вони схожі за молекулярною структурою та складом і пов'язано з розташуванням центрів випромінювання цих смуг всередині окремих нанокластерів меланіну. Відмінності в спектрах PL різних типів меланінів зумовлені, зокрема, їх різною розчинністю.

Вивчення температурної залежності PL показує, що в розчинах меланіну можливі як переддимерні, так і димерні структури, характерні для стекової упаковки хромофорів. Переддимерні та димерні структури можуть створювати мономерне, ексимерне (ексиплексне) та димерне випромінювання у спектрах PL. Мономерне свічення має більш швидкі часи життя зі зміщенням піків в короткохвильову область порівняно з ексимерним, яке характеризується довгими часами життя.

Зі зниженням температури внаслідок структурних труднощів зближення молекул що утворюють ексимер, зникає ексимерна PL, пов'язана з переддимерними станами (смуги PL при 600 і 680 нм), а з димерних - залишається і має дуже короткий час життя. Це пояснюється наявністю потенціального бар'єру та сильною локалізацією збудженого стану на двох молекулярних дисках. У спектрі PL переддимерних станів спостерігається переважно мономерне свічення окремих хромофорів. Структура смуг при 450 і 490 нм пов'язана з різними значеннями N для π -кон'югованих ланок переддимерних станів.

Також спостерігаються істотні зміни в спектральних та кінетичних властивостях PL чистого меланіну та сумішей меланіну з аніонними (SDBS) та катіонними молекулами (астрафлосин). Показано, що взаємодія призводить до утворення міжмолекулярних СТ комплексів (з перенесенням заряду) між компонентами композитів та молекулярні наноагрегати змішаного

типу. Астрафлосин взаємодіючи з макромолекулами меланіну, з одного боку, утворює D-A комплекси, а з іншого боку, молекули барвника адсорбуються на поверхні меланіну, утворюючи J-подібні агрегати.

РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ МАКРОСКОПІЧНОЇ СТРУКТУРИ І ПРИРОДА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКЛАСТЕРІВ МЕЛАНІНУ

4.1 Особливості кристалічної структури біополімеру меланіну. СТ кристали.

Взаємодія меланіну з астрафлоксином допомагає з'ясувати природу електронних переходів у наноструктурах меланіну, що характерні для властивостей органічних кристалів з перенесенням заряду (СТ кристалів). Збуджені стани в органічних СТ кристалах добре описуються хвильовими функціями, делокалізованими всередині двох молекулярних дисків в осьовому напрямку стеку [240, 241]. Така делокалізація збудження відбувається через велике значення інтегралу перекриття між π -орбіталями сусідніх дисків та малу відстань між дисками. Делокалізація збудження відрізняє СТ кристали від інших молекулярних кристалів, у яких пари електрон-дірка локалізовані на одній молекулі. Крім того, це явище ставить СТ кристали у проміжний клас між звичайними молекулярними кристалами та напівпровідниковими кристалами. У СТ кристалах схема енергетичних рівнів має СТ-переходи, зміщені у бік менших енергій і, таким чином, розташовані нижче, ніж стани молекулярних EF (рисунок. 4.1) [240].

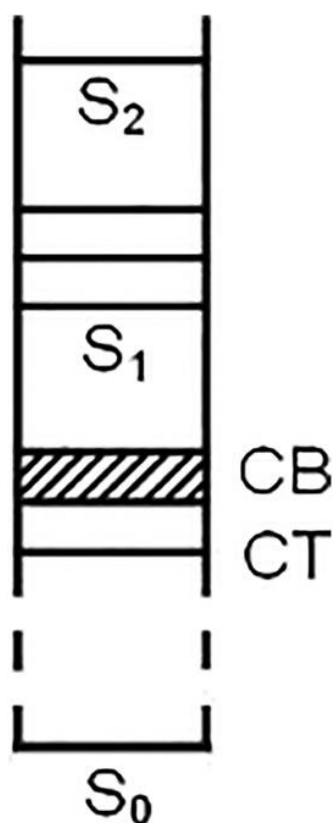


Рис. 4.1 Електронна діаграма меланіну. СТ позначає рівень перенесення заряду, а СВ - зону провідності.

Для нанокластерів меланіну можна виділити ще одну відмінність від типових молекулярних кристалів. Усередині макромолекулярного диску важливу роль відіграє поглинання світла спряженими ділянками кополімерів різної довжини. В цьому плані збуджені стани в молекулярних дисках подібні до збуджень у спряжених полімерах. На початковому етапі збудження в спряжених полімерах утворюються ЕФ, які потім можуть перетворюватися в СТ-стани. Як і у спряжених полімерах, елементарною областю локалізації ЕФ є π -спряжена ділянка макромолекули [242]. Якщо ЕФ в спряжених полімерах перетворюється в СТ стан між двома сусідніми спряженими полімерами, то макромолекулярний стан Френкеля в меланінових нанокластерах перетворюються в СТ стан між двома макромолекулярними дисками. Можна припустити, що як і в СТ кристалах, в нанокластерах меланіну можуть виникати як вільні, так і локалізовані СТЕ. Такі стани можуть проявлятися як в фотопровідності так і в спектрах PL. Враховуючи невелику силу осцилятора

переходу для СТ переходів, СТ стани будуть характеризуватись довгими часами життям у спектрах PL. Крім того, враховуючи періодичну структуру нанокластерів з відстанню між молекулярними дисками 0,35 нм, СТ-стани з радіусом 0,35 нм мають внести значний внесок у PL.

Одним з підтверджень представленої моделі збудження нанокластерів меланіну є те, що кінетичні криві PL меланіну, меланіну з SDBS та з астрафлоксином в широкому спектральному діапазоні випромінювання добре описуються двоекспоненціальною функцією з часами життя PL в пікосекундному та наносекундному часовому діапазонах. При оптичному збудженні нанокластерів меланіну молекулярні EF з'являються на початковій стадії збудження в молекулярних дисках. Деякі з цих екситонів переходять у випромінювальний стан. Інша частина молекулярних екситонів без випромінювання трансформується у вільні STE. Вільні STE, взаємодіючи зі структурними дефектами, перетворюються в локалізовані STE. Пікосекундний діапазон часів життя PL характерний для випромінювального часу життя вільних екситонів, тоді як наносекундний діапазон часів життя характерний для локалізованих STE. Як видно з 3D карти PLE (рисунок 3.3), можна чітко виділити спектральну область 360-420 нм відносно станів, через які можуть утворюватися молекулярні екситони. Покриваючи нанокластери меланіну молекулами SDBS або астрафлосину, які є ефективними пастками поверхневих екситонів, можна відрізнити світіння STE з об'єму нанокластерів. Таким чином, широку смугу в діапазоні свічення 450-520 нм у спектрах PL сумішей меланін-астрафлосин (рисунок 3.15) можна пояснити випромінюванням STE з об'єму нанокластерів меланіну.

В спектрах PL водного розчину меланіну з астрафлоксином при $\lambda_{ex} = 405$ нм в короткохвильовій спектральній області, пов'язаній з випромінюванням астрафлосину, спостерігаються зміни які можуть бути пов'язані з утворенням міжмолекулярних СТ комплексів меланіну та астрафлосину. У цій спектральній області (500-520 нм) PL меланіну затухає і з'являється нова

інтенсивна смуга при 490 нм. Такі зміни в спектрах PL водорозчинного меланіну спостерігалися експериментально при низькотемпературних (77K) спектральних дослідженнях [1, 3-5]. Ці зміни пояснювались наявністю переддимерних станів у меланінових нанокластерах, які діють як пастки вільних екситонів і слідує за релаксацією ексимерного випромінювання ($\lambda(PL) > 500$ нм). Очевидно, що у змішаних водних розчинах меланіну з астрафлоксином молекули астрафлоксину ефективно взаємодіють з переддимерними станами на поверхні нанокластерів меланіну і утворюють міжмолекулярні СТ комплекси. Це призводить до затухання ексимерного випромінювання та збільшення інтенсивності свічення вільних екситонів.

4.2 Природа спектрів фотолюмінесценції H-агрегатів меланіну

На рисунку 4.2 показаний приклад ексимерної PL H-агрегату (смуга 525 нм [28]) меланіну (а) у воді при високих концентраціях та (б) залежності PL від кімнатної та низької температури в ацетонітрилі при низькій концентрації.

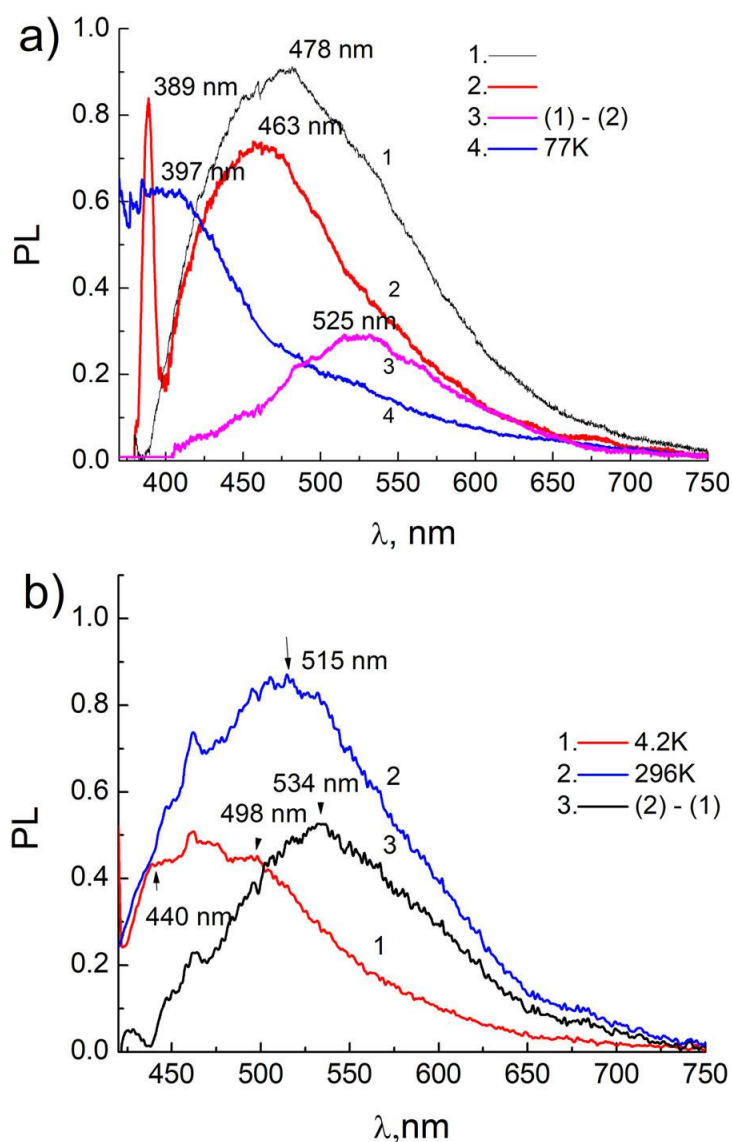


Рис. 4.2 (а) Приклад ексімерної PL Н-агрегату водорозчинного природного меланіну при високих концентраціях - смуга 525 нм, (1) $C = 2 \cdot 10^{-2}$ wt%, (2) $C = 10^{-5}$ wt%, крива (3) є диференціальною PL отриманою як різниця кривих 1 і 2, (4) PL при $T = 77$ K. Вимірювання PL проводили при збудженні азотним лазером ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ нм) при відбитті в кюветах різної товщини при різних концентраціях: 10^{-5} wt% – 1 см, $2 \cdot 10^{-2}$ wt% – 10 мкм.

(б) Приклад залежності PL водорозчинного природного меланіну від низької концентрації ($C = 10^{-6}$ wt%) при (1) $T = 4,2$ K та (2) 296 K; крива (3) є диференціальною PL отриманою як різниця кривих 1 і 2; $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм.

Попередні спектральні дослідження меланіну в межах нашої групи [6] та даних PL при лазерному збудженні в UV області ($\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм; рисунок 4.2 (а)) показують, що спостерігається свічення молекулярного мономеру (397

нм). При збудженні довжиною хвилі, коли мономер неможливо збудити, ЕФ локалізуються на полімері ($\lambda(PL) = 440$ нм). Смуга 534 нм може бути випромінюванням автолокалізованих СТЕ в присутності бар'єру, смуга 498 нм відповідає за безбар'єрні автолокалізовані СТЕ.

4.3 Природа кривих затухання фотолюмінесценції автолокалізованих екситонів

Аналіз кінетичних кривих затухання PL також показав, що випромінювання меланіну з'являється з деякою затримкою часу щодо лазерного імпульсу, ΔT . Значення ΔT , виміряне на половині максимуму лазерного імпульсу щодо його переднього краю для природного та синтетичного меланіну при різних розчинниках та температурах. Рисунок 4.3 показує кінетику PL у початковий момент після збудження лазерним імпульсом для розчинів синтетичного меланіну при 4.2К (а) та 296 К (б). Вирішальним чинником у поведінці екситонів у нанорозмірних структурах є їх локалізація під впливом різних зовнішніх факторів. Як видно з кінетичних кривих для всіх довжин хвиль свічення синтетичного меланіну у водному та ацетонітриловому розчинах при 296 і 4,2 К існує затримка появи флуоресценції, що змінюється в діапазоні 50–180 пс (рисунок 4.3). Це може вказувати на те, що екситонні стани в одновимірних полімерних меланінових структурах безбар'єрно автолокалізуються і не спостерігається випромінювання вільних екситонів.

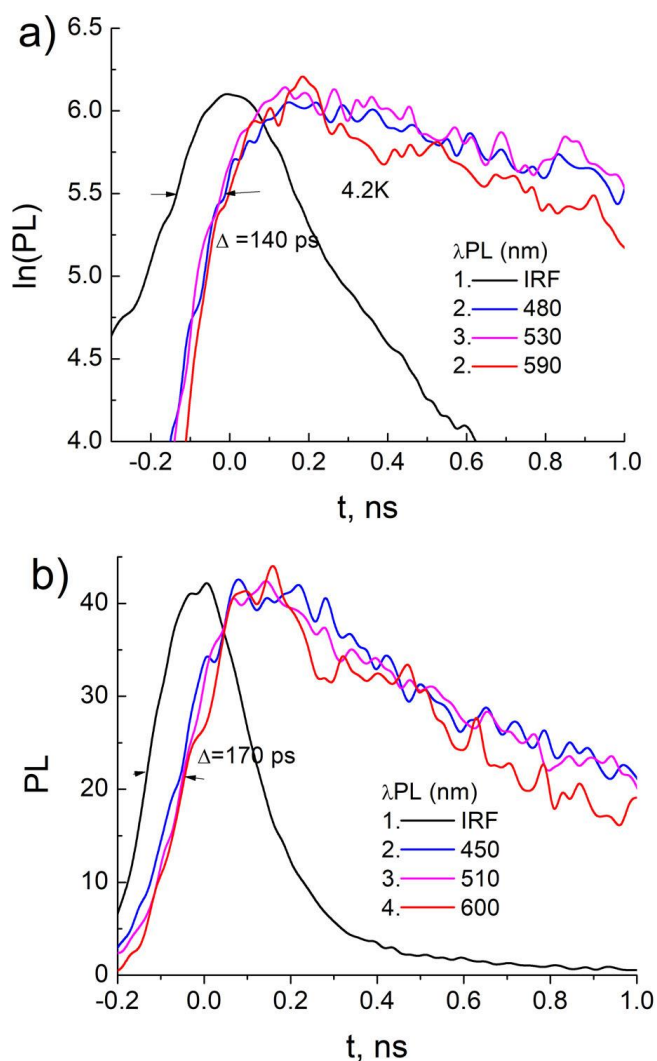


Рис. 4.3 Кінетика затухання PL ($\lambda_{ex} = 405$ нм) розчину синтетичного меланіну (а) в ацетонітрилі при 4,2 К, $\lambda_{em} = 480$ нм (2), 530 нм (3), 590 нм (4) та (б) у воді при 296 К, $\lambda_{em} = 450$ нм (2), 510 нм (3) і 600 нм (4); IRF (крива 1); $C = 5 \cdot 10^{-5}$ wt%.

Після оптичного збудження меланінів автолокалізовані екситони беруть участь у випромінюванні. Очевидно, це також відноситься до СТЕ. Враховуючи той факт, що безпосереднє збудження СТЕ малоімовірно через малу силу осцилятора переходу, їх збудження відбувається переважно за допомогою квантово-механічних процесів змішування. СТЕ запозичують деяку силу осцилятора переходу від сильних екситонних переходів Френкеля і таким чином беруть участь у поглинанні.

4.4 Нанокластерна модель і природа енергетичних рівнів меланіну

На основі представлених експериментальних результатів на основі поглинання та пікосекундної розділеної в часі PL спектроскопії розчинів меланіну при різних температурах (296 і 4,2 К) можна запропонувати модель енергетичної структури основного та збудженого станів, відповідальних за оптичні властивості меланіну.

Нанокластерна модель меланіну на основі структурних досліджень представлена в роботах [56, 115]. У процесі синтезу меланіну, молекули 5,6-індолхінону хімічно зв'язуються між собою і утворюють плоскі двовимірні нанокластери у вигляді молекулярних дисків. Діаметр дисків становить близько 2 нм і більше. У площині молекулярних дисків можна виділити одновимірні полімерні хромофори, які відрізняються довжиною та ступенем π -електронного спряження. Крім того, через π -електронну стекову взаємодію між дисками утворюються базові укладені Н-наноагрегати з періодом укладання приблизно 0,30-0,34 нм і висотою 2 нм і більше [56, 115].

Полімерна і стекова структура базових наноагрегатів меланіну визначають його електронні властивості. Згодом зв'язані макромолекулярні наноструктури можуть утворюватися з погано розчинних основних Н-наноагрегатів за рахунок вертикального π -електронного стеку або бічної взаємодії між дисками. Вони позначаються як Н- та J-подібні наноагрегати для вертикальних та бічних взаємодій відповідно. Висота та довжина таких наноагрегатів становить до 20 нм і більше. Їх взаємодія змінюється залежно від відстані між молекулярними дисками в стеку. В результаті можна спостерігати мономерне та ексімерне випромінювання у спектрах PL, а також свічення від розширених Н-агрегатів через їх кристалічну упаковку.

Під мономерним випромінюванням мається на увазі свічення одного з полімерних флуорофорів, які утворюють молекулярний диск меланіну. Ексімерна взаємодія відноситься до взаємодії між двома сусідніми молекулярними дисками. У цьому випадку збудження може бути локалізоване

на полімерних ланках двох сусідніх молекулярних дисків. Як правило, мономерне свічення має менший час життя порівняно з ексимерним випромінюванням і зміщується у короткохвильовий бік відносно ексимерного випромінювання.

У базових наноагрегатах чотири або навіть більше молекулярних дисків утворюють стеки, які являють собою одновимірні кристалічні нанокластери з міждисковою дистанцією $R = 0,30\text{--}0,34$ нм [56]. За своїми електронними властивостями такі нанокластери близькі до одновимірних кристалічних структур, в яких під час оптичного збудження молекулярні екситони можуть утворюватися всередині диска, а СТЕ між дисками. Найнижчими збудженими станами таких молекулярних нанокластерів є СТЕ [240, 241], делокалізовані всередині двох або більше молекулярних дисків. Великий ступінь делокалізації збудження в кристалах з перенесенням заряду (СТ кристали) ставить їх у проміжний клас між звичайними молекулярними та неорганічними напівпровідниковими кристалами. У СТ кристалах схема рівня енергії змінюється таким чином, що СТ стани зміщуються від менших енергій і розташовуються нижче станів молекулярних екситонів.

У строго одновимірному кристалі взаємодія з полем випромінювання відрізняється від відповідної взаємодії у тривимірному кристалі. Для одновимірного кристала з довжиною L та періодом кристалічної ґратки R можна розрахувати часи життя τ_{ex} молекулярного екситона [243-245]. Для розширених одновимірних агрегатів за умови, що R/L і $\lambda/L < 1$, де λ - довжина хвилі випромінювання,

$$\tau_{\text{ex}} = \frac{2 \cdot E(0) \cdot R \cdot \tau_0}{3\pi c \cdot \hbar} = \frac{4 \cdot \tau_0 \cdot R}{3\lambda}, \quad (4.1)$$

$$\tau_0 = \frac{3\hbar^4 \cdot c^3}{4E^3(0) \cdot d^2} \quad (4.2)$$

де τ_0 - час життя збудження з енергією $E(0)$ в ізольованій молекулі, а d - дипольний момент переходу в ізольованій молекулі. Тому час

випромінювання екситонних станів у строго одновимірних ідеальних розширених молекулярних кристалах на кілька порядків ($\tau_{\text{ex}} \sim R/\lambda \approx 10^{-3}$) коротший, ніж в ізольованій молекулі. Величина $1/\tau_{\text{ex}}$ визначає ймовірність збудження екситонів фотонами. Згідно з [243], ймовірність збудження фотонів в одновимірному молекулярному ланцюзі на кілька порядків вище ймовірності збудження $1/\tau_0$ вільної молекули. В двовимірних молекулярних кристалах за тих самих умов зазначений вище коефіцієнт скорочення часу життя випромінювання записується як $(R/\lambda)^2 \approx 10^{-6}$. За цих умов час життя екситона становить близько 10^{-14} – 10^{-15} с, що може призвести до повного затухання PL. Таким чином, якби меланін був добре впорядкованим полімером з великою молекулярною вагою та довжиною $L/\lambda > 1$, тоді при оптичному збудженні тривалість життя PL була б в пс і субпікосекундному часовому діапазоні, що суперечить експерименту.

Для одновимірних молекулярних кристалів з обмеженою довжиною, коли $2L \ll \lambda$, сила осцилятора переходу в найнижчий екситонний стан, F , буде визначатися як $F \approx 0,85 \cdot f_0 \cdot (2L/R)$, де f_0 - сила осцилятора мономерного переходу. Оскільки час життя екситона обернено пропорційний силі осцилятора переходу, для нанокластерів меланіну він пропорційний $\tau_0 \cdot R/2L$ і порівняний з експериментальним часом.

Для нанокластерів меланіну спостерігається сильна залежність довжини хвилі випромінювання від довжини хвилі збудження. Зі збільшенням довжини хвилі збуджуючого світла зі значним Стоксовим зсувом максимум PL також зміщується. Виходячи з цього, можна припустити, що взаємодія між кон'югованими флуорофорами в межах одного молекулярного диска для EF є слабкою. Зі збільшенням довжини хвилі збуджуючого світла збуджуються полімери більшої довжини, і ця взаємодія є одновимірною. У напрямку, перпендикулярному до дисків, збуджуються СТЕ. Самі СТЕ мають невелику силу осцилятора переходу, але їх енергетична близькість до EF призводить до запозичення сили осцилятора від EF та посилення СТЕ переходів.

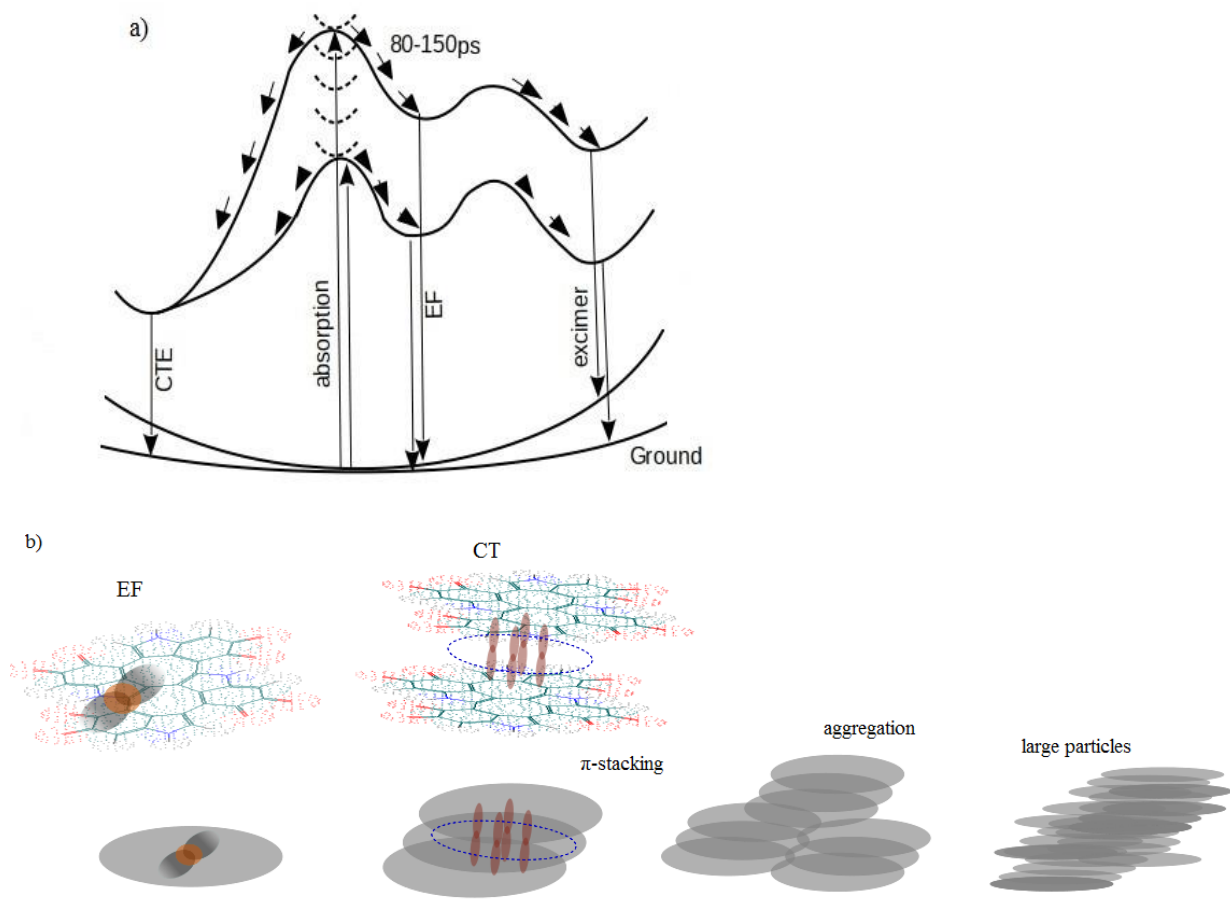


Рис. 4.4 (а) Енергетична діаграма, що вказує на процеси збудження та релаксації EF та CTE у нанокластерах меланіну. (b) Схеми агрегаційних структур меланіну з утворенням EF та CTE [131, 132].

Процеси поглинання та релаксації збуджених EF та CTE показані на енергетичній діаграмі (рисунок 4.4 (а)). Тут показано, що як EF, так і CTE можуть безбар'єрно автолокалізуватися. З іншого боку, взаємодія між кополімерами двох сусідніх молекулярних дисків у базовому наноагрегаті може призвести до порушення одновимірності, що призводить до утворення бар'єрів для автолокалізації. У разі, коли відбувається безбар'єрна автолокалізація екситонів, PL слабо залежить від температури. В іншому випадку, коли з'являється бар'єр для локалізації екситонів, буде спостерігатися PL вільних та автолокалізованих екситонів та істотна температурна залежність PL.

Висновки до розділу 4

Встановлено, що меланін належить до класу СТ кристалів з високим ступенем делокалізації збудження, що відрізняє їх від інших молекулярних кристалів, у яких пари електрон-дірка локалізовані на одній молекулі. Це явище ставить СТ кристали у проміжний клас між звичайними молекулярними та неорганічними напівпровідниковими кристалами. У СТ кристалах схема енергетичних рівнів має СТ-переходи, зміщені у бік менших енергій і, таким чином, розташовані нижче, ніж стани молекулярних ЕФ, а також мають довші часи життя зі значним внеском у PL. На початковому етапі, при оптичному збудженні утворюються вільні СТЕ (з часами життя в пікосекундному діапазоні), які взаємодіючи зі структурними дефектами, перетворюються в локалізовані СТЕ (наносекундний діапазон). Широка смуга в діапазоні 450-520 нм у спектрах PL є випромінюванням СТЕ з об'єму нанокластерів меланіну.

Показано, що СТЕ утворюються і спостерігаються як при кімнатній, так і при низьких температурах (смуги при 600 і 680 нм). Таке випромінювання виникає в базових агрегатах, коли сусідні молекулярні нанодиски близькі до відстані Ван-дер-Ваальса і утворюють димерні кластери.

Було показано, що при підвищенні концентрації водорозчинний природний меланін схильний до утворення Н-агрегатів з характерною ексимерною смугою при 525 нм.

Встановлено, що внаслідок виникнення часу затримки 50–180 пс в кінетичних кривих екситони безбар'єрно автолокалізуються, і не спостерігається випромінювання вільних екситонів.

На основі представлених експериментальних даних щодо спектрів поглинання та розділеної в часі PL розчинів наноструктурованого біополімеру меланіну при різних температурах (296 та 4.2 К) було встановлено модель енергетичної структури основного та збудженого станів, відповідальних за оптичні властивості меланіну.

Згідно якої, в нанокластерах меланіну реалізується колективна модель релаксації збудження через EF одновимірних полімерних хромофорів з різним ступенем спряження в межах молекулярного диска та СТЕ, делокалізованих всередині двох або більше молекулярних дисків у напрямку, перпендикулярному до дисків. Самі СТЕ мають невелику силу осцилятора переходу, але їх енергетична близькість до EF призводить до запозичення сили осцилятора від EF та посилення СТЕ переходів. Внаслідок порушення одновимірності у базових наноагрегатах меланіну з'являється бар'єр для локалізації екситонів, тому спостерігається PL вільних та автолокалізованих екситонів та істотна температурна залежність PL.

РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ СПЕКТРІВ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІЗ РОЗДІЛЕННЯМ У ЧАСІ ТА КІНЕТИКА ЗАТУХАННЯ КОМПОЗИТІВ МЕЛАНІНУ З АКЦЕПТОРОМ ЕЛЕКТРОНІВ TNF

5.1 Спектри поглинання композиту меланіну з TNF

TNF є добре дослідженим і високоефективним акцептором електронів [246, 247]. Значення електронної спорідненості A_g та потенціалу іонізації I_g добре відомі для TNF і становлять 0,95 та 7,4 еВ відповідно [5].

Меланін може бути використаний у молекулярній електроніці (наприклад, у сонячних батареях, пам'яті тощо). Таким чином, утворення донорно-акцепторних (D-A) пар меланіну з TNF є перспективним, як з точки зору дослідження донорно-акцепторних комплексів, так і розширення перспектив практичного використання меланіну. Тому метою проведених еспериментів, описаних в цьому розділі, є встановлення природи електронних властивостей різних меланінів, особливо природних, та розширення наявних знань про D-A комплекси між меланіном та TNF за допомогою методів розділеної в часі спектроскопії.

В цьому розділі розглядається можливість утворення D-A комплексів з перенесенням заряду між макромолекулами меланіну та ефективним акцептором електронів 2,4,7-тринітрофлуоренон (TNF) у основному та збудженому станах. Були вивчені спектри поглинання, кінетичні криві затухання, спектри стаціонарної фотолюмінесценції (PL), часороздільні спектри випромінювання (TRES), 3D-карти збудження-випромінювання PL (карти PLE) та 3D-карти TRES двокомпонентних систем водного розчину меланіну з TNF.

На рисунку 5.1 (крива 3) показаний спектр поглинання водного розчину меланіну з TNF. У спектрах поглинання розчинів досліджуваного меланіну з TNF спостерігаються дві смуги з піком при 480 і 570 нм, яких немає у спектрах поглинання чистого меланіну та TNF (криві 1,2, рисунок 5.1). Поява двох

нових смуг при 480 і 570 нм у спектрах поглинання меланіну з TNF можна пояснити утворенням D-A комплексів у основному стані між олігомерами меланіну та TNF [5, 248].

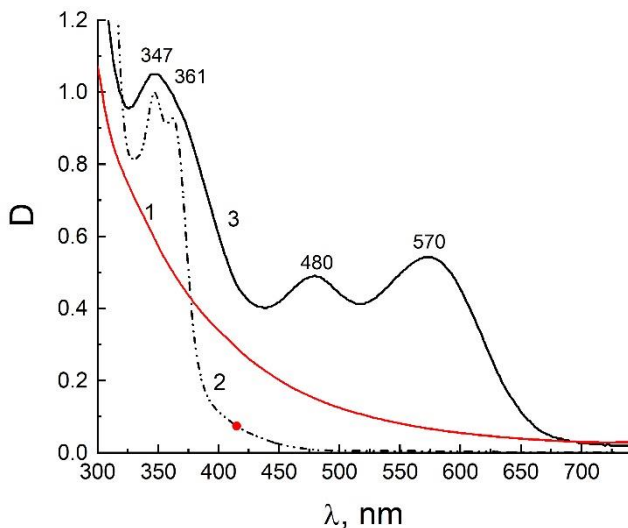


Рис. 5.1 Спектри поглинання водного розчину меланіну (1), TNF (2) та меланіну з TNF (3).

5.2 Спектри стаціонарної фотолюмінесценції композиту меланіну з TNF

На рисунку 5.2 (криві 1–4) показані стаціонарні спектри PL водного розчину меланіну з TNF (криві 1,2), чистого меланіну (криві 3,4) та TNF (крива 5) при збудженні лазерним випромінюванням довжиною хвилі $\lambda_{\text{ex}} = 255$ (криві 2,4) і 405 (1,3,5) нм.

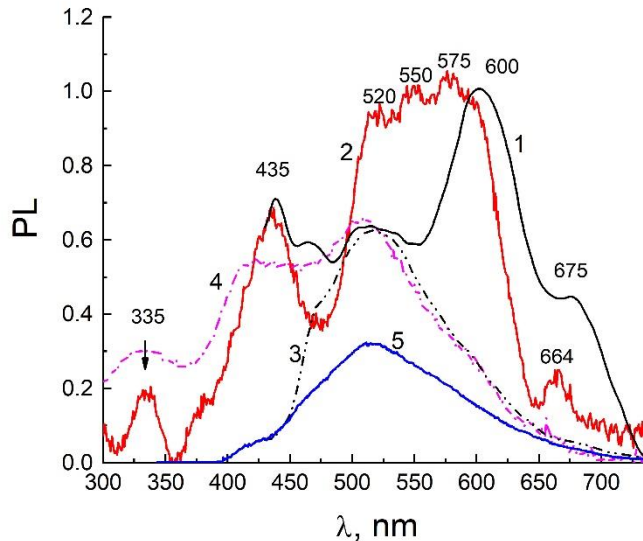


Рис. 5.2 Стаціонарні (1-5) спектри PL водних розчинів меланіну (3,4), меланіну з TNF (1,2) та TNF (5); $\lambda_{\text{ex}} = 255$ нм (2, 4) та 405 нм (1, 3, 5).

Для розчинів меланіну спектри PL, зображені на рисунку 5.2 (криві 3, 4), демонструють інтенсивні смуги 335, 417 та 510 нм. Значні зміни спостерігаються в розчинах меланіну з TNF у спектрах PL (криві 1, 2) - у короткохвильовій області спектра, $\lambda(\text{PL}) < 500$ нм, смуги звужуються, а у довгохвильовій частині спектра з'являються нові смуги при 600, 664 та 675 нм.

Усі зміни спектрів PL розчинів меланіну та меланіну з TNF залежно від довжини хвилі збуджуючого світла при 295 К можна також побачити на 3D карті PLE (рисунок 5.3). На цій карті інтенсивність PL подається в одиницях кольору. Діаграма кольорів інтенсивності показана праворуч на графіку. Вертикальна вісь карти PLE показує довжини хвиль збудження світла, а горизонтальна вісь показує довжини хвиль випромінювання. З карти видно, що для кожної довжини хвилі збуджуючого світла реєструється широка безструктурна смуга PL. У розчинах меланіну (рисунок 5.3 (а)), коли довжина хвилі світла збудження змінюється в діапазоні довжин хвиль 315–525 нм, максимум смуги PL зміщується від 430 до 570 нм. Максимальна інтенсивність

PL спостерігається в смузі 490 нм при збудженні світлом з довжиною хвилі 395 нм.

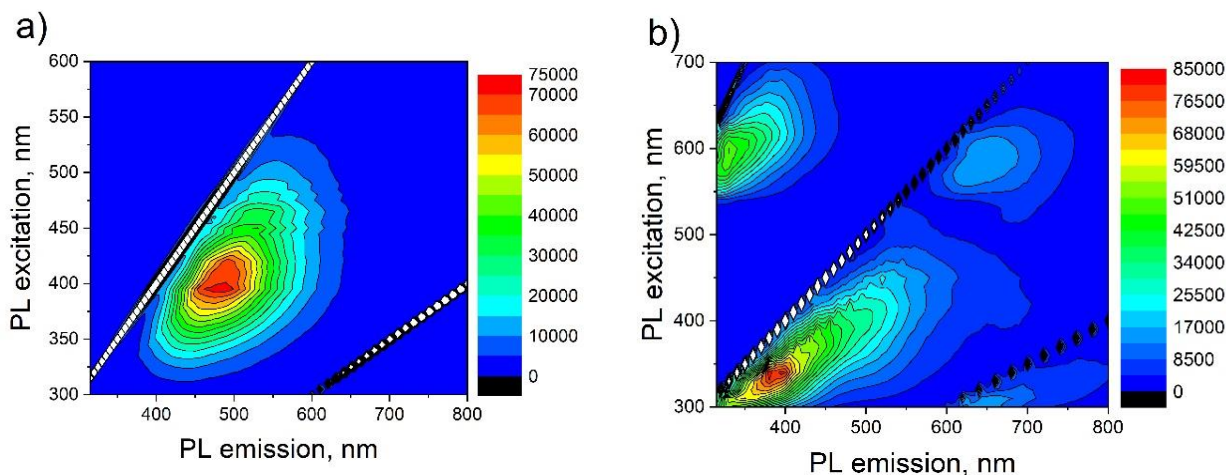


Рис. 5.3 PLE карти водних розчинів меланіну (a) та меланіну з TNF (b).

Інтенсивність PL у спектральній області свічення меланіну перерозподіляється для розчинів меланіну з TNF. Максимум смуги PL зміщується з 327 до 550 нм, коли довжина хвилі світла збудження змінюється від 300 до 450 нм. Максимальна інтенсивність PL спостерігається в області спектра 380-400 нм при збудженні $\lambda_{\text{ex}} = 330\text{-}340$ нм. Крім того, при $\lambda_{\text{ex}} = 300\text{-}320$ нм спостерігається випромінювання в спектральній області 640-695 нм. Випромінювання в області спектра 640-695 нм також спостерігається на довжинах хвиль збуджуючого світла в спектральних діапазонах 380-470 і 550-630 нм.

5.3 Спектри фотолюмінесценції із розділенням у часі та кінетика затухання композиту меланіну з TNF

На рисунку 5.4 показано кінетику PL водного розчину меланіну з TNF при збудженні PL імпульсним лазером з $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм. Залежність інтенсивності PL від часу затухання t реєструвалася у широкому спектральному діапазоні довжин хвиль випромінювання λ (PL). У таблиці 5.1 наведені часи життя $\tau(\text{PL})$, обчислені за виміряними (рисунок 5.4) кінетичними кривими в широкому

спектральному діапазоні PL (440-680 нм). Кінетичні криві PL добре описуються триекспоненціальною функцією:

$$I_{PL}(t)= A_1e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3} \quad (5.1)$$

з часами життя PL у піко- та наносекундному діапазонах.

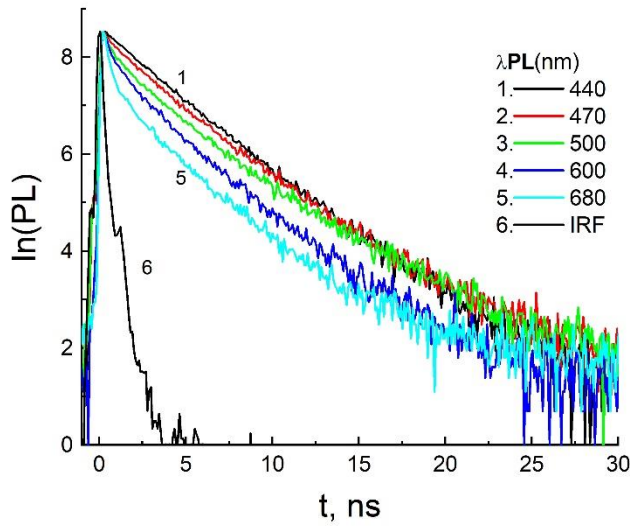


Рис. 5.4. Кінетика PL водного розчину меланіну з TNF для різних довжин хвиль випромінювання λ (PL): IRF (1), 440 (2), 470 (3), 500 (4), 600 (5), 680 (6) нм; $\lambda_{ex} = 405$ нм.

Таблиця 5.1 Часи життя PL водного розчину меланіну з TNF для різних довжин хвиль випромінювання λ (PL); $\lambda_{ex} = 405$ нм.

$\lambda(PL),$ нм	$\lambda_{ex},$ нм	$\tau_1,$ ps	%	$\tau_2,$ ps	%	$\tau_3,$ ps	%	χ^2
440	405	1530	2	2950	60	4440	38	1.056
470	405	220	1	2570	53	4810	46	1.081
500	405	420	5	2650	60	5810	35	1.116
600	405	370	7	2000	45	4100	48	1.081
680	405	360	71	1750	28	4250	1	1.215

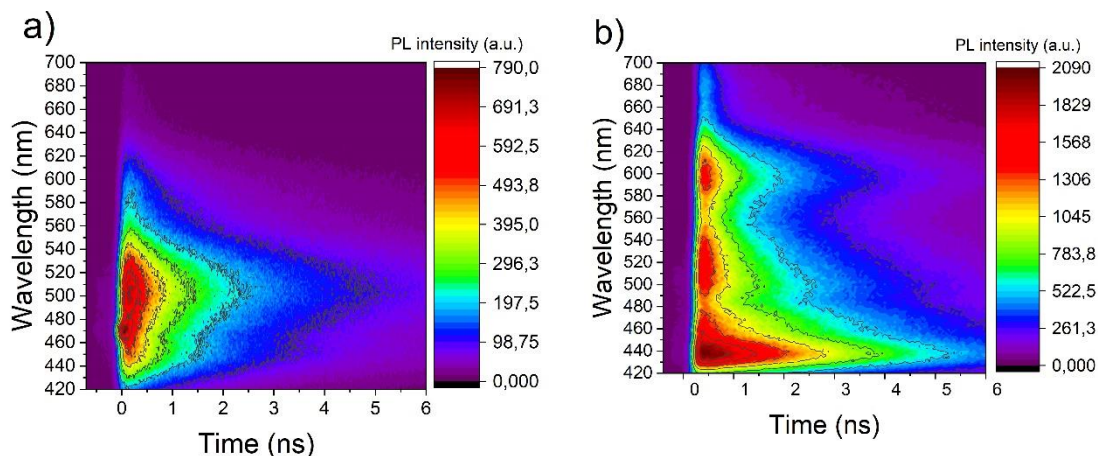


Рис. 5.5 3D карта TRES: інтенсивність PL водних розчинів меланіну (a) та меланіну з TNF (b) як функція двох змінних - довжини хвилі випромінювання (нм) та часу затримки t_d (нс); $\lambda_{ex} = 405$ нм.

На рисунку 5.5 показані 3D карти TRES інтенсивності PL водних розчинів меланіну (a) та меланіну з TNF (б) як функція двох змінних - довжини хвилі випромінювання (нм) та часу затримки t_d (нс). PL - це функція кольору у довільних одиницях. Довжини хвиль PL (спектральний діапазон 420-700 нм) та час затримки (часовий діапазон $t_d = -0,8-6$ нс) наносяться уздовж вертикальної та горизонтальної осей відповідно.

З карт TRES, представлених на рисунку 5.5, видно, що найбільші відмінності в TRES меланіну з TNF (b) порівняно з TRES меланіну (a) спостерігаються в спектральних областях $\lambda(PL) < 470$ нм та $\lambda(PL) > 540$ нм. Для меланіну з TNF значне збільшення інтенсивності PL спостерігається в області спектра $\lambda(PL) < 470$ нм, а нові смуги з'являються в спектральному діапазоні $\lambda(PL) > 540$ нм. Нижче ми розглянемо ці зміни на основі динаміки змін TRES залежно від часу затримки t_d .

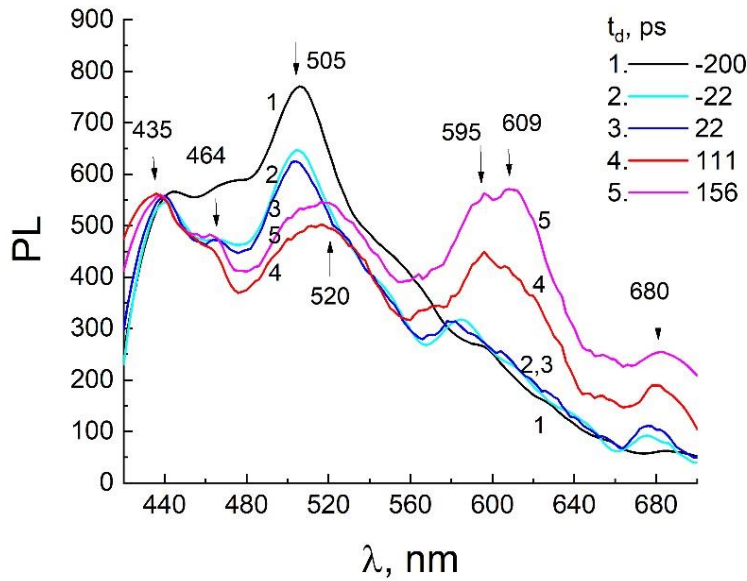


Рис. 5.6 Нормований TRES спектр водного розчину меланіну з TNF для $t_d = -200$ (1), -22 (2), 22 (3), 111 (4) та 156 пс (5); $\lambda_{ex} = 405$ нм.

На рисунку 5.6 показано TRES спектри водного розчину меланіну з TNF, нормалізованого при максимумі смуги PL 440 нм з найдовшим часом життя (як видно з рисунку 5.5 (b)). Представлені спектри були виміряні з різними затримками t_d у часовому діапазоні $t_d = -200 - 156$ пс. Часи $t_d = -200$ та -22 ps відповідають вимірюванням TRES на передньому фронті імпульсу збуджуючого лазера. Для цих часів затримки в TRES спостерігаються смуги з максимумами 435, 464, 505. Найдовша смуга при довжині хвилі 680 нм з'являється при $t_d = -22$ пс. Зі збільшенням t_d до 156 пс з'являються смуги при 530, 595 та 609 нм (криві 4,5), інтенсивність яких зростає зі збільшенням t_d (рисунки 5.6, 5.7 (a)).

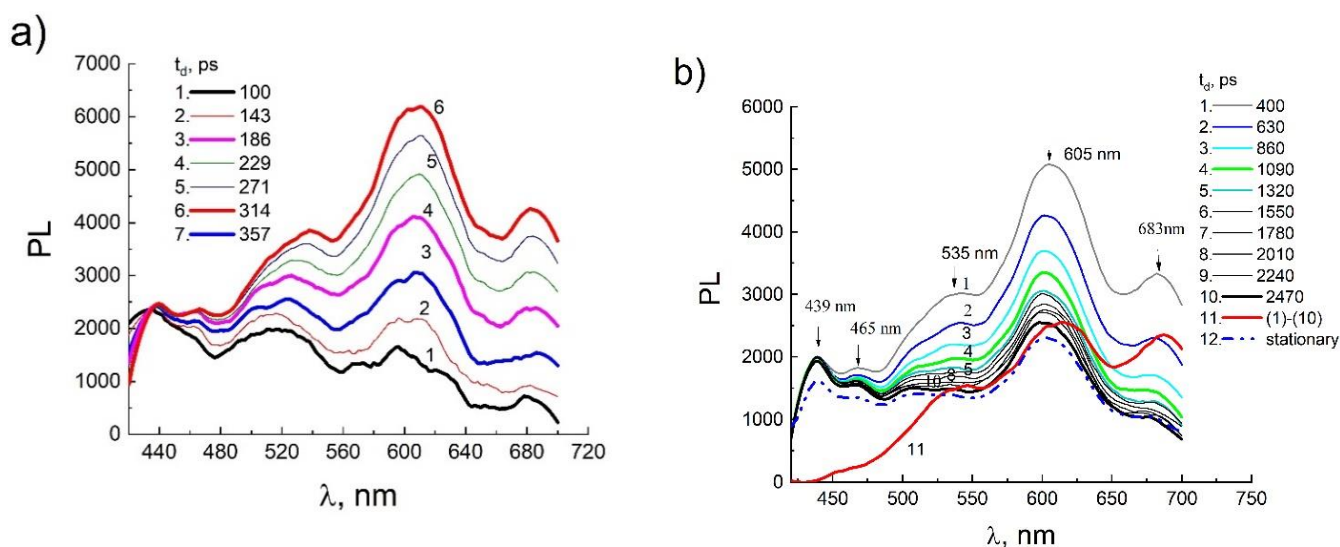


Рис. 5.7 Нормовані TRES спектри водного розчину меланіну з TNF для:

a) $t_d = 100$ (1), 143 (2), 186 (3), 229 (4), 271 (5), 314 (5), 357 (6) пс.

b) $t_d = 400$ (1), 630 (2), 860 (3), 1090 (4), 1320 (5), 1550 (6), 1780 (7), 2010 (8), 2240 (9), 2470 (10) пс. Крива (11) - це диференціальна PL, отримана як різниця кривих (1) та (10), крива (12) є стаціонарною PL; $\lambda_{ex} = 405$ нм.

Як видно з рисунку 5.7 (а) (криві 1–6), найбільше зростання PL спостерігається в спектральній області $\lambda_{em} > 470$ нм для смуг з максимумами при 520, 600 та 680 нм у часовому діапазоні $t_d = 140$ –400 пс. При подальшому збільшенні t_d з 400 до 2470 пс (рисунок 5.7 (b)) спостерігається зменшення інтенсивності смуг PL при 520, 600 та 680 нм. Насичення при затуханні цих смуг відбувається вже при $t_d = 1090$ пс. Зі збільшенням t_d від 2500 до 9000 пс TRES спектр практично не змінився і був подібний до стаціонарного спектру PL (рисунки 5.7 (b), 5.8).

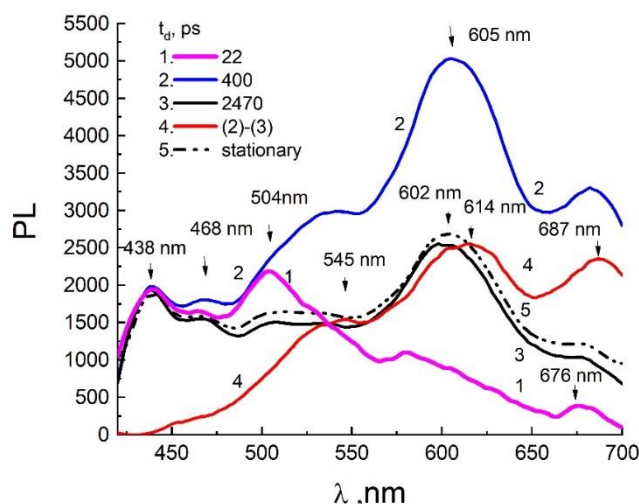


Рис. 5.8 Нормований TRES (1-4) та стаціонарний спектри PL (5) водного розчину меланіну з TNF при $t_d = 22$ (1), 400 (2), 2470 (3) пс. Крива (4) - це диференціальна PL, отримана як різниця кривих (2) і (3); $\lambda_{ex} = 405$ нм.

На рисунку 5.8 показаний стаціонарний спектр PL і TRES водного розчину меланіну з TNF при $t_d = 22$, 400, 2470 пс. Видно, що при $t_d = 2470$ пс (крива 3, рисунок 5.8) стаціонарний спектр та TRES спектри подібні. Крива 4, отримана шляхом віднімання кривої 3 ($t_d = 2470$ пс) від кривої 2 ($t_d = 400$ пс), відображає швидку компоненту спектру водного розчину меланіну з TNF, який затухає менш ніж за 1 нс (рисунок 5.8). У цьому TRES спектрі смуги при 545, 614 та 687 нм, які спостерігаються під час $t_d > 2$ нс, відображають компонент повільної емісії у спектрах водного розчину меланіну з TNF.

Як вже було сказано вище, у ряді попередніх робіт [56, 116] на основі структурних досліджень була представлена нанокластерна модель меланіну. При синтезі меланіну молекули 5,6-індолхінону хімічно зв'язуються між собою і утворюють плоскі двовимірні нанокластери у вигляді молекулярних нанодисків з діаметром диска близько 2 нм або більше. Одновимірні полімерні хромофори утворюють двовимірні 2D молекулярні диски у площині з різною довжиною та ступенями електронного спряження [142]. Крім того, завдяки електронній взаємодії стека між дисками утворюються базові укладені

наноагрегати з періодом укладки приблизно 0,3 - 0,34 нм і висотою, що дорівнює 2 і більше нм. Полімерна і стекова структура основних наноагрегатів меланіну в основному визначають його електронні властивості. За своїми електронними властивостями такі нанокластери близькі до одновимірних кристалічних структур, в яких при оптичному збудженні молекулярні екситони можуть реалізовуватися на полімерних хромофорах всередині диску, а СТЕ між сусідніми дисками. В результаті в спектрах РЛ можна спостерігати випромінювання як ЕФ, так і СТЕ з різними часами життя.

На основі представлених експериментальних результатів спектрів поглинання та флуоресцентної спектроскопії з пікосекундною часовою роздільною здатністю водних розчинів меланіну та макромолекул меланіну з TNF можна зробити припущення про утворення комплексів з перенесенням заряду (СТ- комплексів) між макромолекулами меланіну та TNF [5]. Утворення міжмолекулярних СТ комплексів між донорними та акцепторними молекулами можливе за умови, якщо одна з молекул (TNF) має значну електронну спорідненість і достатньо низьку незайняту молекулярну орбіталь(LUMO), а інша (макромолекула меланіну) має достатньо низький потенціал іонізації [249, 250]. Більш того, існує певна ймовірність того, що один із π -електронів молекули донора (меланін) деякий час перебуватиме на молекулярній орбіталі акцептора (TNF), зберігаючи той самий напрямок спіну, який він мав на орбіталі молекули-донора. Ця ситуація рівнозначна тому, що деяка частина електронів переходить від донора до акцептора і утворюється слабкий комплекс.

Сильні зміни в спектрах поглинання водного розчину меланіну з TNF свідчать про те, що міжмолекулярний ступінь перенесення заряду в основному стані досить високий. Однією з особливостей досліджуваних нами комплексів, які можуть зіграти вирішальну роль у їх електронних властивостях, є те, що полімерні хромофори з різним ступенем кон'югації π -електронів діють як електрони в макромолекулі меланіну. У цьому випадку заряд, що залишився

на макромолекулі меланіну, може бути локалізований не на вуглецевій ділянці, найближчій до акцептора, а делокалізований уздовж усього вуглецевого ланцюга.

Полімерні хромофори в площині нанодисків макромолекул меланіну відрізняються за довжиною та ступенем електронного спряження. Для спряжених меланінових хромофорів характерне чергування одинарного та подвійного зв'язку з однаковою щільністю заряду на атомах вуглецю. Полімери зі сполученими зв'язками мають напівпровідникові властивості, і в них можна вводити заряд. Утворення комплексів з перенесенням заряду між хромофорами меланіну та TNF призводить до введення заряду в полімерний хромофор. Завдяки великій постійній електрон-фононній зв'язку і сильній вібронній взаємодії заряд, що інjektується в одновимірний полімерний ланцюг, самозахоплюється за час менше 100 фс. Квантово-хімічні розрахунки показують, що область делокалізації заряду в спряженому полімері має розмір 6-10 елементарних комірок (10-14 атомів вуглецю). На ділянці делокалізації заряду подвійні та одинарні зв'язки вирівнюються, а електронна густина не локалізується між двома сусідніми π -орбіталами, а розподілена по всій одновимірній π -орбітальній системі. Якщо в спряженій системі є дефект, то інжектований заряд може переміститися і повністю локалізуватися на цьому дефекті. З вищесказаного випливає, що комплекси з перенесенням заряду, утворені між макромолекулами меланіну та молекулами TNF, мають різний радіус перенесення заряду. Цей радіус обумовлений довжиною делокалізації заряду, перенесеного в полімерний ланцюг, або відстанню до дефекту в полімері, на який він потрапив. Довжину делокалізації можна змінити шляхом оптичного збудження. Представлена картина з перенесенням заряду характерна для донорно-акцепторних комплексів з внутрішньомолекулярним перенесенням заряду, з'єднаних між собою π -електронним вуглецевим ланцюгом.

Утворення комплексу з перенесенням заряду між макромолекулою меланіну та молекулою TNF, пов'язане з перенесенням заряду на полімерний хромофор меланіну, призводить до порушення симетрії в хромофорі з π -електронним спряженням. Якщо початковий стан вуглецевого ланцюга хромофора характеризувався чергуванням одинарних і подвійних зв'язків, то після інжекції в нього заряду спостерігається вирівнювання зв'язків - делокалізація подвійного зв'язку. Електронна густина більше не локалізується між двома сусідніми π -орбіталями (полієнова структура), а розподілена по всій одновимірній π -орбітальній системі (поліметинова структура). Такі структурні та електронні зміни полімерного хромофору впливають на його оптичні властивості [229]. Вирівнювання зв'язків у хромофорі призводить до збільшення його жорсткості, довжини делокалізації електронного збудження та збільшення сили осцилятора оптичного переходу. Як спостерігалось в спектрах стаціонарної PL та TRES спектрах водного розчину меланіну з TNF, у спектральній області випромінювання EF $\lambda(PL) < 500$ нм [5] інтенсивність смуг PL з максимумами при 434 і 464 нм зростають, і вони стають вужчими по відношенню до тих самих смуг у спектрах чистого меланіну.

Вивчення TRES спектрів водного розчину меланіну з TNF у широкому часовому інтервалі $t_d = 22\text{--}2470$ пс (рисунок 5.8) показало, що у спектрах PL при $\lambda(PL) > 500$ нм можна виділити швидкі та повільні компоненти випромінювання станів із перенесенням заряду. Швидка компонента PL показана на рисунку 5.7 (b) (крива 4). Ця компонента випромінювання переважає в часовому інтервалі $t_d = 140\text{--}1000$ пс. Миттєві спектри швидкої компоненти складаються зі смуг з максимумами при 545, 614 та 687 нм (рисунок 5.8, крива 4). Ці смуги мають близькі часи життя PL, але, очевидно, різну природу збудження. Смука PL з максимумом при 600 нм, яка раніше спостерігалася в спектрах макромолекул меланіну [6], може бути пов'язана з СТЕ між сусідніми нанодисками в нанокластерах меланіну. Смуку 545 нм можна пов'язати з СТ переходами між сусідніми делокалізованими полімерними хромофорами в одному нанодиску. Свічення в спектральній

області 640-695 нм спостерігається при $\lambda_{ex} = 380-470$ нм (область збудження донора) та $\lambda_{ex} = 550-630$ нм (область збудження акцептора) і його можна пов'язати з фотоіндукованим перенесенням заряду між верхніми зайнятими молекулярними орбіталами донора та акцептора з подальшим випромінювальним переходом (перенесенням заряду) від найнижчої незайнятої орбіталі акцептора (LUMO) до найвищої зайнятої орбіталі донора (HOMO). Ця смуга в TRES починає з'являтися вже при $t_d = -22$ пс. Швидку компоненту свічення від станів з перенесенням заряду можна пов'язати з їх прямим збудженням без проміжних станів. Компоненти випромінювання СТ станів, які спостерігаються при великих часах затримки (до 8 нс), та їх часова кореляція з випромінюванням можна пов'язати зі збудженням через проміжний EF стан.

Висновки до розділу 5

Таким чином, на основі отриманих експериментальних даних щодо спектрів поглинання та флуоресцентної спектроскопії з пікосекундною часовою роздільною здатністю водних розчинів меланіну та меланіну з TNF було зроблено висновок про утворення комплексів з перенесенням заряду між молекулами меланіну та TNF.

Показано, що утворення міжмолекулярних СТ комплексів між макромолекулою меланіну та TNF, пов'язане з перенесенням заряду на полімерний хромофор меланіну, призводить до порушення симетрії в хромофорі з π -електронним спряженням. Електронна густина більше не локалізується між двома сусідніми π -орбіталами (полієнова структура), а розподілена по всій одновимірній π -орбітальній системі (поліметинова структура).

Дослідження TRES спектрів меланіну з TNF показало, що в спектрах PL можна виділити швидку і повільну компоненти випромінювання. Миттєві

спектри швидкої компоненти складаються з 3х смуг, які мають близькі часи життя PL, але різну природу збудження:

Перша смуга (при 600нм) пов'язана з СТ-переходами між сусідніми нанодисками в нанокластерах меланіну, друга (при 545нм)- з СТ-переходами між сусідніми делокалізованими полімерними хромофорами в одному нанодиску, а третя (в діапазоні 640-695 нм) - з фотоіндукованим перенесенням заряду HOMO-LUMO між донором і акцептором. Швидку компоненту СТ-стану з перенесенням заряду можна пов'язати з їх прямим збудженням без проміжних станів. Повільну компоненту можна пов'язати зі збудженням через проміжний EF стан.

РОЗДІЛ 6. ОСОБЛИВОСТІ СПЕКТРІВ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КОМПОЗИТІВ МЕЛАНІНУ З АКЦЕПТОРОМ ЕЛЕКТРОНІВ РСВМ

У цьому розділі представлено дослідження PL властивостей молекулярних композитів, що складаються з меланіну та електроно-акцепторного матеріалу похідного фулерену – [6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM). Такі молекулярні композити недостатньо вивчені і є перспективними природними матеріалами для молекулярної електроніки, зокрема, органічних сонячних елементів. Новизна даної роботи стосується вивченню спектрів PL, отриманих для цих молекулярних композитів у різних розчинниках (хлороформі, ацетонітрилі та толуолі), а також у матриці полістиролу; ці виміри проводилися при різних температурах, зокрема рідкого гелію (4,2 K). Отримані результати дозволили детальніше розглянути механізми утворення стану агрегації та донорно-акцепторної взаємодії меланіну з PCBM.

6.1 Оптичні властивості фулеренів

У першому наближенні спектри поглинання фулеренів в UV-Vis частині зберігають характерні риси молекул у газовій фазі або розчині. У цьому сенсі фулерени є типовими молекулярними кристалами. Але зменшення симетрії та наявність кристалічного поля в фулерені впливає на правила відбору та енергії міжмолекулярних збуджень (зсув і розщеплення вироджених електронних рівнів). Оптика фулеренів однаково залежить як від внутрішньомолекулярних, так і від міжмолекулярних електронних процесів. Перший процес призводить до появи екситонів Френкеля, другий — екситонів з перенесенням заряду (СТ - екситонів). Діаграма електронних рівнів C_{60} у твердому та молекулярному станах наведена в статтях [251, 252]. Оптичні переходи між зонами з найвищою зайнятою молекулярною орбіталлю (HOMO) і найнижчою незайнятою молекулярною орбіталлю (LUMO) заборонені симетрією. Два нижчих переходи: $(h_u \rightarrow t_{1u})$ - заборонені, $(h_u \rightarrow t_{1g})$ - дозволені. Всередині смуги HOMO - LUMO C_{60} знаходяться заборонені

симетрією екситони Френкеля і СТ - екситони з енергіями 1,55, 1,87, 2,2, 2,4 еВ [253]. Перший дозволений екситон має енергію 3,6 еВ.

6.1.1 Фотолюмінесценція мономерних молекул фулерену PCBM та їх агрегатів

Хімічна формула молекули PCBM записується як: 1-[3-(Methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl-[6.6]C₆₁. Завдяки наявності донорного фрагменту, PCBM має кращу розчинність, ніж чисті молекули C₆₀. Вивчення молекул фулерену в різних розчинах дає інформацію про електронну будову молекул, їх взаємодію з навколишнім середовищем, потенційну передачу енергії в процесах взаємодії. Враховуючи перспективи використання фулеренових плівок, отриманих із розчинів, а також те, що спектри PL PCBM у розчинах не досліджено всебічно, нами досліджено спектри поглинання та PL молекул PCBM у плівках полістиролу та органічних розчинниках (хлороформ, толуол, ацетонітрил, N-метилпіролідон - NMP) у різних концентраціях. Для молекул C₆₀ спостерігався слабкий пік PL, що пов'язано із забороненими переходами $h_u \rightarrow t_{1u}$ [251, 252]. Як зазначалося вище, ці переходи виявляються частково дозволеними через порушення симетрії коливальної моди або структурного порядку [252, 254-256]. Цей пік сильніший у розчинах із PCBM. Це явище можна пояснити тим, що молекула C₆₀ перетворюється на диполь завдяки донорному полімерному фрагменту. А для молекул з дипольним моментом не існує строго визначеної симетрії, тобто основний стан не є ні симетричним, ні антисиметричним [254-256]. Іншими словами, можна сказати, що стан h_u переходить у стан $h_{u,g}$. Тому, звичайно, перехід стає частково дозволеним, і його можна спостерігати експериментально.

6.1.2 Поглинання та фотолюмінесценція PCBM у полістиролі

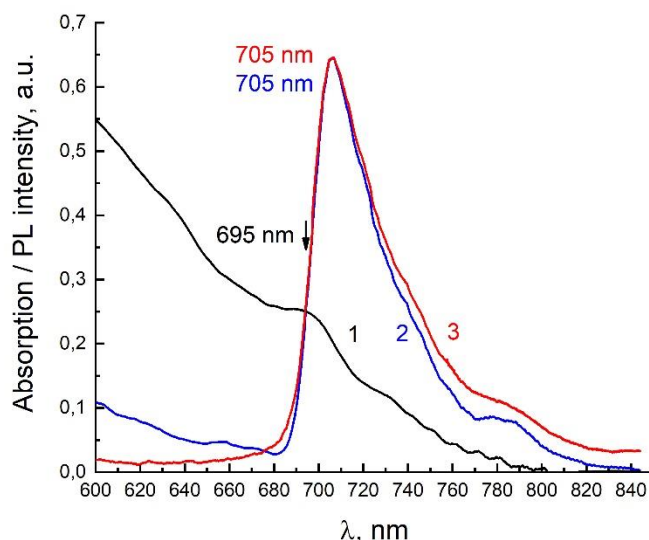


Рис. 6.1 Спектри поглинання (1) і PL (2,3) твердих розчинів PCBM у полістиролі при 4,2 (1,2) і 296 (3) К; $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм; $C = 10^{-4}$ (1) і 10^{-5} (2, 3) wt%.

На рисунку 6.1 представлений спектр поглинання PCBM в полістиролі (крива 1) при 4,2 К. Концентрація PCBM в полістиролі для цих вимірів становила $C = 10^{-4}$ wt%. В спектрі поглинання плівки твердого розчину PCBM в полістиролі при 4,2 К можна виділити смугу поглинання молекулярного PCBM з максимумом при 695 нм. При підвищенні температури від 4,2 К до 296 К, криві поглинання розширюються і особливості окремих смуг стають менш помітними. В спектрах поглинання C_{60} описана вище структура смуги відсутня, що може бути пов'язано із забороненим по симетрії переходом $h_u \rightarrow t_u$ [251]. У спектрах PL, цей перехід дозволений через непарну моду вібронних коливань [252-256]. У випадку з PCBM, присутність донорного фрагмента перетворює молекулу в диполь. Для полярних молекул, основний стан не має строго певну симетрію. Можна сказати, що основний стан має змішану (симетричну і антисиметричну) симетрію $h_{u,g}$. З цієї причини, перехід до найнижчого збудженого стану $h_{u,g} \rightarrow t_u$ стає частково дозволений і може спостерігатися в спектрах поглинання.

PL PCBM у полістиролі досліджували при концентраціях $C = 10^{-5}$ (рисунок 6.1) і 10^{-4} (рисунок 6.2) wt% при 296 і 4,2 К. При низьких концентраціях (рисунок 6.1) у спектрі PL PCBM при 296 К (крива 3), смуга з максимумом при 705 нм приписується мономерному випромінюванню зі стану t_u . Після зниження температури до 4,2 К ця смуга звужується (рисунок 6.1, крива 2), але її положення не змінюється.

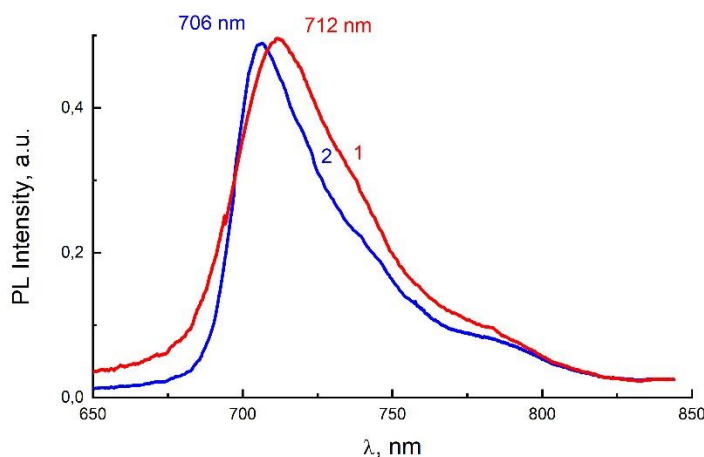


Рис. 6.2 Спектри PL твердих розчинів PCBM у полістиролі при 296 (1) і 4,2 (2) К; $\lambda_{ex} = 337.1$ нм; $C = 10^{-4}$ wt%.

Збільшення концентрації PCBM у розчині полістиролу до 10^{-4} wt% (рисунок 6.2) призводить до нетипової поведінки в спектрах PL при зміні температури. При температурі 296 К положення максимуму смуги PL (рисунок 6.2, крива 1) становить 712 нм, а при зниженні температури до 4,2 К (рисунок 6.2, крива 2) максимум зміщується до 706 нм. Можна припустити, що молекули фулерену в плівці розташовані випадковим чином, а частина з них перебуває в преддимерних станах. Це призводить до того, що спостерігається ексімерне свічення при високих температурах. Зниження температури до 4,2 К призводить до розмірних труднощів, і утворення ексімерів практично не відбувається. У спектрах PL при низьких температурах спостерігається переважно мономерне випромінювання. Ексімери мають особливості оптичного поглинання, що

відповідають мономерам, але в спектрах флуоресценції спостерігаються широкі безструктурні смуги, характерні для комплексів, наприклад фізичних димерів. Це димери, які існують лише в збудженому стані. Основний стан такої пари нестабільний.

6.1.3 Фотолюмінесценція розчину РСВМ в хлороформі

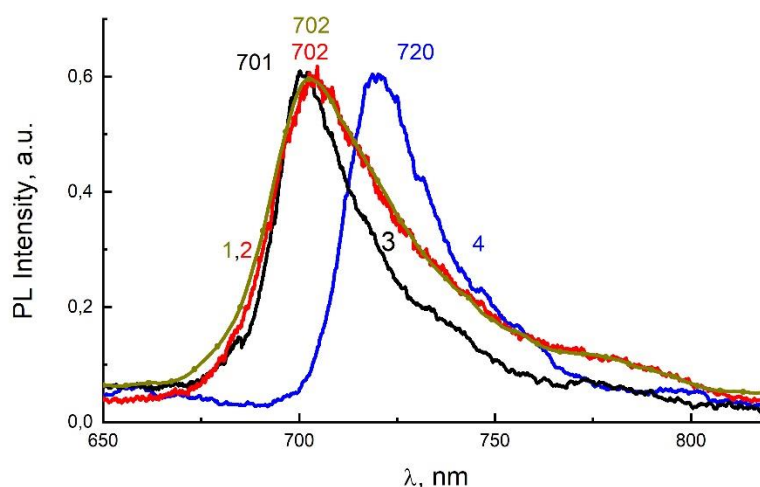


Рис. 6.3 Спектри PL розчинів РСВМ у хлороформі при 296 (1, 2) і 77 (3, 4) К; $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм; $C = 10^{-5}$ (1, 3) and 10^{-3} (2, 4) wt%.

На рисунку 6.3 показані спектри PL розчинів РСВМ у хлороформі. Вимірювання проводились при концентраціях $C = 10^{-5}$ (1, 3) та 10^{-3} (2, 4) wt% при 296 (1, 2) та 77 (3, 4) К. Для низьких концентрацій ($C = 10^{-5}$ wt%), при 296 К спостерігається смуга з максимумом при 702 нм (рисунок 6.3, крива 1), що можна пов'язати з мономерним випромінюванням зі стану t_u . При зниженні температури до 77 К ця смуга (рисунок 6.3, крива 3) звужується, але її положення суттєво не змінюється. Збільшення концентрації РСВМ в розчині до 10^{-3} wt% призводить до нетипової поведінки спектру PL (рисунок 6.3, криві 2, 4). При 296 К положення смуги PL (рисунок 6.3, криві 1, 2) є однаковим незалежно від концентрації, а при 77 К смуга зміщується до більших довжин

хвиль і її максимум проявляється при 720 нм (рисунок 6.3, крива 4). Така поведінка PL розчинів PCBM при високих концентраціях може бути пов'язана з процесами молекулярної агрегації. Враховуючи вищевикладене, робимо висновок, що зсув спектрів PL розчинів PCBM у хлороформі при високих концентраціях до більших довжин хвиль зі зниженням температури пов'язаний переважно з появою агрегатів типу фізичних димерів. Фізичний димер складається з двох однакових молекул, розташованих у просторі ближче одна до одної, ніж до інших молекул, і орієнтованих певним чином. Молекули у фізичному димері не утворюють хімічного зв'язку один з одним.

Різницю в спектрах PL молекул PCBM в хлороформі та полістиролі можна віднести до різних взаємодій молекул PCBM з матрицею. Коли полістирольні плівки висихають, утворюються пори, молекули PCBM потрапляють в пори і можуть перебувати в переддимерних станах. При кімнатній температурі молекули PCBM в порах при оптичному збудженні можуть наблизитися до радіусу Ван-дер-Ваальса і генерувати ексимерне опромінення. Якщо діаметр пор настільки малий, що всередину може поміститися лише одна молекула PCBM, то незалежно від температури, буде спостерігатися мономерне свічення.

6.1.4 Фотолюмінесценція молекулярного розчину PCBM в різних органічних розчинниках

На рисунку 6.4 наведено спектри PL молекулярних розчинів PCBM у різних органічних розчинниках при низькій концентрації $C = 10^{-5}$ wt% при 296 К для різних довжин хвиль збудження. У таблиці 6.1 наведено різні положення максимумів смуг PL для PCBM в різних органічних розчинниках. Також виявлено, що для розчину PCBM в ацетонітрилі положення максимуму PL сильно залежить від довжини хвилі збуджувального світла (λ_{ex}). При $\lambda_{ex} = 405$ нм максимум смуги PL PCBM в ацетонітрилі розташований при 673 нм, а при $\lambda_{ex} = 255$ нм смуга PL PCBM має максимум при 690-700 нм.

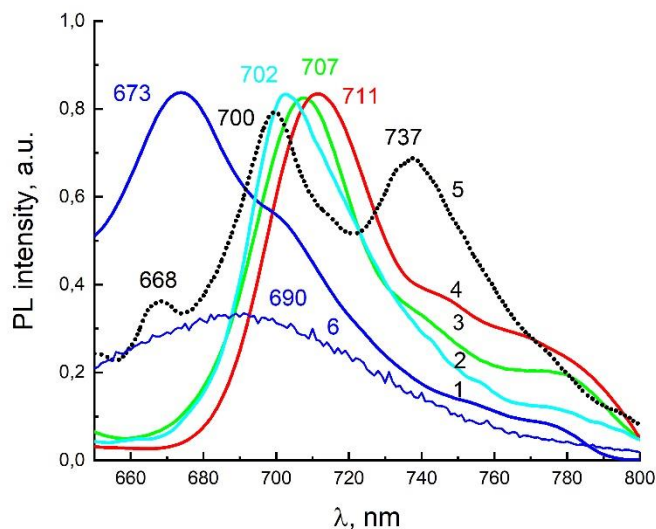


Рис. 6.4 Спектри PL розчинів PCBM (1-4, 6) і C_{60} (5) в ацетонітрилі (1, 6), хлороформі (2), толуолі (3, 5), NMP (4) при 296 (1-4, 6) і 4,2 (5) К при $\lambda_{ex} = 255$ (6), 337,1 (2, 5) і 405 (1, 3, 4) нм; $C = 10^{-5}$ wt%.

Таблиця 6.1 Положення максимумів смуг PL (λ_{max}) для PCBM у різних органічних розчинниках при 296 К, $C = 10^{-5}$ wt%.

Розчинник	λ_{ex} , нм	λ_{max} , нм
Ацетонітрил	405	673
Ацетонітрил	255	690-700
Толуол	405	704-707
NMP	405	711
Хлороформ	337	702
Полістирол	337	700-709

На рисунку 6.4 також показаний спектр PL C_{60} в толуолі при $C = 10^{-5}$ wt%, 4,2 К (крива 5). У цьому спектрі з'являються смуги PL, що містять як молекулярні (668, 700 нм), так і агреговані форми (смуга 737 нм) C_{60} . З

порівняльного аналізу спектрів PL PCBM і C_{60} можна зробити висновок, що смуга 673 нм для PCBM має ту ж природу, що і смуга 668 нм для C_{60} .

Хоча PCBM має донорно-акцепторні властивості, залежно від розчинника молекула може бути нейтральною або полярною. Для полярної форми PCBM заряд від донорного фрагмента може бути перенесений на фулеренову частину. Спектр PL полярної форми PCBM може бути близьким до іонної форми C_{60} і має свічення в області смуги з піком при 700 нм [257]. Електронна структура нейтральної форми PCBM близька до C_{60} , тому смуга PL при 673 нм буде відповідати цій формі.

6.1.5 Фотолюмінесценція молекул PCBM у плівці з розчину толуолу

На рисунку 6.5 наведено спектри PL плівок PCBM, отриманих з розчину толуолу. При зниженні температури з 296 до 4,2 К спектри PL зміщувалися в сторону більших довжин хвиль і смуги звужувалися (рисунк 6.5). Максимуми смуг PL залежно від температури (296, 77 та 4,2 К) були при 723, 731 та 727 нм відповідно. Для розчинів PCBM у толуолі максимум смуги PL припадає на 707 нм (рис. 6.4, крива 3). Спостережуваний довгохвильовий зсув максимумів смуг PL у плівках PCBM може бути пов'язаний з утворенням різноманітних типів агрегатів, структурно подібних до фізичних димерів.

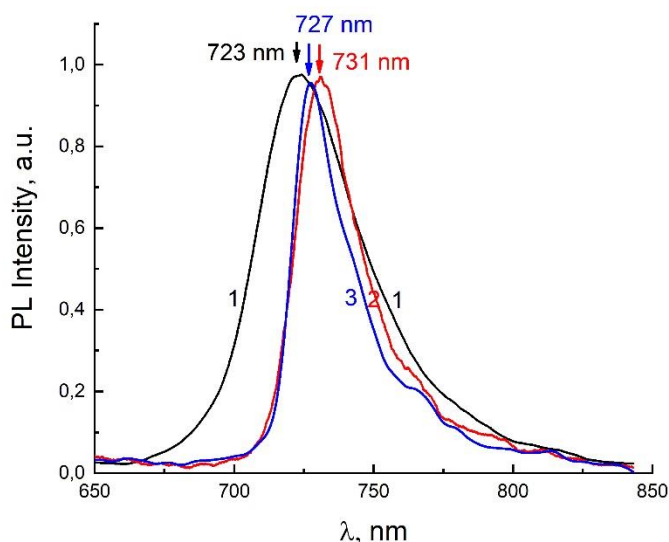


Рис. 6.5 Спектри PL плівок РСВМ при 296 (1), 77 (2) і 4,2 (3) К; $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм.

6.2 Фотолюмінесценція молекул фулерену в меланіні

Молекулярна структура досліджуваного меланіну близька до синтетичного меланіну, в основі якого лежить мономер 5,6-індолхінону [2, 32, 37, 38]. Молекули 5,6-індолхінону хімічно зв'язуються між собою і утворюють полімери або плоскі двовимірні молекулярні олігомери [1, 6, 7, 28, 36, 44, 115] у вигляді високомолекулярних дисків, в яких можна виділити хромофори з різною довжиною π - π спряження. В подальшому, з двовимірних олігомерів можуть утворюватися одновимірні укладені агрегати (нанокластери).

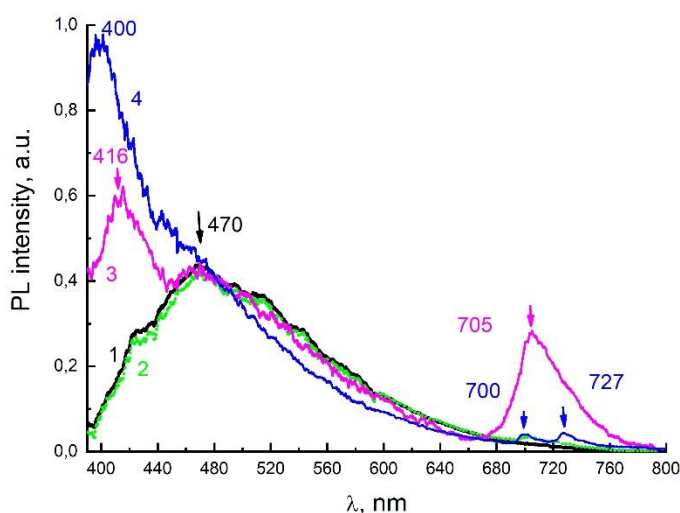


Рис. 6.6 Спектри PL ацетонітрильних розчинів чистого меланіну (крива 1) та сумішей меланіну з РСВМ у концентрації $5 \cdot 10^{-5}$ wt% (криві 2, 4) і $5 \cdot 10^{-4}$ wt% (крива 3) при 296 К (криві 1-3) і 4,2 К (крива 4).

На рисунку 6.6 наведено спектри PL ацетонітрильних розчинів чистого меланіну (крива 1) і меланіну з РСВМ (криві 2-4) в рівних пропорціях при 296 К (криві 1-3) і 4,2 К (крива 4). Спектри PL розчину меланіну при кімнатній температурі мають широку смугу з максимумом бл. 470 нм. Через слабку взаємодію між олігомерами меланіну в основному стані вони утворюють

переддимерні структури. Крім того, через слабку міжмолекулярну взаємодію в основному стані в спектрах PL розчинів можна спостерігати як молекулярну, так і ексімерну (смуга 470 нм - рис. 6.6, крива 1) PL меланіну. Залежно від розмірів олігомерів, ступеню π - π спряження мономерів в олігомері, а також ступеню перекриття укладених фрагментів меланіну в збудженому стані, максимум смуги PL коливається від 460 до 480 нм. Мономерне свічення має менший час життя, ніж ексімерне, зміщується в бік коротких довжин хвиль по відношенню до ексімерного піку і домінує в спектрах PL при низьких температурах. При низьких температурах утворення ексімерних станів між двома олігомерами меланіну утруднене через структурні зміни, а в спектрах PL розчинів спостерігається переважно мономерне випромінювання окремих хромофорів в олігомерах. Оскільки меланін складається з похідних індолу, низькотемпературні (4,2 К) спектри PL розчинів меланіну зі смугою випромінювання 400 нм (рис. 6.6, крива 4) можна віднести до мономерного свічення.

При змішуванні розчинів РСВМ і меланіну в рівних масових пропорціях у спектрах PL свіжоприготованого розчину (рис. 6.6, криві 2-4), поряд з мономерним свіченням меланіну, спостерігається PL РСВМ, як у молекулярній (смуги 700-706 нм) так і агрегованій формах (смуга 727 нм). З рисунка 6.6 видно, що при кімнатній температурі спостерігається молекулярне свічення РСВМ. Смуга випромінювання молекул РСВМ в ацетонітрилі має максимум при 673 або 690 нм, залежно від довжини хвилі збудження (табл. 6.1). Внаслідок взаємодії РСВМ з меланіном ці смуги зникають, а в спектрах PL спостерігається смуга при 705, що може бути пов'язано зі свіченням слабких СТ комплексів меланін – РСВМ. Слабке комплексоутворення призводить до гасіння ексімерної люмінесценції меланіну, збільшення мономерного випромінювання та виникнення нової смуги PL при 416 нм (рис. 6.6, крива 3). Для розчинів меланін- РСВМ, охолоджених до 4,2 К, у спектрах PL поряд із молекулярним випромінюванням РСВМ (смуга 700 нм) спостерігається свічення молекулярних агрегатів РСВМ (смуга 725 нм).

У суміші меланіну та РСВМ в розчині відбувається сильна взаємодія диспергованих нанокластерів меланіну з молекулами РСВМ. В результаті такої взаємодії молекули РСВМ агрегуються на поверхні нанокластерів меланіну, нанокластери стають важчими і утворюють осад. На рисунку 6.7 показано динаміку зміни спектру РЛ залежно від часу виготовлення та стану агрегації. Крива 1 на рис. 6.7 відображає спектр РЛ свіжоприготовленого розчину меланін - РСВМ в ацетонітрилі. У спектрах РЛ можна розрізнити смуги випромінювання нанокластерів меланіну (494 нм) і випромінювання РЛ РСВМ (смуги при 672 і 725 нм). Чистий розчин РСВМ в ацетонітрилі має смуги РЛ з максимумами при 673 або 690 нм залежно від λ_{ex} .

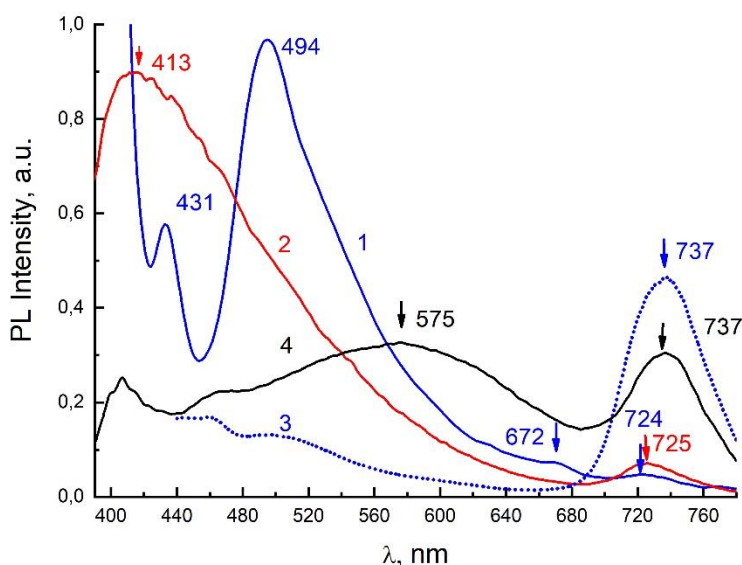


Рис. 6.7 Спектри РЛ сумішей меланін - РСВМ в ацетонітрилі з концентрацією $C = 5 \cdot 10^{-5}$ wt% після приготування (крива 1) і через 24 години (крива 2); осаду меланін-РСВМ (3) в ацетонітрилі з концентрацією $C = 10^{-3}$ wt%; плівки меланін - РСВМ, що утворюється з осаду (4); $T = 296$ К, $\lambda_{\text{ex}} = 385$ (1), 337,1 (2,4), 405 (3) нм.

Нанокластери меланіну сприяють агрегації молекул РСВМ на них і посилюють РЛ за рахунок передачі енергії від нанокластерів меланіну до РСВМ. Крім того, відмінності в спектрах РЛ агрегатів РСВМ в органічних

розчинниках на протигагу меланіну можуть бути пов'язані з додатковими взаємодіями між PCBM і молекулами меланіну. Як видно з рис. 6.7 (крива 1), у спектрі PL розчину суміші меланін - PCBM з'являється нова смуга при 431 нм, що може бути пов'язано з утворенням донорно-акцепторних (D-A) комплексів між молекулами меланіну та PCBM. Вимірювання, проведені через 24 години після приготування суміші меланін - PCBM, показали, що спектри PL (рис. 6.7, крива 2) значно змінилися. Спостерігається значне падіння ексімерного випромінювання нанокластерів меланіну та збільшення PL в області 413 нм. Відповідно до результатів, описаних в попередньому розділі, в розчинах меланіну з акцептором електронів TNF в цій області спектру спостерігалось свічення D-A комплексів меланін – TNF [7]. Тому, можна також припустити, що для розчинів меланін – PCBM спостерігається свічення D-A комплексів меланін – PCBM. У довгохвильовій області спектру PL розчинів меланіну – PCBM спостерігається зменшення інтенсивності смуги 672 нм та збільшення смуги 725 нм, що свідчить про подальше збільшення агрегації молекул PCBM.

Збільшення концентрації PCBM до $C = 10^{-3}$ wt% у таких сумішах призводить до осадження молекулярних комплексів меланін - PCBM, що утворюються в результаті агрегації молекул PCBM на поверхні нанокластерів меланіну та збільшення їх маси. На рисунку 6.7 (крива 3) показані спектри PL розчинів (осаду) меланіну - PCBM в ацетонітрилі зі збільшенням концентрації PCBM до 10^{-3} wt%. У спектрі PL осаду меланін - PCBM в ацетонітрилі спостерігається значне збільшення інтенсивності смуги 737 нм, пов'язаної з випромінюванням кристалічних наноагрегатів PCBM на поверхні нанокластерів меланіну та гасіння PL меланіну в короткохвильовій області. Такі результати можна пояснити наявністю фотоіндукованого перенесення енергії екситону меланіну на абсорбовані молекули PCBM. Процес сенсibilізації фулерену шляхом перенесення заряду між ним і навколишнім середовищем спостерігався раніше [258]. Висока ефективність захоплення електронів молекулою фулерену визначається також тим, що фулерен є

ефективним окиснювачем (акцептором). Дані результати показують, що цей процес ефективний поблизу поверхні нанокластерів меланіну та РСВМ. На малюнку 6.7 (крива 4) показані також спектри PL плівки, отриманої з осаду меланіну-РСВМ в ацетонітрилі при нагріванні до 200°C. Крім смуги 737 нм, у спектрі PL плівки меланін - РСВМ спостерігається широка безструктурна смуга з максимумом при 575 нм.

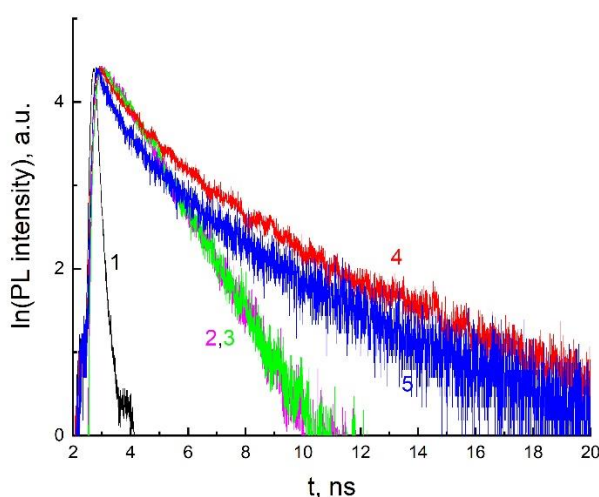


Рис. 6.8 Кінетика PL ацетонітрильних розчинів осаду меланіну - РСВМ, (2-4) і чистого меланіну (5) при 296 К для різних довжин хвиль випромінювання – 500 нм (4,5), 720 нм (2), 750 нм (3). Інструментальна функція відгуку приладу (крива 1); $\lambda_{ex} = 405$ нм.

На рисунку 6.8 показано кінетику PL розчинів (осаду) композиту меланін - РСВМ (2-4) і меланіну (5) в ацетонітрилі при 296 К для різних довжин хвиль випромінювання. Для композиту меланін - РСВМ (осад) кінетику PL вимірювали в областях свічення меланіну (500 нм) і РСВМ (720 і 750 нм). Додатково вимірювали кінетику PL меланіну в ацетонітрилі (500 нм). Кінетичні криві PL добре описуються одно- або трьохекспоненційною функцією:

$$I_{PL}(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3} \quad (6.1)$$

з часами життя PL у пікосекундному та наносекундному діапазонах. У таблиці 6.2 наведено розраховані часи життя PL для розчинів меланіну - PCBM (осадів) і меланіну в ацетонітрилі. Кінетика затухання PL в області меланіну містить швидкі та повільні випромінювальні компоненти. Вважається [2, 28], що швидка компонента PL пов'язана з мономерним свіченням нанокластерів меланіну, а повільна – з ексимерним випромінюванням цих нанокластерів. Агрегація молекул PCBM на поверхні наноагрегатів меланіну призводить до гасіння ексимерної PL меланіну та зменшення часу життя ексимерного випромінювання. Для чистого меланіну повільна складова емісії ($\lambda_{PL} = 500$ нм) становить 4517 пс, а після взаємодії з PCBM ця компонента часу зменшується до 4013 пс (табл. 6.2).

Було встановлено часи життя PL чистих молекул PCBM ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ wt%, $\lambda_{ex} = 405$ нм) у різних органічних розчинниках. Значення часів життя становлять 1170 пс ($\lambda_{PL} = 670$ нм) в ацетонітрилі, 1607 пс ($\lambda_{PL} = 700$ нм) у толуолі та 1490 пс ($\lambda_{PL} = 700$ нм) у твердій матриці з полістиролу.

Таблиця. 6.2 Часи життя PL розчинів меланін - PCBM (осад) і меланіну в ацетонітрилі при 296 К для різних довжин хвиль випромінювання PL, $\lambda_{ex} = 405$ нм.

	λ_{PL} , нм	τ_1 , пс	%	τ_2 , пс	%	τ_3 , пс	%	χ^2
меланін -PCBM	500	145	4	1066	18	4013	78	1100
	720	1550						1,020
	750	1489						1,022
меланін	500	124	8	1057	25	4517	67	1,065

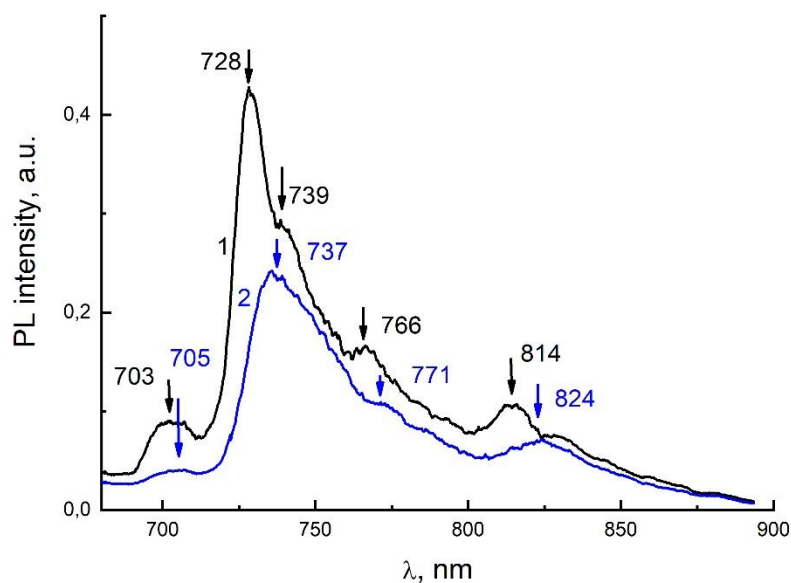


Рис. 6.9 Спектри PL плівки меланін - PCBM (1) та осаду меланін – PCBM (2) в розчині ацетонітрилу при 4,2 К, $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм.

На рис. 6.9 показані низькотемпературні (4,2 К) спектри PL осаду меланін - PCBM в ацетонітрилі (крива 2) та плівки меланін - PCBM (1), отриманої з цього осаду. Виміряні низькотемпературні спектри структуровані і багато в чому подібні до спектрів PL нанокластерів C_{60} . Спектри PL також мають інтенсивне випромінювання від кристалічних кластерів PCBM. Це набагато інтенсивніше, ніж свічення від чистих плівок PCBM. Максимум смуги цього свічення при 296 К знаходиться при 737 нм (рис. 6.7). Можна припустити, що інтенсивна PL фулеренової частини при кімнатній температурі значною мірою зумовлена ефективним перенесенням енергії від меланіну до молекул PCBM. При зниженні температури до 4,2 К положення максимуму PL фулеренової частини може змінюватися і зміщуватися в короткохвильовий бік залежно від часу затримки під час вимірювання. Ці зміни яскравіше проявляються в низькотемпературних спектрах PL систем меланін-PCBM (рис. 6.6). Спостережуване структурування піків PL нанокластерів фулерену при низьких температурах та їх зсув до менших

довжин хвиль можна пов'язати зі спектральним проявом ефекту розмірного квантування. Як показано в [257], утворення монодисперсних за розміром нанокристалів може призводити до квантово-розмірного ефекту в оптичних спектрах. Щоб зрозуміти поведінку агрегації меланіу з РСВМ, а також потенційну агрегацію самого РСВМ, були вивчені низькотемпературні спектри PL C_{60} при різних концентраціях.

6.3 Низькотемпературні спектри фотолюмінесценції C_{60}

На рис. 6.10 показані низькотемпературні ($T = 4,2$ K) спектри PL розчинів C_{60} в толуолі при різних концентраціях фулерену $5 \cdot 10^{-5}$ wt% (крива 1) і 10^{-3} wt% (крива 2). Спектри PL являють собою суперпозицію випромінювання молекулярної (смуги при 668 і 700 нм) та агрегованої (737, 748 і 820 нм) форм C_{60} . Зі збільшенням концентрації C_{60} в розчині інтенсивність PL молекулярної люмінесценції зменшується, тоді як свічення наноагрегованих форм C_{60} збільшується. Зі збільшенням концентрації C_{60} спектр PL також зміщується в сторону більших довжин хвиль. Це свідчить про те, що зі збільшенням концентрації молекул C_{60} у толуолі наноагрегати у дисперсному стані збільшуються в розмірах.

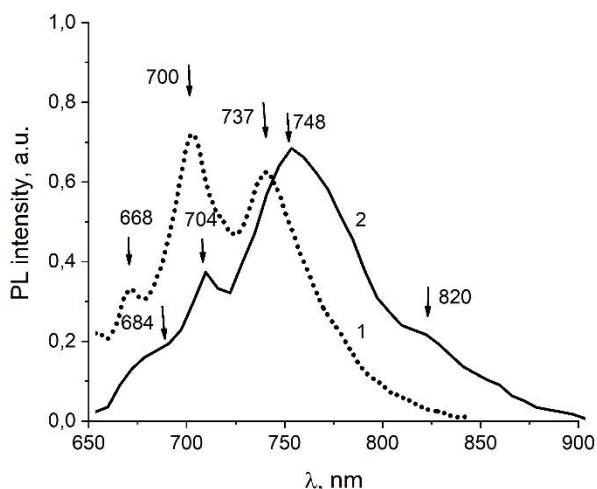


Рис. 6.10 Низькотемпературні спектри PL C_{60} в толуолі при різних концентраціях: $5 \cdot 10^{-5}$ wt% (крива 1) і 10^{-3} wt% (крива 2), $\lambda_{ex} = 337,1$ нм, $T = 4,2$ К.

У спектрі PL (рисунок 6.10, крива 2) наноагрегатів фулерену можна виділити інтенсивну смугу при 748 нм та її менш інтенсивну вібронну похідну при 820 нм. Спектри PL плівки фулерену, нанесеної на кварцову підкладинку після випаровування толуолу, мали подібну форму до низькотемпературного спектру PL C_{60} у толуолі при 10^{-3} wt% (рисунок 6.10, крива 2). Час життя PL досліджуваної плівки фулерену при 4,2 К становить 1,7 нс, тобто як час життя в наноагрегованій формі C_{60} . В даний час існує кілька пояснень походження PL фулерену в конденсованому стані. Вважається, що PL виникає на дефектах (граничних поверхнях гранул), що призводить до локального спотворення симетрії молекули фулерену та збільшення імовірності випромінювального переходу $t_{1u}-h_u$, що заборонено парністю в дипольному наближенні [259]. Відповідно до статті [260], PL виникає внаслідок локалізації електронних збуджень (екситонно-поляронних комплексів) на квазідвовимірній сферичній поверхні фулерену. З іншого боку, можна віддати перевагу механізму випромінювальної рекомбінації через самозахоплені екситони Френкеля на кластері C_{60} . Можливість локалізації може бути забезпечена наявністю відносно слабких π -зв'язків, що входять до складу подвійних зв'язків між атомами вуглецю. На короткохвильовій стороні відносно смуги 743 нм можна виділити смуги на 704 нм і 684 нм. Випромінювання в цій області зумовлене локальними структурними дефектами в середовищі молекул C_{60} , а також в результаті спотворення молекулярних орбіталей, що впливає на електронні стани молекул C_{60} (X-пастки) [260]. Крім того, наші дані свідчать про те, що екситони з перенесенням заряду, локалізовані на сусідніх молекулах, також можуть збуджуватися в місцях дефектів нанокристалів C_{60} [261].

Висновки до розділу 6

Досліджено спектри PL PCBM, розчиненого у хлороформі, толуолі та полістиролі при температурах 4,2, 77 та 296 К. Залежно від розчинника та довжини хвилі збуджуючого світла спостерігаються смуги PL з максимумами при 670 і 705 нм. Спостережувана смуга PL при 670 нм пов'язана з нейтральною формою PCBM, а смуга 705 нм – з іонною формою молекули.

Показано можливість зміни PL властивостей нанокластерів меланіну за рахунок фізичної та хімічної абсорбції молекул PCBM на їх поверхні. Виявлено ефект посилення інтенсивності PL PCBM через взаємодію з меланіном. Ефект обумовлений фотоіндукованим перенесенням енергії збудження від меланіну до молекул PCBM, абсорбованих на поверхні нанокластерів меланіну, з наступною випромінювальною рекомбінацією на них. Показана можливість сенсibiliзації PL молекул PCBM меланіном.

Експериментальні дані спектрів PL розчинів природного меланіну з акцептором електронів PCBM в ацетонітрилі свідчать про утворення слабких СТ-комплексів між молекулами меланіну та PCBM. Зокрема, природу смуги 705 нм у розчинах меланіну з PCBM пов'язано з утворенням СТ комплексів між молекулами меланіну та PCBM. Крім того, поява інтенсивних смуг PL 400–430 нм у двокомпонентних системах меланіну з PCBM та гасіння ексимерної смуги меланіну при 460–480 нм пов'язано з утворенням слабких СТ комплексів між мономерними складовими олігомеру меланіну і PCBM.

ВИСНОВКИ

Отже, за підсумками проведення даної дисертаційної роботи вирішена актуальна задача - експериментальне дослідження фотоелектронних властивостей, насамперед фотолюмінісценції, біополімеру меланіну природного і синтетичного походження та композитів на їх основі, встановлення природи електронних переходів та механізмів що їх зумовлюють, дослідження кінетичних властивостей окремих смуг PL та часів життя збуджених станів, що визначають таке свічення. Робота виконана в рамках цільової наукової теми НАН України "Розробка та дослідження нових багатофункціональних матеріалів на основі низьковимірних молекулярних кристалів".

Висновки, що узагальнюють наукові та практичні результати, полягають у наступному:

1. За допомогою спектрів поглинання розчинів меланіну, які описуються безструктурною кривою у вигляді експоненти яка плавно зменшується від UV до IR частини спектру, визначено оптичну ширину забороненої зони на рівні 1.5 eV для природного і 1.35 eV для синтетичного меланіну відповідно. Для нанокластерів меланіну характерна сильна залежність довжини хвилі випромінювання від довжини хвилі збудження. Чим довша довжина хвилі збуджуючого світла, тим більшою є довжина хвилі для максимуму смуги PL. Це пов'язано з різним ступенем внутрішньодискового молекулярного спряження.
2. Встановлено, що в спектрах PL синтетичного і природного меланінів є деякі загальні риси – в спектральному розподілі випромінювання і в динаміці затухання PL після лазерного збудження (смуги з максимумами при 600 і 680). Кінетичні криві затухання PL добре описуються двоекспоненціальною функцією з часами життя PL у пікосекундному та наносекундному діапазонах. Це свідчить про те, що вони схожі за молекулярною структурою та

складом і пов'язано з розташуванням центрів випромінювання цих смуг всередині окремих нанокластерів меланіну. Відмінності в спектрах PL різних типів меланінів зумовлені, зокрема, їх різною розчинністю.

3. За допомогою PL меланіну при низьких температурах, встановлено, що в розчинах меланіну можливі як переддимерні, так і димерні стани, характерні для стекової упаковки хромофорів. В результаті може утворюватись мономерне, ексимерне (ексиплексне) та димерне випромінювання у спектрах PL. Деякі смуги спектрів PL меланіну, в залежності від температури, поводяться як ексимерне випромінювання. Зі зниженням температури внаслідок структурних труднощів зближення молекул що утворюють ексимер, зникає ексимерна PL, пов'язана з переддимерними станами (смуги PL при 600 і 680 нм), а з димерних - залишається і має дуже короткий час життя. Також, у спектрах PL молекулярних розчинів меланіну можна виділити смугу 525 нм, яка спостерігається при кімнатній температурі і зникає при низьких температурах (4,2 К). Це пояснюється наявністю потенціального бар'єру та сильною локалізацією збудженого стану на двох молекулярних дисках.
4. Встановлено природу агрегації нанокластерів природного меланіну за допомогою дослідження композитів меланіну з аніонною ПАР SDBS та катіонним поліметиновим барвником астрафлоксином з утворенням міжмолекулярних СТ комплексів та формуванням станів з перенесенням заряду (СТ- станів). В результаті взаємодії спостерігається затухання ексимерного випромінювання та збільшення інтенсивності свічення вільних екситонів у нанокластерах меланіну. СТ екситони (СТЕ) утворюються і спостерігаються як при кімнатній, так і при низьких температурах (смуги при 600 і 680 нм). Таке випромінювання

виникає в базових агрегатах, коли сусідні молекулярні нанодиски близькі до відстані Ван-дер-Ваальса і утворюють димерні кластери. Таким чином показано, що меланін належить до класу СТ кристалів. Внаслідок виникнення часу затримки 50–180 пс в кінетичних кривих показано, що як EF, так і СТЕ можуть безбар'єрно автолокалізуватися, і не спостерігається свічення вільних екситонів.

5. Для біополімеру меланіну характерна нанокластерна модель, в якій реалізується колективна модель збудження через екситони Фрнекеля (EF) та СТ екситони (СТЕ), що корелює з попередніми дослідженнями оптичних властивостей матеріалу і розширює їх. Запропоновано модель енергетичної структури основного та збудженого станів, відповідальних за оптичні властивості меланіну, яка показує, що в спектрах PL меланіну під час оптичного збудження можна виділити випромінювання EF (390–500 нм) одновимірних полімерних хромофорів меланіну з різним ступенем спряження, які утворюють молекулярний диск та СТЕ, делокалізованих всередині двох або більше молекулярних дисків. Рівні які відповідають СТ-переходам, зміщені у бік менших енергій і, таким чином, розташовані нижче, ніж стани молекулярних EF. Їх енергетична близькість до EF призводить до запозичення сили осцилятора від EF та посилення СТЕ переходів.
6. На прикладі дослідження композитів природного меланіну з акцепторами електронів TNF та PCBM встановлено природу смуг миттєвих спектрів PL та часи життя різних випромінювальних рекомбінаційних процесів цих комплексів і окремих його компонент. Зроблено висновок про утворення міжмолекулярних СТ комплексів між макромолекулами меланіну з TNF і PCBM. Показано можливість сенсibiлізації PL молекул PCBM меланіном

за рахунок фізичної та хімічної абсорбції молекул РСВМ на його поверхні.

7. Для меланіну і композитів на його основі може бути відкрито перспективу до застосування в області молекулярної та біоелектроніки, збереження і генерації енергії, сенсорах, в тому числі для сенсбілізації PL сенсорів. Така можливість розкривається завдяки таким унікальним фізико-хімічним властивостям меланіну як: хімічне та геометричне розупорядкування, широкосмугове оптичне поглинання, зв'язування вільних радикалів, металів та ліків, сильна невидпромінювальна релаксація фотозбуджених електронних станів, гібридна електронно-іонна провідність, її гідратаційна залежність.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Davidenko, S. A.; Kurik, M. V.; Piryatinskii, Y. P.; Verbitsky, A. B. Studies of Melanin Pigments of Different Origin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, 426 (1), 37–45.
<https://doi.org/10.1080/15421400590890705>.
2. Rosei, M. A.; Mosca, L.; Galluzzi, F. Photoelectronic Properties of Synthetic Melanins. *Synth. Met.* **1996**, 76 (1–3), 331–335.
[https://doi.org/10.1016/0379-6779\(95\)03483-Z](https://doi.org/10.1016/0379-6779(95)03483-Z).
3. Grishchuk, V. P.; Davidenko, S. A.; Zholner, I. D.; Verbitskii, A. B.; Kurik, M. V.; Piryatinskii, Y. P. Optical Absorption and Luminescent Properties of Melanin Films. *Tech. Phys. Lett.* **2002**, 28 (11), 896–898.
<https://doi.org/10.1134/1.1526875>.
4. Davidenko, S. A.; Kurik, M. V.; Piryatinskii, Y. P.; Verbitsky, A. B. The Study of Ordered Melanin Films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2008**, 496 (1), 82–89. <https://doi.org/10.1080/15421400802451485>.
5. Verbitsky, A. B.; Rozhin, A. G.; Lutsyk, P. M.; Piryatinski, Y. P.; Perminov, R. J. Complexation in Composite Solutions of Melanin with 2,4,7-Trinitrofluorenone. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, 589 (1), 209–217.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2013.872832>.
6. Kostetskyi, A. O.; Piryatinski, Y. P.; Verbitsky, A. B.; Lutsyk, P. M.; Rozhin, A. G. Effect of the Charge State on the Photoluminescence Spectra of Melanin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2018**, 671 (1), 41–54.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542084>.
7. Kostetskyi, A. O.; Piryatinski, Y. P.; Verbitsky, A. B.; Lutsyk, P. M.; Rozhin, A. G. Dynamics of Electron Transfer in Melanin-Trinitrofluorenone System. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2021**, 718 (1), 50–61.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1861522>.
8. Ambrico, M.; Ambrico, P. F.; Ligonzo, T.; Cardone, A.; Cicco, S. R.; d'Ischia, M.; Farinola, G. M. From Commercial Tyrosine Polymers to a

Tailored Polydopamine Platform: Concepts, Issues and Challenges En Route to Melanin-Based Bioelectronics. *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices* **2015**, 3 (25), 6413–6423.

<https://doi.org/10.1039/c5tc00570a>.

9. Meredith, P.; Tandy, K.; Mostert, A. B. A Hybrid Ionic-Electronic Conductor: Melanin, the First Organic Amorphous Semiconductor? In *Organic Electronics*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2013; pp 91–111.
<https://doi.org/10.1002/9783527650965.ch04>.
10. Mostert, A. B.; Powell, B. J.; Gentle, I. R.; Meredith, P. On the Origin of Electrical Conductivity in the Bio-Electronic Material Melanin. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100 (9), 093701. <https://doi.org/10.1063/1.3688491>.
11. Mostert, A. B.; Powell, B. J.; Pratt, F. L.; Hanson, G. R.; Sarna, T.; Gentle, I. R.; Meredith, P. Role of Semiconductivity and Ion Transport in the Electrical Conduction of Melanin. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, 109 (23), 8943–8947. <https://doi.org/10.1073/pnas.1119948109>.
12. d’Ischia, M.; Wakamatsu, K.; Cicoira, F.; et al. Melanins and Melanogenesis: From Pigment Cells to Human Health and Technological Applications. *Pigment Cell Melanoma Res.* **2015**, 28 (5), 520–544. <https://doi.org/10.1111/pcmr.12393>.
13. Irimia-Vladu, M. “Green” Electronics: Biodegradable and Biocompatible Materials and Devices for Sustainable Future. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (2), 588–610. <https://doi.org/10.1039/c3cs60235d>.
14. Tong, L.; Jing, Y.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. Symmetric All-Quinone Aqueous Battery. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2 (6), 4016–4021. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00691>.
15. Xu, R. Electrochemical Studies On The Biopigment Eumelanin, Ph.D Thesis, University of Montreal, 2020.
https://publications.polymtl.ca/5431/1/2020_RiXu.pdf

16. Meredith, P.; Bettinger, C. J.; Irimia-Vladu, M.; Mostert, A. B.; Schwenn, P. E. Electronic and Optoelectronic Materials and Devices Inspired by Nature. *Rep. Prog. Phys.* **2013**, 76 (3), 034501.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/3/034501>.
17. Meredith, P.; Sarna, T. The Physical and Chemical Properties of Eumelanin. *Pigment Cell Res.* **2006**, 19 (6), 572–594.
<https://doi.org/10.1111/j.1600-0749.2006.00345.x>.
18. Liu, Y.; Ai, K.; Lu, L. Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (9), 5057–5115.
<https://doi.org/10.1021/cr400407a>.
19. Prota, G. *Melanins and Melanogenesis*; Academic Press: San Diego, CA, 1992. <https://doi.org/10.1016/c2009-0-03380-7>.
20. Lin, J. Y.; Fisher, D. E. Melanocyte Biology and Skin Pigmentation. *Nature* **2007**, 445 (7130), 843–850.
<https://doi.org/10.1038/nature05660>.
21. Baraldi, P.; Capelletti, R.; Crippa, P. R.; Romeo, N. Electrical Characteristics and Electret Behavior of Melanin. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126 (7), 1207–1212. <https://doi.org/10.1149/1.2129244>.
22. Bravina, S. L.; Lutsyk, P. M.; Verbitsky, A. B.; Morozovsky, N. V. Ferroelectric-like Behaviour of Melanin: Humidity Effect on Current-Voltage Characteristics. *Mater. Res. Bull.* **2016**, 80, 230–236.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.03.041>.
23. Bridelli, M. G.; Ciati, A.; Crippa, P. R. Binding of Chemicals to Melanins Re-Examined: Adsorption of Some Drugs to the Surface of Melanin Particles. *Biophys. Chem.* **2006**, 119 (2), 137–145.
<https://doi.org/10.1016/j.bpc.2005.06.004>.
24. Hong, L.; Liu, Y.; Simon, J. D. Binding of Metal Ions to Melanin and Their Effects on the Aerobic Reactivity. *Photochem.*

- Photobiol.* **2004**, 80 (3), 477–481. [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2004\)080<0477:BOMITM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2004)080<0477:BOMITM>2.0.CO;2).
25. Samokhvalov, A.; Liu, Y.; Simon, J. D. Characterization of the Fe(III)-Binding Site in Sepia Eumelanin by Resonance Raman Confocal Microspectroscopy. *Photochem. Photobiol.* **2007**, 80 (1), 84–88. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2004.tb00053.x>.
 26. Larsson, B. S. Interaction between Chemicals and Melanin. *Pigment Cell Res.* **1993**, 6 (3), 127–133. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0749.1993.tb00591.x>.
 27. Riesz, J. The Spectroscopic Properties Of Melanin, Ph.D Thesis, University of Queensland, 2007. <http://jenny.riesz.com.au/wp-content/uploads/2013/06/thesis.pdf>
 28. Kostetskyi, A. O.; Piryatinski, Y. P.; Verbitsky, A. B.; Lutsyk, P. M.; Rozhin, A. Time-Resolved Photoluminescence Study of Excited States in Nanostructured Melanin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2020**, 697 (1), 31–48. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1731076>.
 29. Atkins, P. W. *Molecules*; Scientific American Library: New York, NY, 1987.
 30. Cao, W.; Zhou, X.; McCallum, N. C.; Hu, Z.; et al. Unraveling the Structure and Function of Melanin through Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143 (7), 2622–2637. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c12322>.
 31. d’Ischia, M.; Wakamatsu, K.; Napolitano, A.; Briganti, S.; et al. Melanins and Melanogenesis: Methods, Standards, Protocols. *Pigment Cell Melanoma Res.* **2013**, 26 (5), 616–633. <https://doi.org/10.1111/pcmr.12121>.
 32. Mostert, A. B. Melanin, the What, the Why and the How: An Introductory Review for Materials Scientists Interested in Flexible and Versatile Polymers. *Polymers (Basel)* **2021**, 13 (10), 1670. <https://doi.org/10.3390/polym13101670>.

33. Nicolaus, R. A.; Piattelli, M.; Fattorusso, E. The Structure of Melanins and Melanogenesis—IV. *Tetrahedron* **1964**, 20 (5), 1163–1172.
[https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(01\)98983-5](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(01)98983-5).
34. McGinness, J. E. Mobility Gaps: A Mechanism for Band Gaps in Melanins. *Science* **1972**, 177 (4052), 896–897.
<https://doi.org/10.1126/science.177.4052.896>.
35. McGinness, J.; Corry, P.; Proctor, P. Amorphous Semiconductor Switching in Melanins. *Science* **1974**, 183 (4127), 853–855.
<https://doi.org/10.1126/science.183.4127.853>.
36. Mostert, A. B. On the Free Radical Redox Chemistry of 5,6-Dihydroxyindole. *Chem. Phys.* **2021**, 546 (111158), 111158.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111158>.
37. Ito, S.; Sugumaran, M.; Wakamatsu, K. Chemical Reactivities of Ortho-Quinones Produced in Living Organisms: Fate of Quinonoid Products Formed by Tyrosinase and Phenoloxidase Action on Phenols and Catechols. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21 (17), 6080.
<https://doi.org/10.3390/ijms21176080>.
38. Sugumaran, M.; Evans, J.; Ito, S.; Wakamatsu, K. Nonenzymatic Spontaneous Oxidative Transformation of 5,6-Dihydroxyindole. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21 (19), 7321. <https://doi.org/10.3390/ijms21197321>.
39. Sugumaran, M. Reactivities of Quinone Methides versus O-Quinones in Catecholamine Metabolism and Eumelanin Biosynthesis. *Int. J. Mol. Sci.* **2016**, 17 (9), 1576. <https://doi.org/10.3390/ijms17091576>.
40. Blois, M. S. The Melanins: Their Synthesis and Structure. In *Photochemical and Photobiological Reviews*; Springer US: Boston, MA, 1978; pp 115–134.
41. Pezzella, A.; d’Ischia, M.; Napolitano, A.; et al. An Integrated Approach to the Structure of Sepia Melanin. Evidence for a High Proportion of Degraded 5,6-Dihydroxyindole-2-Carboxylic Acid Units in the Pigment

- Backbone. *Tetrahedron* **1997**, 53 (24), 8281–8286.
[https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(97\)00494-8](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(97)00494-8).
42. Sarna, T.; Swartz, H. M. Interactions of Melanin with Oxygen (and Related Species). In *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*; Elsevier, 1993; pp 129–169.
43. D’Ischia, M.; Napolitano, A.; Pezzella, A.; Land, E. J.; Ramsden, C. A.; Riley, P. A. 5,6-Dihydroxyindoles and Indole-5,6-Diones. *ChemInform* **2006**, 37 (7).
<https://doi.org/10.1002/chin.200607258>.
44. Chen, C.-T.; Martin-Martinez, F. J.; Jung, G. S.; Buehler, M. J. Polydopamine and Eumelanin Molecular Structures Investigated with Ab Initio Calculations. *Chem. Sci.* **2017**, 8 (2), 1631–1641.
<https://doi.org/10.1039/c6sc04692d>.
45. Felix, C. C.; Hyde, J. S.; Sarna, T.; Sealy, R. C. Interactions of Melanin with Metal Ions. Electron Spin Resonance Evidence for Chelate Complexes of Metal Ions with Free Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100 (12), 3922–3926. <https://doi.org/10.1021/ja00480a044>.
46. Chio, S. S.; Hyde, J. S.; Sealy, R. C. Temperature-Dependent Paramagnetism in Melanin Polymers. *Arch. Biochem. Biophys.* **1980**, 199 (1), 133–139. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(80\)90265-9](https://doi.org/10.1016/0003-9861(80)90265-9).
47. Chio, S. S.; Hyde, J. S.; Sealy, R. C. Paramagnetism in Melanins: PH Dependence. *Arch. Biochem. Biophys.* **1982**, 215 (1), 100–106.
[https://doi.org/10.1016/0003-9861\(82\)90283-1](https://doi.org/10.1016/0003-9861(82)90283-1).
48. Mostert, A. B.; Hanson, G. R.; Sarna, T.; et al. Hydration-Controlled X-Band EPR Spectroscopy: A Tool for Unravelling the Complexities of the Solid-State Free Radical in Eumelanin. *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117 (17), 4965–4972. <https://doi.org/10.1021/jp401615e>.

49. Wakamatsu, K.; Ito, S. Advanced Chemical Methods in Melanin Determination. *Pigment Cell Res.* **2002**, *15* (3), 174–183.
<https://doi.org/10.1034/j.1600-0749.2002.02017.x>.
50. Prota, G. Melanins, Melanogenesis and Melanocytes: Looking at Their Functional Significance from the Chemist's Viewpoint: Melanin Chemistry. *Pigment Cell Res.* **2000**, *13* (4), 283–293.
<https://doi.org/10.1034/j.1600-0749.2000.130412.x>.
51. Ito, S. A Chemist's View of Melanogenesis. *Pigment Cell Res.* **2003**, *16* (3), 230–236. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0749.2003.00037.x>.
52. Edge, R.; d'Ischia, M.; Land, E. J.; et al. Dopaquinone Redox Exchange with Dihydroxyindole and Dihydroxyindole Carboxylic Acid. *Pigment Cell Res.* **2006**, *19* (5), 443–450. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0749.2006.00327.x>.
53. Panzella, L.; Ebato, A.; Napolitano, A.; Koike, K. The Late Stages of Melanogenesis: Exploring the Chemical Facets and the Application Opportunities. *Int. J. Mol. Sci.* **2018**, *19* (6), 1753.
<https://doi.org/10.3390/ijms19061753>.
54. Ito, S.; Wakamatsu, K. Chemistry of Mixed Melanogenesis--Pivotal Roles of Dopaquinone. *Photochem. Photobiol.* **2008**, *84* (3), 582–592.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2007.00238.x>.
55. Swan, G. A. Structure, Chemistry, and Biosynthesis of the Melanins. *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **1974**, *31* (0), 521–582.
https://doi.org/10.1007/978-3-7091-7094-6_9.
56. d'Ischia, M.; Napolitano, A.; Pezzella, A.; Meredith, P.; Sarna, T. Chemical and Structural Diversity in Eumelanins: Unexplored Bio-Optoelectronic Materials. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2009**, *48* (22), 3914–3921. <https://doi.org/10.1002/anie.200803786>.
57. Cheng, J.; Moss, S. C.; Eisner, M.; Zschack, P. X-Ray Characterization of Melanins--I. *Pigment Cell Res.* **1994**, *7* (4), 255–262.
<https://doi.org/10.1111/j.1600-0749.1994.tb00060.x>.

58. Cheng, J.; Moss, S. C.; Eisner, M. X-Ray Characterization of Melanins--II. *Pigment Cell Res.* **1994**, 7 (4), 263–273.
<https://doi.org/10.1111/j.1600-0749.1994.tb00061.x>.
59. Gallas, J. M.; Littrell, K. C.; Seifert, S.; Zajac, G. W.; Thiagarajan, P. Solution Structure of Copper Ion-Induced Molecular Aggregates of Tyrosine Melanin. *Biophys. J.* **1999**, 77 (2), 1135–1142.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(99\)76964-X](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(99)76964-X).
60. Gallas, J. M.; Zajac, G. W.; Sarna, T.; Stotter, P. L. Structural Differences in Unbleached and Mildly-Bleached Synthetic Tyrosine-Derived Melanins Identified by Scanning Probe Microscopies: Unbleached and Mildly-Bleached Synthetic Tyrosine-Derived Melanins. *Pigment Cell Res.* **2000**, 13 (2), 99–108. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0749.2000.130208.x>.
61. Watt, A. A. R.; Bothma, J. P.; Meredith, P. The Supramolecular Structure of Melanin. *Soft Matter* **2009**, 5 (19), 3754.
<https://doi.org/10.1039/b902507c>.
62. Clancy, C. M. R.; Nofsinger, J. B.; Hanks, R. K.; Simon, J. D. A Hierarchical Self-Assembly of Eumelanin. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (33), 7871–7873. <https://doi.org/10.1021/jp001630q>.
63. Zajac, G. W.; Gallas, J. M.; Cheng, J.; et al. The Fundamental Unit of Synthetic Melanin: A Verification by Tunneling Microscopy of X-Ray Scattering Results. *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.* **1994**, 1199 (3), 271–278. [https://doi.org/10.1016/0304-4165\(94\)90006-x](https://doi.org/10.1016/0304-4165(94)90006-x).
64. Díaz, P.; Gimeno, Y.; Carro, P.; et al. Electrochemical Self-Assembly of Melanin Films on Gold. *Langmuir* **2005**, 21 (13), 5924–5930.
<https://doi.org/10.1021/la0469755>.
65. Nofsinger, J. B.; Forest, S. E.; Eibest, et al. Probing the Building Blocks of Eumelanins Using Scanning Electron Microscopy: Probing Eumelanins Using SEM. *Pigment Cell Res.* **2000**, 13 (3), 179–184.
<https://doi.org/10.1034/j.1600-0749.2000.130310.x>.

66. Stark, K. B.; Gallas, J. M.; Zajac, et al. Effect of Stacking and Redox State on Optical Absorption Spectra of Melanins -- Comparison of Theoretical and Experimental Results. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (5), 1970–1977. <https://doi.org/10.1021/jp046710z>.
67. Clancy, C. M. R.; Simon, J. D. Ultrastructural Organization of Eumelanin from *Sepia Officinalis* Measured by Atomic Force Microscopy. *Biochemistry* **2001**, *40* (44), 13353–13360. <https://doi.org/10.1021/bi010786t>.
68. Lorite, G. S.; Coluci, V. R.; da Silva, M. I. N.; et al. Synthetic Melanin Films: Assembling Mechanisms, Scaling Behavior, and Structural Properties. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99* (11), 113511. <https://doi.org/10.1063/1.2200401>.
69. Pezzella, A.; Napolitano, A.; d’Ischia, M.; et al. Identification of Partially Degraded Oligomers of 5,6-Dihydroxyindole-2-Carboxylic Acid In *Sepia* Melanin by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11* (4), 368–372. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0231\(19970228\)11:4<368::aid-rcm859>3.0.co;2-e](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0231(19970228)11:4<368::aid-rcm859>3.0.co;2-e).
70. Batagin-Neto, A.; Bronze-Uhle, E. S.; Graeff, C. F. de O. Electronic Structure Calculations of ESR Parameters of Melanin Units. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (11), 7264–7274. <https://doi.org/10.1039/c4cp05256k>.
71. Sarna, T.; Plonka, P. M. Biophysical Studies of Melanin. In *Biomedical EPR, Part A: Free Radicals, Metals, Medicine, and Physiology*; Springer-Verlag: New York, 2006; pp 125–146.
72. Nighswander-Rempel, S. P.; Riesz, J.; Gilmore, J.; et al. Quantitative Fluorescence Excitation Spectra of Synthetic Eumelanin. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (43), 20629–20635. <https://doi.org/10.1021/jp053704+>.

73. Nighswander-Rempel, S. P.; Riesz, J.; Gilmore, J.; Meredith, P. A Quantum Yield Map for Synthetic Eumelanin. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (19), 194901. <https://doi.org/10.1063/1.2075147>.
74. Nighswander-Rempel, S. P.; Mahadevan, I. B.; Rubinsztein-Dunlop, H.; Meredith, P. Time-Resolved and Steady-State Fluorescence Spectroscopy of Eumelanin and Indolic Polymers. *Photochem. Photobiol.* **2007**, *83* (6), 1449–1454. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2007.00186.x>.
75. Perna, G.; Frassanito, M. C.; Palazzo, G.; et al. Fluorescence Spectroscopy of Synthetic Melanin in Solution. *J. Lumin.* **2009**, *129* (1), 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.07.014>.
76. Perna, G.; Palazzo, G.; Mallardi, A.; Capozzi, V. Fluorescence Properties of Natural Eumelanin Biopolymer. *J. Lumin.* **2011**, *131* (8), 1584–1588. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.03.055>.
77. Perna, G.; Capozzi, V. Optical Spectroscopy and Structural Properties of Synthetic and Natural Eumelanin. In *Melanin: Biosynthesis, functions & health effects*; Ma, X.-P., Sun, X.-X., Eds.; Nova Science Publishers: Hauppauge, NY, 2012; pp 191–212.
78. Bilińska, B. Progress of Infrared Investigations of Melanin Structures. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1996**, *52* (9), 1157–1162. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(96\)01691-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(96)01691-1).
79. Bridelli, M. G.; Crippa, P. R. Infrared and Water Sorption Studies of the Hydration Structure and Mechanism in Natural and Synthetic Melanin. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (29), 9381–9390. <https://doi.org/10.1021/jp101833k>.
80. Galván, I.; Jorge, A.; Ito, K.; et al. Raman Spectroscopy as a Non-Invasive Technique for the Quantification of Melanins in Feathers and Hairs. *Pigment Cell Melanoma Res.* **2013**, *26* (6), 917–923. <https://doi.org/10.1111/pcmr.12140>.

81. Jastrzebska, M. M.; Isotalo, H.; Paloheimo, J.; Stubb, H. Electrical Conductivity of Synthetic DOPA-Melanin Polymer for Different Hydration States and Temperatures. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **1995**, 7 (7), 577–586. <https://doi.org/10.1163/156856295x00490>.
82. Jastrzebska, M. M.; Jussila, S.; Jastrzebska, M. M. Dielectric Response and a.c. Conductivity of Synthetic Dopa-Melanin Polymer. *J. Mater. Sci.* **1998**, 33 (16), 4023–4028. <https://doi.org/10.1023/a:1004449631857>.
83. Mostert, A.; Meredith, P.; Powell, B.; Gentle, I.; Hanson, G.; Pratt, F. Understanding Melanin: A Nano-Based Material for the Future. In *Nanomaterials*; Pan Stanford, 2016; pp 175–202. <https://doi.org/10.1201/b20041-6>.
84. Reali, M.; Gouda, A.; Bellemare, J.; et al. Electronic Transport in the Biopigment Sepia Melanin. *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, 3 (8), 5244–5252. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00373>.
85. Reali, M.; Saini, P.; Santato, C. Electronic and Protonic Transport in Bio-Sourced Materials: A New Perspective on Semiconductivity. *Mater. Adv.* **2021**, 2 (1), 15–31. <https://doi.org/10.1039/d0ma00579g>.
86. Sheliakina, M.; Mostert, A. B.; Meredith, P. Decoupling Ionic and Electronic Currents in Melanin. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28 (46), 1805514. <https://doi.org/10.1002/adfm.201805514>.
87. Wünsche, J.; Deng, Y.; Kumar, P.; et al. Protonic and Electronic Transport in Hydrated Thin Films of the Pigment Eumelanin. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (2), 436–442. <https://doi.org/10.1021/cm502939r>.
88. Xu, R.; Prontera, C. T.; Di Mauro, E.; et al. An Electrochemical Study of Natural and Chemically Controlled Eumelanin. *APL Mater.* **2017**, 5 (12), 126108. <https://doi.org/10.1063/1.5000161>.
89. Bravina, S. L.; Lutsyk, P. M.; Verbitsky, A. B.; Morozovsky, N. V. The Peculiarities of Dynamic Current-Voltage and Charge-Voltage Loops and Transient Currents of Melanin under Pulse Hydration. *arXiv*

[physics.bio-ph], 2019.

<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1901/1901.02502.pdf>.

90. Stark, K. B.; Gallas, J. M.; Zajac, G. W.; et al. Spectroscopic Study and Simulation from Recent Structural Models for Eumelanin: II. Oligomers. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (41), 11558–11562.
<https://doi.org/10.1021/jp034965r>.
91. Stark, K. B.; Gallas, J. M.; Zajac, G. W.; et al. Spectroscopic Study and Simulation from Recent Structural Models for Eumelanin: I. Monomer, Dimers. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (13), 3061–3067.
<https://doi.org/10.1021/jp0266594>.
92. Bochenek, K.; Gudowska-Nowak, E. Fundamental Building Blocks of Eumelanins: Electronic Properties of Indolequinone-Dimers. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373* (5–6), 532–538. [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(03\)00629-8](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(03)00629-8).
93. da Silva, M. I. N.; Dezidério, S. N.; Gonzalez, J. C.; et al. Synthetic Melanin Thin Films: Structural and Electrical Properties. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96* (10), 5803–5807. <https://doi.org/10.1063/1.1803629>.
94. Wünsche, J.; Cicoira, F.; Graeff, C. F. O.; Santato, C. Eumelanin Thin Films: Solution-Processing, Growth, and Charge Transport Properties. *J. Mater. Chem. B Mater. Biol. Med.* **2013**, *1* (31), 3836–3842.
<https://doi.org/10.1039/c3tb20630k>.
95. Wünsche, J.; Cardenas, L.; Rosei, F.; et al. In Situ Formation of Dendrites in Eumelanin Thin Films between Gold Electrodes. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (45), 5591–5598.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201300715>.
96. Migliaccio, L.; Gryszel, M.; Derek, V.; et al. Aqueous Photo(Electro)Catalysis with Eumelanin Thin Films. *Mater. Horiz.* **2018**, *5* (5), 984–990. <https://doi.org/10.1039/c8mh00715b>.
97. Madkhali, N.; Alqahtani, H. R.; Alterary, S.; et al. Characterization and Electrochemical Deposition of Natural Melanin Thin Films. *Arab. J.*

Chem. **2020**, *13* (4), 4987–4993.

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.01.021>.

98. Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (14), 5525–5534.
<https://doi.org/10.1021/ja00170a016>
99. Bothma, J. P.; de Boor, J.; Divakar, U.; et al. Device-Quality Electrically Conducting Melanin Thin Films. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (18), 3539–3542.
<https://doi.org/10.1002/adma.200703141>.
100. Kim, Y. J.; Khetan, A.; Wu, W.; et al. Evidence of Porphyrin-like Structures in Natural Melanin Pigments Using Electrochemical Fingerprinting. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (16), 3173–3180.
<https://doi.org/10.1002/adma.201504650>.
101. Kaxiras, E.; Tsolakidis, A.; Zonios, G.; Meng, S. Structural Model of Eumelanin. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (21), 218102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.218102>.
102. Meng, S.; Kaxiras, E. Mechanisms for Ultrafast Nonradiative Relaxation in Electronically Excited Eumelanin Constituents. *Biophys. J.* **2008**, *95* (9), 4396–4402. <https://doi.org/10.1529/biophysj.108.135756>.
103. Panzella, L.; Gentile, G.; D’Errico, G.; et al. Atypical Structural and π -Electron Features of a Melanin Polymer That Lead to Superior Free-Radical-Scavenging Properties. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2013**, *52* (48), 12684–12687. <https://doi.org/10.1002/anie.201305747>.
104. d’Ischia, M.; Napolitano, A.; Ball, V.; et al. Polydopamine and Eumelanin: From Structure-Property Relationships to a Unified Tailoring Strategy. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (12), 3541–3550.
<https://doi.org/10.1021/ar500273y>.
105. Ito, S. Reexamination of the Structure of Eumelanin. *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.* **1986**, *883* (1), 155–161. [https://doi.org/10.1016/0304-4165\(86\)90146-7](https://doi.org/10.1016/0304-4165(86)90146-7).

106. Pezzella, A.; Vogna, D.; Prota, G. Atropoisomeric Melanin Intermediates by Oxidation of the Melanogenic Precursor 5,6-Dihydroxyindole-2-Carboxylic Acid under Biomimetic Conditions. *Tetrahedron* **2002**, 58 (19), 3681–3687. [https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(02\)00335-6](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(02)00335-6).
107. Al-Kazwini, A. T.; O'Neill, P.; Adams, G. E.; et al. One-Electron Oxidation of Methoxylated and Hydroxylated Indoles by Azide. 1. Characterization of the Primary Indolic Radicals. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94 (17), 6666–6670. <https://doi.org/10.1021/j100380a028>.
108. Meredith, P.; Powell, B. J.; Riesz, J.; et al. Towards Structure-Property-Function Relationships for Eumelanin. *Soft Matter* **2006**, 2 (1), 37–44. <https://doi.org/10.1039/b511922g>.
109. Longuet-Higgins, H. C. On the Origin of the Free Radical Property of Melanins. *Arch. Biochem. Biophys.* **1960**, 86, 231–232. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(60\)90410-0](https://doi.org/10.1016/0003-9861(60)90410-0).
110. Pullman, A.; Pullman, B. The Band Structure of Melanins. *Biochim. Biophys. Acta* **1961**, 54 (2), 384–385. [https://doi.org/10.1016/0006-3002\(61\)90389-4](https://doi.org/10.1016/0006-3002(61)90389-4).
111. Galvão, D. S.; Caldas, M. J. Polymerization of 5,6-indolequinone: A View into the Band Structure of Melanins. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88 (6), 4088–4091. <https://doi.org/10.1063/1.453810>.
112. Galvão, D. S.; Caldas, M. J. Theoretical Investigation of Model Polymers for Eumelanins. I. Finite and Infinite Polymers. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92 (4), 2630–2636. <https://doi.org/10.1063/1.457957>.
113. Galvão, D. S.; Caldas, M. J. Theoretical Investigation of Model Polymers for Eumelanins. II. Isolated Defects. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93 (4), 2848–2853. <https://doi.org/10.1063/1.459676>.
114. Thathachari, Y. T.; Blois, M. S. Physical Studies on Melanins. *Biophys. J.* **1969**, 9 (1), 77–89. [https://doi.org/10.1016/s0006-3495\(69\)86370-8](https://doi.org/10.1016/s0006-3495(69)86370-8).

115. Büngeler, A.; Hämisch, B.; Strube, O. I. The Supramolecular Buildup of Eumelanin: Structures, Mechanisms, Controllability. *Int. J. Mol. Sci.* **2017**, *18* (9). <https://doi.org/10.3390/ijms18091901>.
116. Liu, Y.; Simon, J. D. Metal-Ion Interactions and the Structural Organization of Sepia Eumelanin. *Pigment Cell Res.* **2005**, *18* (1), 42–48. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0749.2004.00197.x>.
117. Liu, Y.; Simon, J. D. The Effect of Preparation Procedures on the Morphology of Melanin from the Ink Sac of Sepia Officinalis. *Pigment Cell Res.* **2003**, *16* (1), 72–80. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0749.2003.00009.x>.
118. Kim, D. J.; Ju, K.-Y.; Lee, J.-K. The Synthetic Melanin Nanoparticles Having an Excellent Binding Capacity of Heavy Metal Ions. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33* (11), 3788–3792. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.11.3788>.
119. Arzillo, M.; Mangiapia, G.; Pezzella, A.; et al. Eumelanin Buildup on the Nanoscale: Aggregate Growth/Assembly and Visible Absorption Development in Biomimetic 5,6-Dihydroxyindole Polymerization. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (8), 2379–2390. <https://doi.org/10.1021/bm3006159>.
120. Lampel, A.; McPhee, S. A.; Park, H.-A.; et al. Polymeric Peptide Pigments with Sequence-Encoded Properties. *Science* **2017**, *356* (6342), 1064–1068. <https://doi.org/10.1126/science.aal5005>.
121. d’Ischia, M.; Messersmith, P. B. From Sequence to Color. *Science* **2017**, *356* (6342), 1011–1012. <https://doi.org/10.1126/science.aan5198>.
122. Donato, L.; Algieri, C.; Rizzi, A.; Giorno, L. Kinetic Study of Tyrosinase Immobilized on Polymeric Membrane. *J. Memb. Sci.* **2014**, *454*, 346–350. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.029>.
123. Xiao, M.; Li, Y.; Allen, M. C.; et al. Bio-Inspired Structural Colors Produced via Self-Assembly of Synthetic Melanin Nanoparticles. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5454–5460. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01298>.

124. Xiao, M.; Li, Y.; Zhao, J.; et al. Stimuli-Responsive Structurally Colored Films from Bioinspired Synthetic Melanin Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (15), 5516–5521.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02127>.
125. Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science* **2007**, 318 (5849), 426–430. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>.
126. Kang, S. M.; Hwang, N. S.; Yeom, J.; et al. One-Step Multipurpose Surface Functionalization by Adhesive Catecholamine. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22 (14), 2949–2955.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201200177>.
127. Kasemset, S.; Lee, A.; Miller, D. J.; et al. Effect of Polydopamine Deposition Conditions on Fouling Resistance, Physical Properties, and Permeation Properties of Reverse Osmosis Membranes in Oil/Water Separation. *J. Memb. Sci.* **2013**, 425–426, 208–216.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.049>.
128. Strube, O. I.; Büngeler, A.; Bremser, W. Site-Specific in Situ Synthesis of Eumelanin Nanoparticles by an Enzymatic Autodeposition-like Process. *Biomacromolecules* **2015**, 16 (5), 1608–1613.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00187>.
129. Strube, O. I.; Büngeler, A.; Bremser, W. Enzyme-Mediated in Situ Synthesis and Deposition of Nonaggregated Melanin Protoparticles. *Macromol. Mater. Eng.* **2016**, 301 (7), 801–804.
<https://doi.org/10.1002/mame.201500315>.
130. Büngeler, A.; Hämisch, B.; Huber, K.; et al. Insight into the Final Step of the Supramolecular Buildup of Eumelanin. *Langmuir* **2017**, 33 (27), 6895–6901. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01634>.
131. Boisvert, D. Self Assembly And Polymerization Of Melanin Building Blocks For Sustainable Electronics, M.Sc. Thesis, École Polytechnique

de Montréal, 2018.

https://publications.polymtl.ca/3198/1/2018_DominicBoisvert.pdf.

132. Chen, C.-T.; Chuang, C.; Cao, J.; et al. Excitonic Effects from Geometric Order and Disorder Explain Broadband Optical Absorption in Eumelanin. *Nat. Commun.* **2014**, 5 (1), 3859.
<https://doi.org/10.1038/ncomms4859>.
133. Panzella, L.; Pezzella, A.; Napolitano, A.; d'Ischia, M. The First 5,6-Dihydroxyindole Tetramer by Oxidation of 5,5',6,6'-Tetrahydroxy- 2,4'-Biindolyl and an Unexpected Issue of Positional Reactivity En Route to Eumelanin-Related Polymers. *Org. Lett.* **2007**, 9 (7), 1411–1414.
<https://doi.org/10.1021/ol070268w>.
134. Pezzella, A.; Panzella, L.; Natangelo, A.; et al. 5,6-Dihydroxyindole Tetramers with “Anomalous” Interunit Bonding Patterns by Oxidative Coupling of 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-2,7'-Biindolyl: Emerging Complexities on the Way toward an Improved Model of Eumelanin Buildup. *J. Org. Chem.* **2007**, 72 (24), 9225–9230.
<https://doi.org/10.1021/jo701652y>.
135. Reale, S.; Crucianelli, M.; Pezzella, A.; et al. Exploring the Frontiers of Synthetic Eumelanin Polymers by High-Resolution Matrix-Assisted Laser/Desorption Ionization Mass Spectrometry: Eumelanins at Their Mass Limits Studied by MALDI Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2012**, 47 (1), 49–53. <https://doi.org/10.1002/jms.2025>.
136. Micillo, R.; Panzella, L.; Koike, K.; et al. “Fifty Shades” of Black and Red or How Carboxyl Groups Fine Tune Eumelanin and Pheomelanin Properties. *Int. J. Mol. Sci.* **2016**, 17 (5), 746.
<https://doi.org/10.3390/ijms17050746>.
137. Chen, C.-T.; Ball, V.; de Almeida Gracio, J. J.; et al. Self-Assembly of Tetramers of 5,6-Dihydroxyindole Explains the Primary Physical Properties of Eumelanin: Experiment, Simulation, and Design. *ACS Nano* **2013**, 7 (2), 1524–1532. <https://doi.org/10.1021/nn305305d>.

138. Ancans, J.; Tobin, D. J.; Hoogduijn, M. J.; et al. Melanosomal PH Controls Rate of Melanogenesis, Eumelanin/Phaeomelanin Ratio and Melanosome Maturation in Melanocytes and Melanoma Cells. *Exp. Cell Res.* **2001**, 268 (1), 26–35. <https://doi.org/10.1006/excr.2001.5251>.
139. Fritzsche, H. Amorphous Matter: Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. N. F. Mott and E. A. Davis. Oxford University Press, New York, 1971. Xiv, 438 Pp., Illus. \$24. International Series of Monographs on Physics. *Science* **1972**, 176 (4039), 1117–1117. <https://doi.org/10.1126/science.176.4039.1117>.
140. Wolbarsht, M. L.; Walsh, A. W.; George, G. Melanin, a Unique Biological Absorber. *Appl. Opt.* **1981**, 20 (13), 2184. <https://doi.org/10.1364/ao.20.002184>.
141. Riesz, J.; Gilmore, J.; Meredith, P. Quantitative Photoluminescence of Broad Band Absorbing Melanins: A Procedure to Correct for Inner Filter and Re-Absorption Effects. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, 61 (9), 2153–2160. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.08.014>.
142. J Riesz, J.; Gilmore, J.; Meredith, P. Quantitative Scattering of Melanin Solutions. *Biophys. J.* **2006**, 90 (11), 4137–4144. <https://doi.org/10.1529/biophysj.105.075713>.
143. Riesz, J.; Sarna, T.; Meredith, P. Radiative Relaxation in Synthetic Pheomelanin. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (28), 13985–13990. <https://doi.org/10.1021/jp054869l>.
144. Vitkin, I. A.; Woolsey, J.; Wilson, B. C.; Anderson, R. R. OPTICAL AND THERMAL CHARACTERIZATION OF NATURAL (Sepia Officinalis) MELANIN. *Photochem. Photobiol.* **1994**, 59 (4), 455–462. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1994.tb05064.x>.
145. Xu, R.; Gouda, A.; Caso, M. F.; Soavi, F.; Santato, C. Melanin: A Greener Route to Enhance Energy Storage under Solar Light. *ACS Omega* **2019**, 4 (7), 12244–12251. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01039>.

146. Tran, M. L.; Powell, B. J.; Meredith, P. Chemical and Structural Disorder in Eumelanins: A Possible Explanation for Broadband Absorbance. *Biophys. J.* **2006**, *90* (3), 743–752. <https://doi.org/10.1529/biophysj.105.069096>.
147. Meng, S.; Kaxiras, E. Theoretical Models of Eumelanin Protomolecules and Their Optical Properties. *Biophys. J.* **2008**, *94* (6), 2095–2105. <https://doi.org/10.1529/biophysj.107.121087>.
148. Dreyer, D. R.; Miller, D. J.; Freeman, B. D.; Paul, D. R.; Bielawski, C. W. Elucidating the Structure of Poly(Dopamine). *Langmuir* **2012**, *28* (15), 6428–6435. <https://doi.org/10.1021/la204831b>.
149. Antidormi, A.; Melis, C.; Canadell, E.; Colombo, L. Understanding the Polymerization Process of Eumelanin by Computer Simulations. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces* **2018**, *122* (49), 28368–28374. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09484>.
150. Ghosh, P.; Ghosh, D. Elucidating the Photoprotection Mechanism of Eumelanin Monomers. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121* (24), 5988–5994. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05123>.
151. Vahidzadeh, E.; Kalra, A. P.; Shankar, K. Melanin-Based Electronics: From Proton Conductors to Photovoltaics and Beyond. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *122*, 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.09.026>.
152. Beenken, W. J. D.; Pullerits, T. Excitonic Coupling in Polythiophenes: Comparison of Different Calculation Methods. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (5), 2490–2495. <https://doi.org/10.1063/1.1636460>.
153. Ju, K.-Y.; Fischer, M. C.; Warren, W. S. Understanding the Role of Aggregation in the Broad Absorption Bands of Eumelanin. *ACS Nano* **2018**, *12* (12), 12050–12061. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b04905>.
154. Meredith, P.; Riesz, J. Radiative Relaxation Quantum Yields for Synthetic Eumelanin. *Photochem. Photobiol.* **2007**, *79* (2), 211–216. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2004.tb00012.x>.

155. Li, W.; Patil, A.; Zhou, X.; et al. Characterization of Broadband Complex Refractive Index of Synthetic Melanin Coatings and Their Changes after Ultraviolet Irradiation. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *117* (20), 203701. <https://doi.org/10.1063/5.0024229>.
156. Teuchner, K.; Ehlert, J.; Freyer, W.; et al. Fluorescence Studies of Melanin by Stepwise Two-Photon Femtosecond Laser Excitation. *J. Fluoresc.* **2000**, *10* (3), 275–275. <https://doi.org/10.1023/a:1009453228102>.
157. Simon, J. D. Spectroscopic and Dynamic Studies of the Epidermal Chromophores Trans-Urocanic Acid and Eumelanin. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (5), 307–313. <https://doi.org/10.1021/ar970250t>.
158. Forest, S. E.; Lam, W. C.; Millar, D. P.; et al. A Model for the Activated Energy Transfer within Eumelanin Aggregates. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (4), 811–814. <https://doi.org/10.1021/jp992137l>.
159. Forest, S. E.; Simon, J. D. Wavelength-Dependent Photoacoustic Calorimetry Study of Melanin. *Photochem. Photobiol.* **1998**, *68* (3), 296–298. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1998.tb09684.x>.
160. Gonçalves, P. J.; Filho, O. B.; Graeff, C. F. O. Effects of Hydrogen on the Electronic Properties of Synthetic Melanin. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99* (10), 104701. <https://doi.org/10.1063/1.2201691>.
161. Strzelecka, T. Semiconductor Properties of Natural Melanins. *Physiol. Chem. Phys.* **1982**, *14* (3), 223–231.
162. Strzelecka, T. A Band Model for Synthetic Dopa-Melanin. *Physiol. Chem. Phys.* **1982**, *14* (3), 219–222.
163. Osak, W.; Tkacz, K.; Czternastek, H.; Siawinski, J. I -V Characteristics and Electrical Conductivity of Synthetic Melanin. *Biopolymers* **1989**, *28* (11), 1885–1890. <https://doi.org/10.1002/bip.360281105>.
164. Abbas, M.; D'Amico, F.; Morresi, L.; et al. Structural, Electrical, Electronic and Optical Properties of Melanin Films. *Eur. Phys. J. E Soft*

- Matter* **2009**, 28 (3), 285–291. <https://doi.org/10.1140/epje/i2008-10437-9>.
165. Motovilov, K. A.; Grinenko, V.; Savinov, M.; et al. Redox Chemistry in the Pigment Eumelanin as a Function of Temperature Using Broadband Dielectric Spectroscopy. *RSC Adv.* **2019**, 9 (7), 3857–3867. <https://doi.org/10.1039/c8ra09093a>.
166. Capozzi, V.; Perna, G.; Carmone, P.; et al. Optical and Photoelectronic Properties of Melanin. *Thin Solid Films* **2006**, 511–512, 362–366. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.065>.
167. Crippa, P. R.; Cristofolletti, V.; Romeo, N. A Band Model for Melanin Deduced from Optical Absorption and Photoconductivity Experiments. *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.* **1978**, 538 (1), 164–170. [https://doi.org/10.1016/0304-4165\(78\)90260-x](https://doi.org/10.1016/0304-4165(78)90260-x).
168. Culp, C. H.; Eckels, D. E.; Sidles, P. H. Threshold Switching in Melanin. *J. Appl. Phys.* **1975**, 46 (8), 3658–3660. <https://doi.org/10.1063/1.322094>.
169. Filatovs, J.; McGinness, J.; Corry, P. Thermal and Electronic Contributions to Switching in Melanins. *Biopolymers* **1976**, 15 (11), 2309–2312. <https://doi.org/10.1002/bip.1976.360151120>.
170. Powell, M. R.; Rosenberg, B. The Nature of the Charge Carriers in Solvated Biomacromolecules. *J. Bioenerg. Biomembr.* **1970**, 1 (6), 493–509. <https://doi.org/10.1007/bf01517187>.
171. Mostert, A. B.; Davy, K. J. P.; Ruggles, J. L.; et al. Gaseous Adsorption in Melanins: Hydrophilic Biomacromolecules with High Electrical Conductivities. *Langmuir* **2010**, 26 (1), 412–416. <https://doi.org/10.1021/la901290f>.
172. Clulow, A. J.; Mostert, A. B.; Sheliakina, M.; et al. The Structural Impact of Water Sorption on Device-Quality Melanin Thin Films. *Soft Matter* **2017**, 13 (21), 3954–3965. <https://doi.org/10.1039/c6sm02420c>.

173. Rienecker, S. B.; Mostert, A. B.; Schenk, G.; Hanson, G. R.; Meredith, P. Heavy Water as a Probe of the Free Radical Nature and Electrical Conductivity of Melanin. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (48), 14994–15000. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08970>.
174. Mostert, A. B.; Rienecker, S. B.; Noble, C.; Hanson, G. R.; Meredith, P. The Photoreactive Free Radical in Eumelanin. *Sci. Adv.* **2018**, *4* (3), eaag1293. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aag1293>.
175. Mostert, A. B.; Rienecker, S. B.; Sheliakina, M.; et al. Engineering Proton Conductivity in Melanin Using Metal Doping. *J. Mater. Chem. B Mater. Biol. Med.* **2020**, *8* (35), 8050–8060. <https://doi.org/10.1039/d0tb01390k>.
176. Riley, P. A. The Evolution of Melanogenesis. In *Melanin: Its Role in Human Photoprotection*; Zeise, L., Chedekel, M. R., Fitzpatrick, T. B., Eds.; Valdenmar: Overland Park, Kansas, 1995; pp 1–10.
177. Vertsimakha, Y.; Lutsyk, P.; Kutsenko, A. Photovoltaic Properties of Fungal Melanin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, *589* (1), 218–225. <https://doi.org/10.1080/15421406.2013.872834>.
178. Subianto S., Electrochemical synthesis of melanin-like polyindolequinone, Ph.D Thesis, Queensland University of Technology, 2006. <https://core.ac.uk/download/pdf/10885126.pdf>
179. Commoner, B.; Townsend, J.; Pake, G. E. Free Radicals in Biological Materials. *Nature* **1954**, *174* (4432), 689–691. <https://doi.org/10.1038/174689a0>.
180. Sarna, T.; Hyde, J. S.; Swartz, H. M. Ion-Exchange in Melanin: An Electron Spin Resonance Study with Lanthanide Probes. *Science* **1976**, *192* (4244), 1132–1134. <https://doi.org/10.1126/science.179142>.
181. Hong, L.; Simon, J. D. Current Understanding of the Binding Sites, Capacity, Affinity, and Biological Significance of Metals in Melanin. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (28), 7938–7947. <https://doi.org/10.1021/jp071439h>.

182. Liu, Y.; Hong, L.; Kempf, V. R.; Wakamatsu, K.; Ito, S.; Simon, J. D. Ion-Exchange and Adsorption of Fe(III) by Sepia Melanin. *Pigment Cell Res.* **2004**, *17* (3), 262–269. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0749.2004.00140.x>.
183. Jakubiak, P.; Lack, F.; Thun, J.; Urtti, A.; Alvarez-Sánchez, R. Influence of Melanin Characteristics on Drug Binding Properties. *Mol. Pharm.* **2019**, *16* (6), 2549–2556. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.9b00157>.
184. Sarna, T.; Burke, J. M.; Korytowski, W.; et al. Loss of Melanin from Human RPE with Aging: Possible Role of Melanin Photooxidation. *Exp. Eye Res.* **2003**, *76* (1), 89–98. [https://doi.org/10.1016/s0014-4835\(02\)00247-6](https://doi.org/10.1016/s0014-4835(02)00247-6).
185. Zareba, M.; Szewczyk, G.; Sarna, T.; et al. Effects of Photodegradation on the Physical and Antioxidant Properties of Melanosomes Isolated from Retinal Pigment Epithelium. *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82* (4), 1024–1029. <https://doi.org/10.1562/2006-03-08-ra-836>.
186. Gauden, M.; Pezzella, A.; Panzella, L.; et al. Role of Solvent, PH, and Molecular Size in Excited-State Deactivation of Key Eumelanin Building Blocks: Implications for Melanin Pigment Photostability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (50), 17038–17043. <https://doi.org/10.1021/ja806345q>.
187. Xiao, M.; Shawkey, M. D.; Dhinojwala, A. Bioinspired Melanin-based Optically Active Materials. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8* (19), 2000932. <https://doi.org/10.1002/adom.202000932>.
188. J. Gallas, US5036115A, (1991). <https://patents.google.com/patent/US5036115A/en>
189. Photoprotective Technologies. Melanin Optics. <https://melaninoptics.com>

190. Nowogrodski, C.; Simon, I.; Magdassi, S.; Shoseyov, O. Fabrication of Second Skin from Keratin and Melanin. *Polymers (Basel)* **2020**, *12* (11), 2568. <https://doi.org/10.3390/polym12112568>.
191. Wu, T.-F.; Hong, J.-D. Dopamine-Melanin Nanofilms for Biomimetic Structural Coloration. *Biomacromolecules* **2015**, *16* (2), 660–666. <https://doi.org/10.1021/bm501773c>.
192. Kohri, M.; Nannichi, Y.; Taniguchi, T.; Kishikawa, K. Biomimetic Non-Iridescent Structural Color Materials from Polydopamine Black Particles That Mimic Melanin Granules. *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices* **2015**, *3* (4), 720–724. <https://doi.org/10.1039/c4tc02383h>.
193. Kohri, M. Progress in Polydopamine-Based Melanin Mimetic Materials for Structural Color Generation. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2021**, *21* (1), 833–848. <https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1852057>.
194. Chang, L.; Chen, F.; Zhang, X.; Kuang, T.; Li, M.; Hu, J.; Shi, J.; Lee, L. J.; Cheng, H.; Li, Y. Synthetic Melanin E-Ink. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (19), 16553–16560. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03890>.
195. Kumar, P.; Di Mauro, E.; Zhang, S.; et al. Melanin-Based Flexible Supercapacitors. *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices* **2016**, *4* (40), 9516–9525. <https://doi.org/10.1039/c6tc03739a>.
196. Song, Z.; Zhou, H. Towards Sustainable and Versatile Energy Storage Devices: An Overview of Organic Electrode Materials. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2280–2301. <https://doi.org/10.1039/C3EE40709H>.
197. Zhou, Y.; Wang, B.; Liu, C.; et al. Polyanthraquinone-Based Nanostructured Electrode Material Capable of High-Performance Pseudocapacitive Energy Storage in Aprotic Electrolyte. *Nano Energy* **2015**, *15*, 654–661. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.05.029>.
198. Song, Z.; Qian, Y.; Liu, X.; Zhang, T.; Zhu, Y.; Yu, H.; Otani, M.; Zhou, H. A Quinone-Based Oligomeric Lithium Salt for Superior Li–Organic

Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 4077–4086.

<https://doi.org/10.1039/C4EE02575J>.

199. Gao, C.-Y.; Zhao, L.; Wang, M.-X. Stabilization of a Reactive Polynuclear Silver Carbide Cluster through the Encapsulation within a Supramolecular Cage. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (2), 824–827.
<https://doi.org/10.1021/ja209729h>.
200. Liang, Y.; Jing, Y.; Gheytani, S.; Lee, K.-Y.; Liu, P.; Facchetti, A.; Yao, Y. Universal Quinone Electrodes for Long Cycle Life Aqueous Rechargeable Batteries. *Nat. Mater.* **2017**, 16 (8), 841–848.
<https://doi.org/10.1038/nmat4919>.
201. Janoschka, T.; Martin, N.; Martin, U.; et al. An Aqueous, Polymer-Based Redox-Flow Battery Using Non-Corrosive, Safe, and Low-Cost Materials. *Nature* **2015**, 527 (7576), 78–81.
<https://doi.org/10.1038/nature15746>.
202. Huskinson, B.; Marshak, M. P.; Suh, C.; et al. A Metal-Free Organic-Inorganic Aqueous Flow Battery. *Nature* **2014**, 505 (7482), 195–198.
<https://doi.org/10.1038/nature12909>.
203. Naoi, K.; Suematsu, S.; Hanada, M.; Takenouchi, H. Enhanced Cyclability of π - π Stacked Supramolecular (1,5-Diaminoanthraquinone) Oligomer as an Electrochemical Capacitor Material. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149 (4), A472. <https://doi.org/10.1149/1.1456920>.
204. Sun, T.; Li, Z.-J.; Wang, H.-G.; et al. A Biodegradable Polydopamine-Derived Electrode Material for High-Capacity and Long-Life Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2016**, 55 (36), 10662–10666. <https://doi.org/10.1002/anie.201604519>.
205. Mukhopadhyay, A.; Jiao, Y.; Katahira, R.; et al. Heavy Metal-Free Tannin from Bark for Sustainable Energy Storage. *Nano Lett.* **2017**, 17 (12), 7897–7907. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04242>.
206. Kim, Y. J.; Wu, W.; Chun, S.-E.; Whitacre, J. F.; Bettinger, C. J. Biologically Derived Melanin Electrodes in Aqueous Sodium-Ion

- Energy Storage Devices. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110* (52), 20912–20917. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314345110>.
207. Liang, Y.; Tao, Z.; Chen, J. Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (7), 742–769. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100795>.
208. Wang, C.; Yang, Z.; Wang, Y.; et al. High-Performance Alkaline Organic Redox Flow Batteries Based on 2-Hydroxy-3-Carboxy-1,4-Naphthoquinone. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (10), 2404–2409. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01296>.
209. Lin, K.; Chen, Q.; Gerhardt, M. R.; et al. Alkaline Quinone Flow Battery. *Science* **2015**, *349* (6255), 1529–1532. <https://doi.org/10.1126/science.aab3033>.
210. Tehrani, Z.; Whelan, S. P.; Mostert, A. B.; et al. Printable and Flexible Graphene PH Sensors Utilising Thin Film Melanin for Physiological Applications. *2d Mater.* **2020**, *7* (2), 024008. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab72d5>.
211. Kim, Y. J.; Wu, W.; Chun, S.-E.; et al. Electrochemical Storage: Catechol-Mediated Reversible Binding of Multivalent Cations in Eumelanin Half-Cells (Adv. Mater. 38/2014). *Adv. Mater.* **2014**, *26* (38), 6521–6521. <https://doi.org/10.1002/adma.201470258>.
212. C. Bettinger, J. Whitacre, US9985320B2, (2018). <https://patents.google.com/patent/US9985320B2/en>.
213. Park, H.-A.; Kim, Y. J.; Kwon, I. S.; Klosterman, L.; Bettinger, C. J. Lithium Purification from Aqueous Solutions Using Bioinspired Redox-active Melanin Membranes: Lithium Purification Using Bioinspired Redox-Active Melanin Membranes. *Polym. Int.* **2016**, *65* (11), 1331–1338. <https://doi.org/10.1002/pi.5184>.
214. Meredith, P.; Powell, B. J.; Riesz, J.; et al. Broadband Photon-Harvesting Biomolecules for Photovoltaics. In *Artificial Photosynthesis*;

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2006; pp 35–65.

215. Ambrico, M.; Ambrico, P. F.; Cardone, A.; et al. Melanin Layer on Silicon: An Attractive Structure for a Possible Exploitation in Bio-Polymer Based Metal-Insulator-Silicon Devices. *Adv. Mater.* **2011**, 23 (29), 3332–3336. <https://doi.org/10.1002/adma.201101358>.
216. Ambrico, M.; Ambrico, P. F.; Cardone, A.; et al. Progress towards Melanin Integration in Bio-Inspired Devices. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2012**, 1467 (mrss12-1467-uu04-01). <https://doi.org/10.1557/opl.2012.1131>.
217. Ambrico, M.; Ambrico, P.; Cardone, A.; et al. Melanin-like Polymer Layered on a Nanotextured Silicon Surface for a Hybrid Biomimetic Interface. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 573–582. <https://doi.org/10.1039/C3TC31327A>.
218. Ambrico, M.; Cardone, A.; Ligonzo, T.; et al. Hysteresis-Type Current–Voltage Characteristics in Au/Eumelanin/ITO/Glass Structure: Towards Melanin Based Memory Devices. *Org. Electron.* **2010**, 11 (11), 1809–1814. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.08.001>.
219. Ambrico, M.; Ambrico, P. F.; Ligonzo, T.; et al. Memory-like Behavior as a Feature of Electrical Signal Transmission in Melanin-like Bio-Polymers. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100 (25), 253702. <https://doi.org/10.1063/1.4729754>.
220. B. Mostert, Humidity dependence of charge transport in melanin. B.Sc. Thesis, University of Queensland, 2006.
221. Wu, T.-F.; Wee, B.-H.; Hong, J.-D. An Ultrasensitive and Fast Moisture Sensor Based on Self-Assembled Dopamine-Melanin Thin Films. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, 2 (15), 1500203. <https://doi.org/10.1002/admi.201500203>.

222. Wu, T.-F.; Hong, J.-D. Synthesis of Water-Soluble Dopamine–Melanin for Ultrasensitive and Ultrafast Humidity Sensor. *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *224*, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.015>.
223. Caldas, M.; Santos, A. C.; Veiga, F.; et al. M. Melanin Nanoparticles as a Promising Tool for Biomedical Applications - a Review. *Acta Biomater.* **2020**, *105*, 26–43. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.01.044>.
224. Cavallini, C.; Vitiello, G.; Adinolfi, B.; et al. Melanin and Melanin-like Hybrid Materials in Regenerative Medicine. *Nanomaterials (Basel)* **2020**, *10* (8), 1518. <https://doi.org/10.3390/nano10081518>.
225. Xie, W.; Pakdel, E.; Liang, Y.; et al. Natural Eumelanin and Its Derivatives as Multifunctional Materials for Bioinspired Applications: A Review. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (12), 4312–4331. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b01413>.
226. Barra, M.; Bonadies, I.; Carfagna, C.; et al. Eumelanin-Based Organic Bioelectronics: Myth or Reality? *MRS Adv.* **2016**, *1* (57), 3801–3810. <https://doi.org/10.1557/adv.2015.49>.
227. S. Davidenko, DE102004003801A1, (2004). <https://patents.google.com/patent/DE102004003801A1/en>
228. Lutsyk, P.; Piryatinski, Y.; AlAraimi, M.; et al. Emergence of Additional Visible-Range Photoluminescence Due to Aggregation of Cyanine Dye: Astraphloxin on Carbon Nanotubes Dispersed with Anionic Surfactant. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces* **2016**, *120* (36), 20378–20386. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06272>.
229. Lutsyk, P.; Piryatinski, Y.; Kachkovsky, O.; Verbitsky, A.; Rozhin, A. Unsymmetrical Relaxation Paths of the Excited States in Cyanine Dyes Detected by Time-Resolved Fluorescence: Polymethinic and Polyenic Forms. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (43), 8236–8246. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b08680>.

230. Kostetskyi A.O., Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. Photoluminescence of Melanine-based Nanocomposites with Fullerene Derivatives. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **2022**, 25 (1), 049-057. <https://doi.org/10.15407/spqeo25.01.049>.
231. Piryatinskiĭ, Y. P.; Yaroshchuk, O. V. Photoluminescence of Pentyl-Cyanobiphenyl in Liquid-Crystal and Solid-Crystal States. *Opt. Spectrosc.* **2000**, 89 (6), 860–866. <https://doi.org/10.1134/1.1335034>.
232. LifeSpec2 spectrometer [Brochure and specifications], Livingston: Edinburgh Instruments Ltd. (2015). <https://www.edinst.com/wp-content/uploads/2015/07/2022-Version-Lifespec-2-Flyer-update-040817.pdf>
233. А. Буківський. Природа та кінетика фотолюмінесценції гетерогенних твердих розчинів PbCdI₂, дис. канд. фіз.-мат. н., 2018. <http://www.iop.kiev.ua/assets/files/dissertations/bukivskiyDis.pdf>.
234. М. Севрюкова. Екситонні процеси в полярних і центросиметричних агрегатах і кристалах з внутрішньомолекулярним переносом заряду, дис. канд. фіз.-мат. н., 2017.
235. FAST (Fluorescence Analysis Software Technology) [computer program]. Version 3.5.0. Livingston: Edinburgh Instruments Ltd. (2017). <https://www.edinst.com/products/fast-software-advanced-lifetime-analysis/>.
236. FAST Advanced Analysis of Fluorescence Kinetics [Operating Instructions], Livingston: Edinburgh Instruments Ltd. (2011). <https://www.edinst.com/products/fast-software-advanced-lifetime-analysis/>.
237. Apanasovich, V. V.; Novikov, E. G. Methods of Analysis of Fluorescence Decay Curves in Pulsed Fluorometry (Review). *J. Appl. Spectrosc.* **1992**, 56 (4), 317–327. <https://doi.org/10.1007/bf00665025>.

238. Chibisov, A. K.; Zakharova, G. V.; Goerner, H.; et al. Photorelaxation Processes in Covalently Linked Indocarbocyanine and Thiocarbocyanine Dyes. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99 (3), 886–893.
<https://doi.org/10.1021/j100003a009>.
239. Kachkovskii, A. D. The Nature of Electronic Transitions in Linear Conjugated Systems. *Russ. Chem. Rev.* **1997**, 66 (8), 647–664.
<https://doi.org/10.1070/rc1997v066n08abeh000274>.
240. Agranovich, V. M.; Hochstrasser, R. M. Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems; Elsevier Science: London, England, 1983; pp 185–248.
241. Knoester, J.; Agranovich, V. Frenkel and Charge-Transfer Excitons in Organic Solids. In *Thin Films and Nanostructures: Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures, Volume 31*; Agranovich, V., Bassani, G., Eds.; Elsevier Academic Press: Amsterdam, 2003; pp 1–90.
242. Chang, R.; Hsu, J. H.; Fann, W. S.; et al. Experimental and Theoretical Investigations of Absorption and Emission Spectra of the Light-Emitting Polymer MEH-PPV in Solution. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 317 (1–2), 142–152. [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(99\)01356-1](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(99)01356-1).
243. Orrit, M.; Aslangul, C.; Kottis, P. Quantum-Mechanical-Model Calculations of Radiative Properties of a Molecular Crystal. I. Polaritons and Abnormal Decays of Excitons in One- and Two-Dimensional Systems. *Phys. Rev. B* **1982**, 25 (12).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.7263>.
244. Agranovich, V.M. Theory of excitons, Nauka: Moscow, 1968, p 384 (in Russian).
245. Davydov, A.S. Biology and Quantum Mechanics, Naukova Dumka: Kiev, 1979, p 296 (English translation: Pergamon, Oxford, 1982, p. 255).
246. Ježek, B.; Chudáček, I.; Baltramiejūnas, R.; Kapturauskas, J. Kinetics of the Fluorescence of Poly(N-Vinylcarbazole) and Poly(N-Vinylcarbazole)

- with 2,4,7-Trinitrofluorenone in the Solid State. *Czechoslov. J. Phys.* **1978**, 28 (12), 1367–1381. <https://doi.org/10.1007/bf01599711>.
247. Ozawa, N.; Seki, H.; Kitamura, T.; et al. Electrochemical Preparation and Characterization of Meisenheimer Complexes of Trinitrofluorenone with Pyrrole, Indole, and Carbazole. *Chem. Mater.* **2002**, 14 (3), 1067–1074. <https://doi.org/10.1021/cm010488i>.
 248. Guillet, J. *Polymer Photophysics and Photochemistry: An Introduction to The Study of Photoprocesses in Macromolecules*; Cambridge University Press: Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney, 1985.
 249. Mulliken, R. S. Molecular Compounds and Their Spectra. II. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74 (3), 811–824. <https://doi.org/10.1021/ja01123a067>.
 250. Barltrop, J. A., Coyle J. D. *Excited States in Organic Chemistry* (Wiley: New York, 1975, p 365.
 251. Hora, J.; Pánek, P.; Navrátil, K.; et al. Optical Response OfC60thin Films and Solutions. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1996**, 54 (7), 5106–5113. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.5106>.
 252. Kazaoui, S.; Minami, N.; Tanabe, Y.; et al. Comprehensive Analysis of Intermolecular Charge-Transfer Excited States InC60andC70films. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1998**, 58 (12), 7689–7700. <https://doi.org/10.1103/physrevb.58.7689>.
 253. Boiko, O.; Verbitsky, A. Photovoltaic Properties of C 60 /Liquid Crystal Composites and Heterostructures. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, 384 (1), 85–91. <https://doi.org/10.1080/713738779>.
 254. Guss, W.; Feldmann, J.; Göbel, E. O.; et al. Fluorescence FromXtraps InC60single Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72 (16), 2644–2647. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.72.2644>.
 255. Kazaoui, S.; Ross, R.; Minami, N. Intermolecular Charge-Transfer Excitation in C60 Films: Evidence from Luminescence and

- Photoconductivity. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1995**, 52 (16), 11665–11668. <https://doi.org/10.1103/physrevb.52.r11665>.
256. Kveder, V. V.; Negrii, V. D.; Shteinman, É. A.; et al. Long-Lived Excited States and Photoluminescence Excitation Spectra in Single Crystals of Fullerene C60. *J. Exp. Theor. Phys.* **1998**, 86 (2), 405–411. <https://doi.org/10.1134/1.558443>.
257. Bazhenov, A. V.; Gorbunov, A. V.; Maksimuk, M. Y.; Fursova, T. N. Photoinduced Light Absorption by C60 Films in the 0.08–4.0-eV Spectral Range. *J. Exp. Theor. Phys.* 1997. **85**(1), 135–140. <https://doi.org/10.1134/1.558296>.
258. Yan, F.; Bao, X.-M.; Wu, X.-W.; Chen, H.-L. Photoluminescence Spectra of C60 Molecules Embedded in Porous Si. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67 (23), 3471–3473. <https://doi.org/10.1063/1.115250>.
259. Zhao, T.; Liu, J.; Li, Y.; Zhu, D. C60 Photoluminescence Spectra Related to Gas Adsorption. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 61 (9), 1028–1030. <https://doi.org/10.1063/1.107705>.
260. Capozzi, V.; Celentano, G.; Perna, G.; Lorusso, G. F.; Minafra, A. Photoluminescence Properties of C60 Films Deposited on Silicon Substrate. *J. Lumin.* **2000**, 86 (2), 129–135. [https://doi.org/10.1016/s0022-2313\(99\)00202-1](https://doi.org/10.1016/s0022-2313(99)00202-1).
261. Piryatinskii, W. P.; Klyui, N. I.; Rozhin, A. G.; Semenov, V. A. Electron Processes in Low-Dimension Porous Si-Fulleren System: Photoluminescence Study. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, 324 (1), 13–18. <https://doi.org/10.1080/10587259808047127>.