

VILNIAUS UNIVERSITETAS

VILNIAUS PEDAGOGINIS UNIVERSITETAS

Marius Franckevičius

SUŽADINTOS BŪSENOS DINAMIKA PPI IR PAMAM  
DENDRIMERUOSE FUNKCIONALIZUOTUOSE  
FOTOCHROMINIAIS JUNGINIAIS

Daktaro disertacijos santrauka  
Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2011

Disertacija rengta 2007-2011 metais Vilniaus pedagoginiame universitete, Skystųjų kristalų laboratorijoje.

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Donatas Rimantas Vaišnoras (Vilniaus pedagoginis universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

Konsultantas:

prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

### **Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje:**

Pirmininkas:

prof. habil. dr. Leonas Valkūnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

Nariai:

prof. habil. dr. Algirdas Audzijonis (Vilniaus pedagoginis universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

prof. dr. Vytautas Getautis (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

dr. Viktoras Vaičiškuskas (Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Oponentai:

prof. habil. dr. Saulius Juršėnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

habil. dr. Gediminas Niaura (Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2011 m. rugsėjo mėn. 30 d. 16.val, Fizikos ir technologijos fakulteto L304 auditorijoje, Vilniaus pedagoginiame universitete.

Adresas: Studentų g. 39, LT – 08106, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2011 m. rugpjūčio mėn. 30 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, VU Teorinės fizikos ir astronomijos instituto, bei Vilniaus pedagoginio universiteto bibliotekose.

VILNIUS UNIVERSITY

VILNIUS PEDAGOGICAL UNIVERSITY

Marius Franckevičius

EXCITED-STATE DYNAMICS OF PPI AND PAMAM  
DENDRIMERS FUNCTIONALIZED WITH PHOTOCHROMIC  
TERMINAL GROUPS

Summary of doctoral thesis  
Physical sciences, physics (02 P)

Vilnius, 2011

The thesis was prepared in the Liquid crystals laboratory, Faculty of Physics and Technology at Vilnius pedagogical university, in 2007-2011.

Scientific supervisor:

prof. habil. dr. Donatas Rimantas Vaišnoras (Vilnius pedagogical university, physical sciences, physics – 02 P)

Scientific advisor:

prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Center for physical sciences and technology / Institute of physics, physical sciences, physics – 02 P)

**Defence council of physical sciences at Vilnius university:**

Chairman:

prof. habil. dr. Leonas Valkūnas (Vilnius university, physical sciences, physics – 02P).

Members:

prof. habil. dr. Algirdas Audzijonis (Vilnius pedagogical university, physical sciences, physics – 02P).

prof. dr. Vytautas Getautis (Kaunas university of technology, physical sciences, chemistry – 03P)

prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilnius university, physical sciences, chemistry – 03P).

dr. Viktoras Vaičikauskas (Center for physical sciences and technology / Institute of physics, physical sciences, physics – 02P).

Opponents:

prof. habil. dr. Saulius Juršėnas (Vilnius university, physical sciences, physics – 02P).

habil. dr. Gediminas Niaura (Center for physical sciences and technology / Institute of chemistry, physical sciences, chemistry – 03P).

The defence of doctoral thesis will be held at 4 p.m., on the 30<sup>th</sup> of September, 2011, in Faculty of physics and technology, in the lecture room L304 at Vilnius pedagogical university.

Address: Studentų st. 39, LT-08106, Vilnius, Lithuania.

Summary of doctoral thesis has been distributed on August 30, 2011.

Thesis is available at libraries of Vilnius university, Institute of theoretical physics and astronomy of Vilnius university and Vilnius pedagogical university.

## Ivadas

Dendrimeraai tai naujai dendritinių polimerų klasei priskiriamos makromolekulės. Jų dydis, funkcinių grupių skaičius yra tiksliai apibrėžti ir gali būti kontroliuojami sintezės metu. Dėl išskirtinių struktūrinių savybių, dendrimeraai jau keletą dešimtmečių yra intensyviai tyrinėjamos medžiagos. Viena iš priežasčių, nulėmusių didelį susidomėjimą šiomis medžiagomis yra susijusi su santykinai nesudėtingu molekulės struktūrinių dalių modifikavimu. Sintezės metu vidinėje dalyje įvedant arba prie išorėje esančių chemiškai aktyvių funkcinių grupių prijungiant tam tikrus cheminius junginius, savo ruožtu galima sukurti naujas medžiagas, kurios pasižymėtų neįprastomis (iš anksto užsibrėžtomis) fizikinėmis, cheminėmis ar biologinėmis savybėmis. Galiausiai, toks šių molekulių struktūros ir savybių kontroliavimas jau leidžia dendrimeraus naudoti daugelyje mokslo ir pramonės sričių, pavyzdžiui: kuriant vaistų pernašos sistemas, greitaveikius optinius prietaisus ir t.t. [1].

Dendrimeraų funkcionalizavimui tinkamų junginių pasirinkimas yra gausus, todėl dažniausiai priklauso nuo to, kokiems tolimesniems tikslams naujai sukurta medžiaga bus panaudota [2]. Pastaruoju metu daug dėmesio sulaukia įvairios fotochrominės medžiagos, kuriose po sąveikos su šviesa yra iššaukiami molekulių struktūros pokyčiai susiję su juose vykstančiomis fotocheminėmis reakcijomis [3]. Pavyzdžiui, azobenzenas, ar kiti azo-jungtį turintys junginiai, dėl šviesa indukuotos *trans-cis* izomerizacijos, yra taikomi įvairių molekulių struktūros kontroliavimui, tuo pačiu metu pakeisdami ir jų funkcines savybes [4]. Taip pat, esant skirtingoms azo-jungtį turinčių junginių *trans* arba *cis* izomerų optinėms savybėms, šios medžiagos neretai tampa paklausiomis kuriant optinius informacijos saugojimo įrenginius ar kt. [5]. Tuo tarpu fotochrominiai (taip pat ir termochrominiai) junginiai, kuriuose sužadintoje, o taip pat ir pagrindinėje būsenoje vyksta šviesa indukuota vidujmolekulinė ar tarpmolekulinė protono pernaša, susijusi su enol-ketotnine tautomerizacijos reakcija, yra svarbūs norint suprasti daugelį gyvojoje gamtoje vykstančių reiškinių, tokių kaip fotosintezės, regos mechanizmai ar pan.

Siekiant pagerinti ar praplėsti fotochrominių junginių pritaikymo galimybes, o taip pat ir suprasti biologinėse sistemose vykstančius procesus, dauguma jų yra inkorporuojami į įvairias matricas. Ilgą laiką tuo tikslu buvo naudojami polimerai, o šiuo metu neretai pasitarnauja įvairios biologinės molekulės ar dendrimeraai. Kadangi

dendrimerų makromolekulės struktūra yra tinkama tirti daugelį gyvojoje gamtoje vykstančių procesų, pastaruoju metu jie užima svarbią vietą tarp fotochrominių junginių tyrimų [6].

Šio darbo tyrimo objektas yra poli(propileno-imino) (PPI) ir poli(amidoamino) (PAMAM) dendrimerai funkcionalizuoti dviejų tipų fotochrominiais junginiais: cianoazobenzenu (CAzPA) ir 4-(4'-etoksi-benzoil-oksi)salicilo-aldehidu (ESA). Tai medžiagos pasižyminčios šviesa inicijuotomis *trans-cis* izomerizacijos ir enol-keto tautomerizacijos reakcijomis.

### **Darbo tikslas ir uždaviniai**

Šio **darbo tikslas** – ištirti PPI ir PAMAM dendrimerų funkcionalizuotų CAzPA ir ESA funkcinėmis grupėmis optines savybes ir šviesa inicijuotų fotocheminių reakcijų dinamiką, panaudojant stacionarios sugerties, fluorescencijos ir ultrasparčios žadinimo-zondavimo spektroskopijos metodus.

Darbo tikslui įgyvendinti buvo suformuoti šie **uždaviniai**:

- Atominių jėgų mikroskopijos metodais įvertinti veiksniai kurie įtakoja PPI dendrimerų plonų sluoksnių morfologiją.
- Ištirti išorines amino grupes turinčių PPI dendrimerų ištirpintų dimetilsulfoksido tirpiklyje optines savybes artimoje UV spektro srityje.
- Ištirti PPI ir PAMAM dendrimerų funkcionalizuotų CAzPA fotochrominiais junginiais pagrindinės ir sužadintos elektroninių būsenų spektrines ir dinamines savybes.
- Atlikus skaičiavimus nustatyti ESA chromoforinių grupių tautomerines formas. Eksperimentiškai ištirti PPI-ESA dendrimerų sužadintos būsenos spektrines ir dinamines savybes parodant, kad enol-ketoninių tautomerinių formų dominavimas ESA chromoforinėse grupėse priklauso nuo dendrimerų molekulių generacijos ir gali būti valdomas keičiant žadinimo bangos ilgį.

### **Darbo naujumas ir svarba**

Šioje disertacijoje pirmą kartą detaliosi ištirti ir pateikti nauji PPI ir PAMAM dendrimerų funkcionalizuotų fotochrominiais CAzPA ir ESA junginiais tyrimų duomenys. AJM metodu tirtos PPI-NH<sub>2</sub> ir skirtingų generacijų (G1 ir G5) PPI-ESA

dendrimerų struktūrinės savybės, suteikė žinių apie plevelėms formuoti naudojamų paviršių, bei tirpiklių įtaką plonų sluoksnių morfologijai. Pritaikius nuostoviosios sugerties bei fluorescencijos tyrimų metodikas buvo detalai ištirtos PPI ir PAMAM dendrimerų optinės savybės. Visgi didžiausias dėmesys buvo skiriamas sužadintų būsenų spektrinių ir dinaminių savybių tyrimams. Gauti rezultatai suteikė informacijos apie fotochrominių junginių dinaminių savybių priklausomybę nuo dendrimero tipo, bei jo generacijos. Kadangi dendrimerų funkcinių grupių konformacinių pokyčių sparta yra pikosekundžių eilės, jas galima efektyviai kontroliuoti šviesa, o tai atveria plačias taikymų galimybes daugelyje sričių: kuriant pernašos sistemas medicinoje, optinius informacijos saugojimo įrenginius ar greitus optinius perjungėjus.

### **Ginamieji teiginiai**

- PPI ir PAMAM dendrimerų cianoazobenzono (CAzPA) fotochrominių grupių izomerizacija vyksta nepriklausomai nuo dendrimero tipo, o jos spartai didesnę įtaką turi pačių chromoforinių grupių labilumas ir jų sąveika su kitomis dendrimero dalimis nei su aplinka.
- Enol-ketoninių tautomerinių formų koncentracija PPI-ESA dendrimerų chromoforinėse grupėse priklauso nuo dendrimero generacijos, o jų sužadintosios būenos dinamika ir fluorescencijos našumas priklauso nuo žadinimo bangos ilgio. Vandeniliniai ryšiai tarp ESA chromoforinių grupių lemia jų tautomerines būsenas ir jų dinamines savybes.
- Šviesa indukuojant dendrimerų funkcinių fotochrominių grupių CAzPA ir ESA konformacinius pokyčius, galima keisti dendrimerų optines bei struktūrinės savybes.

### **Autoriaus indėlis**

Didžiąją dalį disertacijoje pateiktų eksperimentinių tyrimų rezultatų atliko autorius, vadovaujant prof. R. Vaišnorui<sup>1</sup> ir prof. V. Gulbinui<sup>2</sup>.

Struktūriniai dendrimerų tyrimai buvo atlikti bendradarbiaujant su prof. J. Babonu<sup>3</sup> ir prof. I. Šimkiene<sup>3</sup>, o taip pat ir dr. Amir Fahmi<sup>4</sup>.

Fluorescencijos tyrimai elektrooptine skleidžiančiaja kamera buvo atlikti prof. C. Lopez<sup>5</sup> grupėje.

Autorius taip pat prisidėjo rašant mokslines publikacijas ir rengiant konferencijų tezes.

Kiti darbai susiję su disertacijoje pateiktais rezultatais buvo atlikti bendraautorių: Prof. J.L. Serrano<sup>6</sup> ir M. Marcos<sup>6</sup> atliko dendrimerų sintezę, o doc. dr. A. Gruodis<sup>7</sup> ir dr. J. Tamulienė<sup>8</sup> kvantinės chemijos skaičiavimus.

<sup>1</sup> Fizikos ir technologijos fakultetas, Vilniaus pedagoginis universitetas, Vilnius, Lietuva.

<sup>2</sup> Fizinių ir technologijų mokslų centro fizikos institutas, Vilnius, Lietuva.

<sup>3</sup> Fizinių ir technologijų mokslų centro puslaidininkų fizikos institutas, Vilnius, Lietuva.

<sup>4</sup> Mechanikos, medžiagų ir gamybos inžinerijos departamentas, Notingamo universitetas, Didžioji Britanija.

<sup>5</sup> Madrido medžiagų mokslo institutas (ICMM), Madridas, Ispanija.

<sup>6</sup> Aragono medžių mokslo institutas (ICMA), Saragosos universitetas, Saragosa, Ispanija.

<sup>7</sup> Fizikos fakultetas, Vilniaus Universitetas, Vilnius, Lietuva.

<sup>8</sup> Vilniaus Universiteto Teorinės fizikos ir astronomijos institutas, Vilnius, Lietuva.

## **Padėka**

Ypatingą padėką skiriu Vilniaus pedagoginio universiteto skystųjų kristalų laboratorijos vedėjui ir darbo vadovui *prof. habil. dr. Donatui Rimantui Vaišnorui* už didžiulį pasitikėjimą, neišsenkančias idėjas ir suteiktas sąlygas atlikti mokslinius tyrimus, o taip pat ir laboratorijos kolegoms *dr. Loretai Rastenienei* bei *Augustinui Kulbickui*.

Esu nuoširdžiai dėkingas visiems Fizinių ir technologijos mokslų centro, Molekulinių darinių fizikos laboratorijos eksperimentinės nanofizikos skyriaus darbuotojams, o ypač *prof. Vidmantui Gulbinui* ir taip pat *dr. Renatai Karpič*, už pagalbą atliekant eksperimentus ir rengiant publikacijas.

Esu dėkingas visiems Vilniaus pedagoginio universiteto, fizikos ir technologijos fakulteto darbuotojams.

Taip pat norėčiau padėkoti Fizinių ir technologijos mokslų centro puslaidininkų optikos ir epitaksinių struktūrų laboratorijų darbuotojams *prof. Jurgiui Gintautui Babonui*, *dr. Alfonsui Rėzai*, bei *prof. Irenai Šimkienei* už pagalbą atliekant struktūrinius dendrimerų tyrimus, konsultacijas eksperimento klausimais, reikšmingas pastabas bei vertingas mokslines diskusijas.



Užsienyje dirbantiems kolegoms iš Saragosos Universiteto *prof. Jose Luis Serrano* ir *dr. Mercedes Marcos* už dendrimerų sintezę. Madrido Medžiagotyros instituto fotoninių kristalų grupei, ypač: *prof. Cefe Lopez* ir *dr. Martin Lopez Garcia* už suteiktą galimybę dirbti jų laboratorijoje. Taip pat Notingamo universiteto mokslininkams *dr. Amir Fahmi* ir *Nicol Cheval* už galimybę atlikti tyrimus jų mokslinėse laboratorijose.

Esu dėkingas visiems draugams nors ir netiesiogiai, bet neišvengiamai prisidėjusiems prie šio darbo.

Ir visų svarbiausia Mamai bei draugei Aistei už didžiules pastangas, kantrybę bei moralinį palaikymą.

## Aprobacija

### Publikacijų sąrašas disertacijos tema:

[P.1] **M. Franckevičius**, M. Marcos, J.L. Serrano, R. Karpicz, V. Gulbinas, and R. Vaišnoras, Excited-state relaxation of dendrimers functionalized with cyanoazobenzene-type terminal groups, *Chemical Physics Letters*, **485**, 156 (2010).

[P.2] J. Tamuliene, **M. Franckevičius**, L. Rasteniene, A. Kulbickas, R. Vaisnoras, and G. Badenes, Structure modeling of Co-encapsulated PPI dendrimer, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **10**, 6407 (2010).

[P.3] I. Minevičiūtė, V. Gulbinas, **M. Franckevičius**, R. Vaišnoras, M. Marcos, and J.L. Serrano, Exciton migration and quenching in poly(propylene-imine) dendrimers, *Chemical Physics*, **359**, 65 (2009).

[P.4] **M. Franckevičius**, “PPI dendrimers encapsulated with silver nanoparticles as carriers for medical applications”, *Proceedings of the 7th international conference on medical physics*, **7**, 34 (2009).

[P.5] A. Kulbickas, J. Tamuliene, L. Rasteniene, **M. Franckevičius**, R. Vaisnoras, M. Marcos, J.L. Serrano, B. Jaskorzynska, and L. Wosinski, Optical study and structure modelling of PPI liquid crystalline dendrimer derivatives, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, **5**, 178 (2007).

[P.6] **M. Franckevičius**, Nematinių skystakristalinių dendrimerų optinių savybių tyrimai, *Lietuvos jaunuju mokslininku konferencijos "Mokslas - Lietuvos ateitis" medžiaga*, Vilnius: Technika, 170 (2008).

[P.7] **M. Franckevičius**, J. Tamulienė, J. Babonas, L. Rasteniene, A. Kulbickas, I. Šimkienė, I. Iržikevičius, and R. Vaišnoras, UV spectral features of poly(propylene-imine) dendrimers, *Lithuanian Journal of Physics*, (2011). (priimtas).

[P.8] M. Franckevičius, R. Vaišnoras, A. Gruodis, N. Galikova, M. Marcos, J.L. Serrano, and V. Gulbinas, Tautomeric forms and excited state dynamics of PPI dendrimers functionalized with ESA chromophores, *J. Phys. Chem. A*, (2011). (išsiūstas).

#### **Kitos publikacijos:**

[P.9] I. Šimkienė, A. Rėza, A. Kindurys, V. Bukauskas, J. Babonas, R. Szymczak, P. Aleshkevych, M. Franckevičius, and R. Vaišnoras, “Magneto-optics of opal crystals modified by cobalt nanoparticles”, *Lithuanian Journal of Physics*, **50**, 7 (2010).

#### **Disertacijos rezultatai aprobuoti 8 tarptautinėse ir nacionalinėse konferencijose:**

[K.1] M. Franckevičius. *Dendrimers as drug nanocontainers*. “Medical Physics 2009”. Spalio 08-10, 2009, Kaunas, Lietuva.

[K.2] R. Karpič, V. Gulbinas, M. Franckevičius, and R. Vaišnoras. *Exciton migration and relaxation in PPI and PAMAM dendrimers*. XIX International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”. Rugsėjo 20-27, 2009, Beregove, Krymas, Ukraina.

[K.3] M. Franckevičius, R. Vaišnoras, M. Marcos, J.L. Serrano, R. Karpič, and V. Gulbinas. *Excited state relaxation of dendrimers functionalized with cyanoazobenzene-type terminal groups*. XVIII Lithuanian-Belarus Seminar, Rugsėjis, 16-18, 2009, Vilnius, Lietuva.

[K.4] M. Franckevičius, J. Tamulienė, M. Marcos, J.L. Serrano, J. Babonas, I. Šimkienė, and R. Vaišnoras, *Structure modeling of Co-encapsulated PPI dendrimers*. Lietuvos nacionalinė konferencija, Gegužės 8-10, 2009, Vilnius, Lietuva.

[K.5] L. Rastenenė, A. Kulbickas, M. Franckevičius, J. Tamulienė, R. Vaišnoras, M. Marcos, J.L. Serrano, J. Babonas, I. Šimkienė, and C. Lopez. *Optical spectra of functionalized liquid crystalline poly(propylene-imine) dendrimers*. International school on nanophotonics and molecular photonics. Birželio 16-20, 2008, Santanderas, Ispanija.

[K.6] L. Rastenenė, A. Kulbickas, M. Franckevičius, R. Vaisnoras, M. Marcos, J.L. Serrano, J. Babonas, I. Šimkienė, and C. Lopez. *Optical spectra of functionalized liquid crystalline poly(propylene-imine) dendrimers*. EMRS. Gegužės 26-30, 2008, Strasbūras, Prancūzija.

[K.7] M. Franckevičius. *Nematinių skystakristalinių dendrimerų optinių savybių tyrimai*. 11-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija. Balandžio 4, 2008, Vilnius, Lietuva.

[K.8] I. Minevičiūtė, R. Vaišnoras, M. Franckevičius, and V. Gulbinas. *Exciton migration in poly(propylene-imine) dendrimers*. The 6th International Conference “Advanced Optical Materials and Devices”. Rugspjūčio 24-27, 2008, Ryga, Latvija.

## **Disertacijos santrauka**

Disertaciją sudaro: įvadas, šeši skyriai, išvados ir literatūros sąrašas.

### **1 Skyrius.** Literatūros apžvalga.

Šio skyriaus pirmajame poskyryje pateikiama bendra dendrimerų apžvalga, aprašomi jų sintezės metodai, struktūrinės savybės bei funkcionalizavimo įvairiomis molekulėmis galimybės. Antrajame poskyryje trumpai aptariamos fotocheminės reakcijos vykstančios įvairiuose fotochrominiuose junginiuose, o taip pat aprašomos modelinių azo-jungtį ir Šifo bazę turinčių molekulių optinės bei struktūrinės savybės.

### **2 Skyrius.** Medžiagos ir eksperimentinės metodikos.

Šiame skyriuje pateikiami darbe tirtų medžiagų, bei eksperimentų metu naudotos įrangos aprašymai.

#### **2.1. Medžiagos.**

Tyrimams buvo pasirinkti dviejų tipų poli(propileno-imino) (PPI) ir poli(amidoamino) (PAMAM) dendrimerai, o jų funkcionalizavimui cianoazobenzono (CAzPA) ir 4-(4'-etoksi-benzoil-oksi)salicilo-aldehido (ESA) fotochrominiai junginiai.

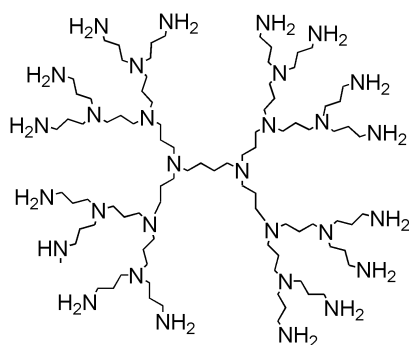
Iš visų šiuo metu žinomų dendrimerų šeimų, poli(propileno-iminas) ir poli(amidoaminas) periferijoje turintys chemiškai aktyvias amino grupes yra galbūt plačiausiai funkcionalizavimui įvairiais junginiais naudojami dendrimerai. Verta pastebėti, kad dendrimerų struktūros modifikavimui tinkamų junginių pasirinkimas yra gausus ir dažniausiai priklauso nuo individualaus poreikio. PPI dendrimero su periferijoje esančiomis amino funkcinėmis grupėmis struktūrinė formulė yra pateikta pirmame paveiksle.

PPI-NH<sub>2</sub> dendrimero funkcionalizuoto ESA junginiais struktūra pateikta 2 pav. Reikėtų atkreipti dėmesį į tai, kad ESA molekulės aldehydinė grupė reakcijos metu su dendrimero periferijoje esančiais pirminiais aminais sudaro tarpinę jungtį vadinamą Šifo baze. Aromatinės Šifo bazės yra svarbios dėl jose vykstančių enol-keto

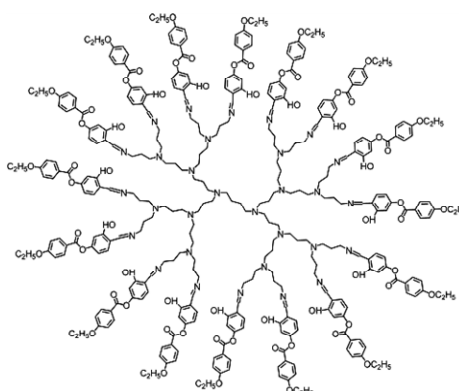
fototautomerizacijos ir *trans-cis* fotoizomerizacijos reakcijų, kurios savo ruožtu ir lemia šių dendrimerų fotochromines savybes.

PPI ir PAMAM dendrimerai funkcionalizuoti cianoazobenzeno (CAzPA) molekulėmis yra pavaizduoti 3 paveikslėlyje. Dvigubą azoto jungtį (dar vadinamą azo) turinčių organinių junginių klasė yra labai plati. Azobenzenas yra pats paprasčiausias šios klasės aromatinis junginys. Viena iš priežasčių, dėl kurios aromatiniai azo junginiai sulaukia didžiulio susidomėjimo, yra susijusi su grįžtama *trans-cis* fotoizomerizacijos reakcija.

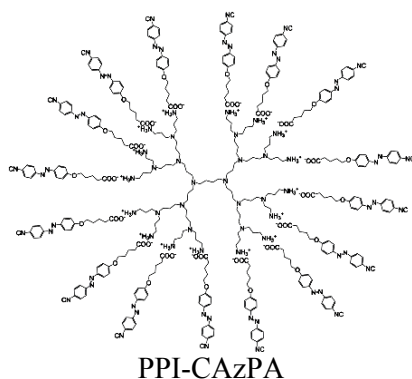
Plačiau apie Šifo bazę ir azo jungtį turinčių junginių struktūrinės ir optines savybes yra aprašyta pirmajame disertacijos skyriuje.



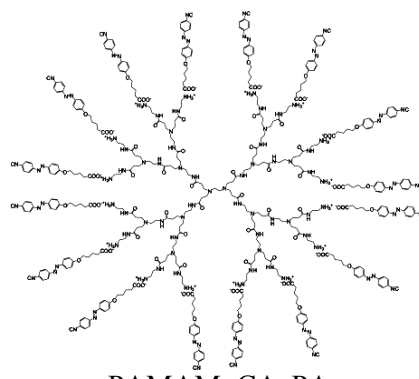
1 pav. Trečios generacijos PPI dendrimero turinčio chemiškai reaktyvias amino grupes (NH<sub>2</sub>) struktūrinė formulė.



2 pav. Trečios generacijos PPI dendrimero funkcionalizuoto ESA chromoforinėmis grupėmis struktūrinė formulė.



PPI-CAzPA



PAMAM\_CAzPA

3 pav. Trečios generacijos PPI (kairėje) ir antros generacijos PAMAM (dešinėje) dendrimerai funkcionalizuoti cianoazobenzeno junginiais.

## 2.2. Naudota įranga.

Ekperimentiniai tyrimai buvo atlikti naudojant toliau pateiktas metodikas.

### 2.2.1. Atominių jėgų mikroskopija (AJM).

Dendrimerų ploni sluoksniai ant stiklo ir silicio padėklų buvo suformuoti sukamojo dengimo (*angl. spin coating*) metodu iš skirtingų tirpalų fazių. Visų sluoksnių formavimas buvo atliktas vienodomis sąlygomis, siekiant įvertinti tik padėklo ir tirpiklio įtaką skirtingų generacijų dendrimerų paviršiaus morfologijai. Ploniems sluoksniams formuoti paruoštų dendrimerų tirpalų molinė koncentracija buvo lygi  $5 \cdot 10^{-3}$  M, o jų formavimas truko 1 min, 800 a.p.m. greičiu, aplinkos temperatūrai esant apie  $\sim 20^\circ\text{C}$ . Dendrimerų sluoksnių morfologiją buvo analizuojama atominių jėgų mikroskopais: (Dimension Nanoscope, VI, DI, (Santa Barbara)) ir (Dimension 3100/Nanoscope Iva (Veco Metrology Group)). Bandiniai buvo charakterizuojami universaliausiu virpančio zondo (*angl. tapping mode*) režimu.

### 2.2.2. Sugerties ir fluorescencinė spektroskopija.

Dendrimerų tirpalų bei plėvelių šviesos sugerties spektrai buvo matuojami standartiniu dviejų spindulių spektrofotometru Perkin Elmer Lambda 19. Fluorescencijos žadinimo spektrus matavome fluorimetru Perkin Elmer LS 50B. Nuo laiko priklausanti fluorescencija (*angl. time-resolved fluorescence*) ir fluorescencijos gesimo kinetikos buvo matuojamos fluorescencijos spektrometru Eidinburgh Instruments Fluorescence Spectrometer F900. Bandinių sužadinimui buvo naudojamas diodinis lazeris (EPL-50), generuojantis 50 ps trukmės, 375 nm bangos ilgio spinduliuotę. Siekiant kuo labiau sumažinti reabsorbcijos įtaką fluorescencijos spektrams, tiriamų dendrimerų optinis tankis ties žadinimo bangos ilgiu buvo apie 0.2-0.3. Kinetinės liuminescencijos tyrimams atlikti taip pat buvo naudojamas ir didelio pasikartojimo dažnio (80 MHz) impulsinis Nd:YAG lazeris, generuojantis trečios harmonikos ( $\lambda_{\text{zad}} = 355$  nm), 12 ps trukmės impulsų spinduliuotę. Bandinio fluorescencija buvo surenkama ir analizuojama naudojant greitaveikę skleidžiančiąją kamerą.

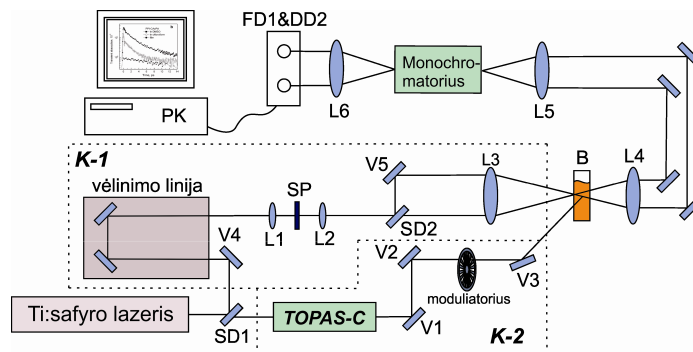
### 2.2.3. Ultrasparta skirtuminės sugerties spektroskopija.

Skirtuminės sugerties spektrometras tai, beje, pagrindinis matavimo įrankis, kuriuo buvo gauta didžioji darbe pateiktų tyrimo rezultatų dalis. Jo optinė schema pavaizduota 4 paveikslėlyje. Spektrometrą sudaro titano safyro lazeris, generuojantis femtosekundinius 130 fs trukmės, 810 nm bangos ilgio ir 1000 Hz pasikartojimo dažnio šviesos impulsus. Pagrindinė lazerio spinduliuotė yra dalijama į du identiškus spindulius sklindančius K-1 ir K-2 kanalais. Pirmajame kanale (K-1) (4 pav.), spinduliuotė nukreipiama į optinį parametrinį generatorių (TOPAS-C) pasirinktinai leidžiantį keisti šviesos impulso bangos ilgį UV-REG ir artimoje IR spektro srityse. Antrajame kanale (K-2) spinduliuotė praeidama vėlinimo liniją yra nukreipiama į safyro plokštelę (SP), kurioje dėl optinių netiesiškumų vyksta spektro išplitimas plačioje spektro srityje (nuo artimos UV iki artimos IR). Kontinuumo spinduliuotė yra dalijama į dvi dalis: atraminę ir zonduojantį impulsus.

Taigi, pirmajame kanale sukurtas norimo bangos ilgio šviesos impulsas yra naudojamas bandinio sužadimui, o antrojo kanalo spinduliuotė, keičiant vėlinimo linijos padėtį, jį zonduoja. Žadinantysis ir zonduojantis impulsai yra fokusuojami toje pačioje bandinio vietoje, o atraminis nukreipiamas šalimais. Kadangi žadinantis spindulys yra periodiškai uždengiamas – sugerties optinio tankio pokytis apskaičiuojamas pagal zonduojančio ir atraminio spindulių energijas esant ir nesant bandinio sužadimui [7]:

$$\Delta al = -\lg\left(\frac{I_p}{I_0}\right)_{exc} + \lg\left(\frac{I_p}{I_0}\right)_{nonexc} \quad (1)$$

kur  $I_p$  yra zonduojančio, o  $I_0$  – atraminio impulse intensyvumai.



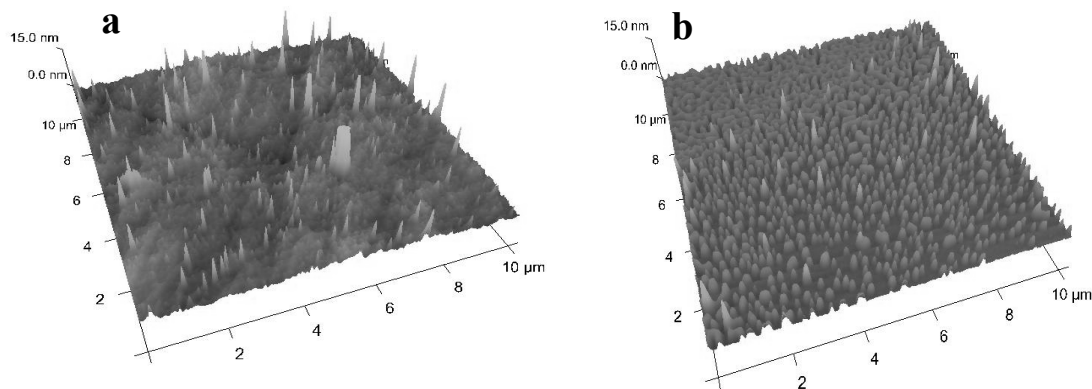
4 pav. Sugerties žadinimo – zondavimo spektrometro optinė schema.

### 3 Skyrius. Dendrimerų optinės savybės ir AJM mikroskopija.

#### 3.1. PPI Dendrimerų charakterizavimas AJM.

Sparčiai besivystant šiuolaikinėms technologijoms, įvairios organinės medžiagos, kaip antai: organiniai kristalai, polimerai, dendrimerai bei kt., yra plačiai naudojamos kuriant naujos kartos elektronikos elementus, cheminius ar biologinius sensorius, bei kitus molekulinis prietaisus. Visiems šiems taikymams organinės medžiagos dažnai naudojamos plėvelių pavidalu, todėl yra aktualu tirti iš tokių medžiagų formuojamų sluoksnių morfologines savybes. Atominių jėgų mikroskopas (AJM) yra idealus įrankis, leidžiantis gauti didelės raiškos įvairių sluoksnių paviršiaus morfologiją.

Atlikti tyrimai parodė, kad pirmos generacijos PPI dendrimero, turinčio išorines amino grupes, plėvelių suformuotų ant silicio ir stiklo padėklų morfologija tarpusavyje skiriasi (5 pav.). Ant stiklo formuojasi ištisinis dendrimero sluoksnis kurio nelygumas mažesnis už 10 nm, tačiau visame plote yra stebimi pavieniai kūgio formos agregatai – siekiantys 10 ar daugiau nanometrų aukštį. Tuo tarpu dendrimero plėvelėje, padengtoje ant silicio padėklo, susidaro 10-15 nm aukščio ir apie  $\sim 20\text{-}100\text{ nm}^2$  cilindro formos agregatai, kurie tolygiai išsidėsto visame plėvelės plote. Skirtingą to paties dendrimero morfologiją, tikėtina, kad sąlygoja stiklo ir silicio paviršiams būdingi nelygumai.



5 pav. Pirmos generacijos PPI-NH<sub>2</sub> dendrimerų sluoksnių ant stiklo (a) ir silicio (b) AJM vaizdai (trimatis pateikimas).

Siekiant įvertinti dendrimero generacijos ir tirpiklio įtaką plėvelių morfologijai, darbe taip pat buvo atlikti dendrimerų funkcionalizuotų ESA chromoforinėmis grupėmis plėvelių suformuotų ant silicio padėklo tyrimus. AJM matavimai parodė, kad pirmos generacijos PPI-ESA dendrimerų paviršiaus morfologija priklauso nuo tirpiklio kuris yra

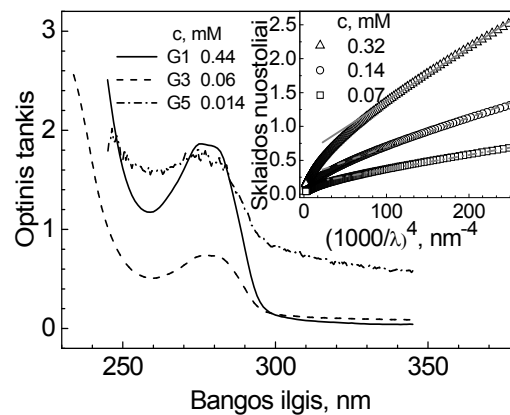
naudojamas plėvelių formavimui sukamojo dengimo metodu. Dendrimerų plėvelėse, suformuotose iš THF, yra matomi dideli – netvarkingos formos dariniai, kurių aukštis siekia apie 10 nm. Iš tolueno tirpiklio suformuotos plėvelės struktūra yra kiek kitokia, jų paviršius yra tvarkingas, tačiau didelio graublėtumo. Tokią morfologiją greičiausiai lemia lėtas tirpiklio garavimas plėvelės formavimosi metu [8]. Taip pat didelę įtaką plėvelių morfologijai turi ir dendrimero generacija. Pirmos generacijos PPI-ESA dendrimero (G1) paviršius yra lygus ir visame  $25 \mu\text{m}^2$  plote matomi tik keli pavieniai didesni agregatai. Tuo tarpu jų kiekis ryškiai padidėja penktos generacijos dendrimero plėvelėje, kurioje stebimi kelis šimtus nanometrų siekiantys agregatai.

Trumpai apibendrinant struktūrinius tyrimus, galima teigti, kad dendrimero sluoksnių morfologiją įtakoja paviršius ant kurio yra formuojama plėvelė, taip pat tirpiklis, bei tiriamų dendrimero generacija.

### 3.2. Išorines amino grupes turinčių PPI dendrimero optinės savybės.

Šiame poskyryje yra pateikiamos penkių generacijų (G1-G5) PPI-NH<sub>2</sub> dendrimero optinės savybės. Kadangi minėti dendrimerai tirpsta tik nedaugelyje organinių tirpiklių, iš visų jų buvo pasirinktas dichlorometanas. Svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad žemų generacijų (G1-G2) dendrimero tirpalai buvo skaidrūs, tuo tarpu generacijai didėjant, didėjo ir tirpalo drumstumas, kuris išliko ir praėjus ilgam laikui.

Įvairių generacijų (G1, G3 ir G5) PPI-NH<sub>2</sub> dendrimero optinės sugerties spektrai, esant skirtingoms jų molinėms koncentracijoms (masės koncentracija  $c = 0.1 \text{ mg/ml}$ ), yra pavaizduoti 6 paveiksle. Kadangi tyrimo metu – matuojant šviesos sugertį iš tikro yra matuojamas bandinio pralaidumas, ordinačių ašyje atidėtos optinio tankio vertės (6 pav.) rodo pralaidumo nuostolius atsiradusius ne tik dėl medžiagos



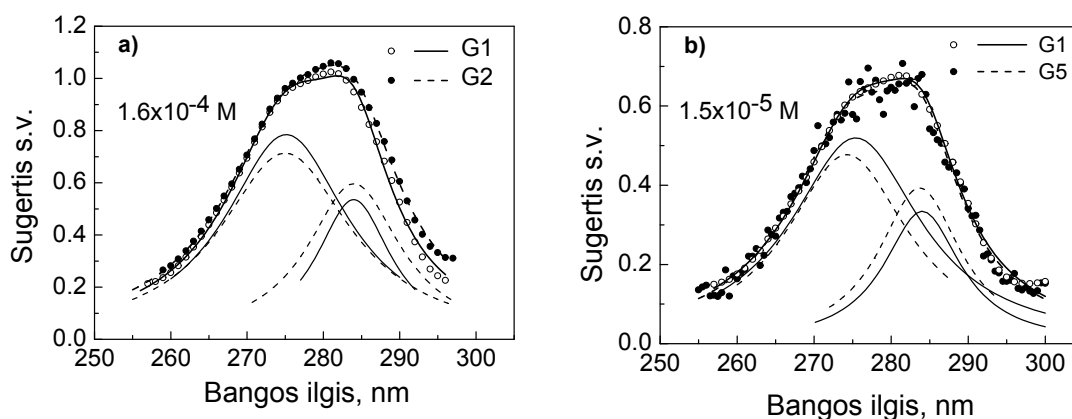
6 pav. G1, G3 ir G5 generacijų PPI-NH<sub>2</sub> dendrimero, ištirpintų dichlorometano tirpiklyje, optinio tankio priklausomybės nuo šviesos bangos ilgio, esant skirtingoms molinėms koncentracijoms. Intarpe yra pateiktos įvairių molinių koncentracijų G5 dendrimero sklaidos sukeltų nuostolių (optinis tankis ir sugertis yra eliminuoti) priklausomybės nuo  $1/\lambda^4$ .



sugerties, bet ir dėl jos sklaidos. Tai akivaizdžiai matyti didesnių bangos ilgių srityje (ties  $\lambda > 330$  nm), kur dendrimerų tirpalų sugertis yra nykstamai maža, o pralaidumo nuostolius lemia tik sklaida. Kadangi, amino grupių cheminis aktyvumas yra didelis, o dendrimerų išorinių grupių skaičius kiekvienoje generacijoje didėja pagal geometrinę progresiją, todėl sklaida, būdinga būtent didesnės generacijos dendrimerų tirpalams, galimai siejama su dendrimero molekulių agregacija.

Penktos generacijos dendrimerų sklaidos įnašas, neįskaičius sugerties, yra pateiktas 6 paveikslo intarpe. Matome, kad skirtingų molinių koncentracijų sklaidos nuostolių priklausomybės nuo  $\lambda^{-4}$  yra tiesinės plačiame spektro intervale. Visgi didėjant molekulių koncentracijai, trumpesnių bangos ilgių srityje (300 – 350 nm) yra stebimas nuokrypis nuo tiesinės priklausomybės, kuris atsirandanda dėl nedidelės sugerties įtakos, nors ji tiesiogiai 6 paveikslėlio dendrimerų sugerties spektruose ir nepastebima.

Toliau yra pateikiama skirtingų generacijų (G1, G2 ir G5) PPI-NH<sub>2</sub> dendrimerų sugerties juostos, esančios 270 – 290 nm srityje analizė, atėmus sklaidos foną. Eksperimentiniai tyrimų rezultatai yra sugretinti su plačiausiai šiam tikslui taikomu Lorentzo tipo juostų modeliu. Kaip matyti 7 paveiksle, dviguba kiekvienos dendrimero generacijos sugerties juosta yra atvaizduota dvejomis Lorentzo tipo kreivėmis, kurių viršūnės yra ties 275 ir 284 nm. Nors skirtingų generacijų dendrimerų Lorentzo-tipo juostų intensyvumai skiriasi, tačiau jų forma yra labai panaši. Tuo remiantis, pagrįstai galima teigti, kad sugertis ties 270 – 290 nm yra būdinga dendrimero centrinei daliai.

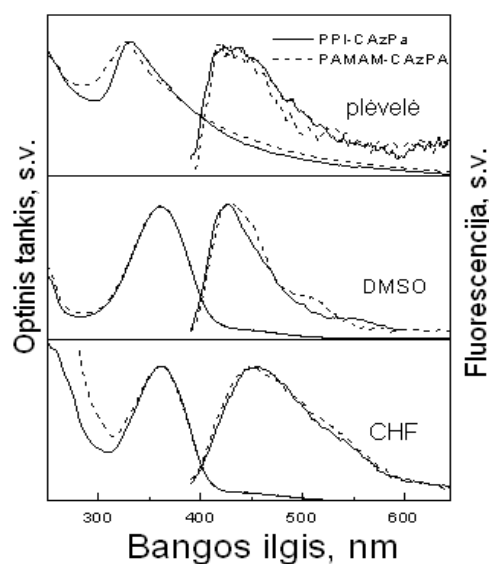


7 pav. Skirtingų generacijų (G1, G2 ir G5) dendrimerų eksperimentinės (taškai) ir pritaikius Lorentzo tipo juostų formą išskaidytos (linijos) sugerties kreivės, esant didelėms (a) ir mažoms (b) tirpalų molinėms koncentracijoms. Sklaidos fonas atimtas.

#### 4 Skyrius. Sužadintos būsenos relaksacija dendrimeroose funkcionalizuotuose CAzPA fotochrominiais junginiais.

Šiame skyriuje, aprašomi PPI ir PAMAM dendrimero funkcionalizuotų CAzPA fotochrominiais junginiais (3 pav.) plonų plėvelių ir tirpalų tyrimų rezultatai. Tyrimai buvo atlikti pasitelkus stacionarios sugerties, fluorescencijos ir sugerties žadinimo-zondavimo spektroskopiją.

8 pav. yra pateikti minėtų dendrimero plėvelių, padengtų ant kvarco, bei dendrimero ištirpintų chloroformo (CHF) ir dimetilsulfoksido (DMSO) tirpikliuose sugerties ir fluorescencijos spektrai. Matome, kad dendrimero tirpalų sugerties spektrai gan skiriasi nuo plėvelių spektrų. Dendrimero tirpalų spektruose yra stebimos dvi skirtingo intensyvumo sugerties juostos, kurių viršūnės yra ties apytiksliai 360 ir 450 nm bangos ilgiais. Remiantis ankstesniais tyrimų duomenimis, galima teigti, kad šios sugerties juostos yra būdingos daugumai azobenzeno junginių, todėl ir šiuo atveju yra susiję su CAzPA chromoforinėmis grupėmis. Didelio intensyvumo sugerties juosta ties 360 atitinka  $\pi-\pi^*$ , o mažo intensyvumo, ties 450 nm –  $n-\pi^*$  elektroninius šuolius [9].



8 pav. PPI-CAzPA ir PAMAM-CAzPA dendrimero ištirpintų DMSO ir CHF tirpikliuose, bei plėvelių padengtų ant kvarco sugerties ir fluorescencijos spektrai.

Kitoks sugerties spektras yra stebima dendrimero plėvelėse. Palyginus jas su tirpalų sugerties spektrais, plėvelėse didelės energijos  $\pi-\pi^*$  sugerties juostos yra pasislinkusios į trumpų bangos ilgių pusę (apytiksliai per 30-34 nm). Šis mėlynas sugerties juostos poslinkis yra susijęs su molekulių išsidėstymu joms orientuojantis vienai šalia kitos. T.y. esant tankiai pakuotei susidaro taip vadinami H agregatai, kurie ir lemia mėlynąją fluorescencijos juostų poslinkį, palyginus su atsitiktinai orientuotomis molekulėmis tirpiklyje [10]. Verta pastebėti ir tai, kad dendrimero plėvelėse  $n-\pi^*$  sugerties juosta kuri buvo būdinga dendrimeroams ištirpintiems chloroformo (CHF) ir dimetilsulfoksido (DMSO) tirpikliuose, nėra stebima. Ji plėvelėse greičiausiai

užslopinama dėl ganėtinai stipriai išplitusio raudonojo  $\pi$ - $\pi^*$  sugerties juostos krašto, kuris atsiranda dėl sklaidos.

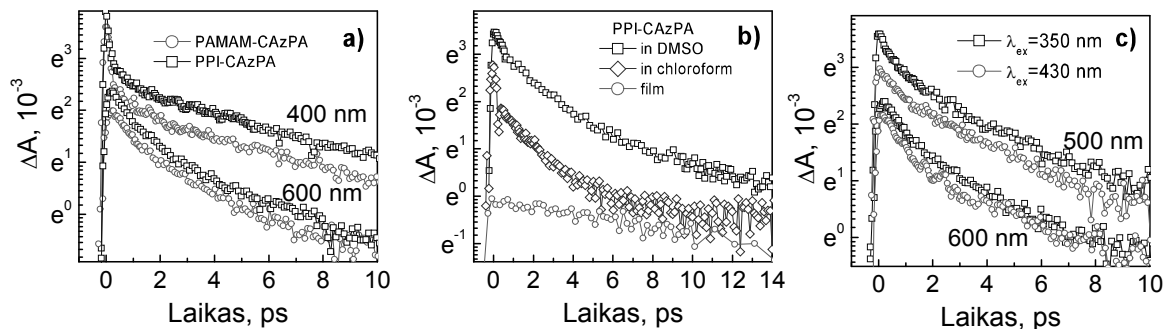
Dendrimerų fluorescencijos kvantinis našumas žadinant ties 375 nm sugerties juosta yra labai mažas. Skirtingai negu sugerties atveju, čia yra stebima ryški tirpiklio įtaka dendrimerų fluorescencijos spektrams. Palyginus abiejų dendrimerų, ištirpintų dimetilsulfoksido ir chloroformo tirpikliuose fluorescencijos spektrus, galima matyti, kad chloroformo fluorescencijos juostos yra daug platesnės, o jų maksimumas yra pasislinkęs apie 25 nm į raudonąją spektro sritį. Didesnį Stokso poslinkį lemia mažesni CHF tirpiklio dielektrinė skvarba bei poliškumas. Dendrimerų plėvelėse taip pat yra stebima mažo kvantinio našumo fluorescencija ties 450 nm. Verta atkreipti dėmesį ir į tai, jog abiejų dendrimerų fluorescencijos gyvavimo trukmė yra ganėtinai trumpesnė nei 100 ps, tačiau tiksliai jos nustatyti nepavyko dėl per mažos prietaiso laikinės skyros.

Siekiant tiksliau įvertinti dendrimerų relaksaciją, 9 pav. yra pateikiamos žadinimo-zondavimo metodu išmatuotos dendrimerų skirtuminės sugerties kinetikos. Kaip matyti iš 9a paveikslėlyje pateiktų PPI ir PAMAM dendrimerų skirtuminės sugerties kinetikų, išmatuotų ties 400 nm ir 600 nm bangos ilgiais (žadinama 350 nm šviesos impulsais), abiejų dendrimerų sužadintos būsenos relaksacija nepriklauso nuo dendrimero tipo ir yra šiek tiek lėtesnė matuojant ties 400 nm. Taip pat ryškaus skirtumo nematyti tarp skirtuminės sugerties kinetikų išmatuotų PPI-CAzPA dendrimerą ištirpinus CHF ir DMSO tirpikliuose (9b pav.), ir tarp kinetikų, esant skirtingam žadinimo bangos ilgiui (9c pav.). 9b pav. yra pateikta PPI-CAzPA dendrimerų plėvelių skirtuminės sugerties kinetika išmatuota ties 485 nm. Plėvelėse stebima indukuotos sugerties relaksacija vyksta beveik 7 kartus lėčiau nei tirpaluose.

Darbe taip pat buvo tiriami PAMAM-CAzPA dendrimero, ištirpinto DMSO tirpiklyje, skirtuminės sugerties spektrai, esant skirtingiems delsos laikams (0-200 ps), kuomet žadinama į trumpabangį  $\pi$ - $\pi^*$  sugerties juostos kraštą ties  $\lambda = 350$  nm (spektras nepateiktas). Išmatavus skirtuminės sugerties spektrus buvo stebima tik plati – indukuotos sugerties juosta ties 450 nm.

Palyginus gautus rezultatus su modeliniu azobenzenu junginiu [11], galima pastebėti, kad relaksacija abiem atvejais vyksta keletą pikosekundžių ir abiem atvejais ji yra spartesnė ilgesnių bangų srityje. Visgi sužadintos būsenos evoliucija dendrimeruose yra mažiau išreikšta nei azobenzenu molekulėje, greičiausiai dėl paties dendrimero

įtakos. Tačiau remiantis panašiomis sužadintos būsenos laikinėmis charakteristikomis galima teigti, kad dendrimerų relaksacija tirpaluose yra nulemta CAzPA molekulių *trans-cis* sužadintos būsenos izomerizacijos.



9 pav. (a) PPI-CAzPA ir PAMAM-CAzPA dendrimerų skirtuminės sugerties kinetikos DMSO tirpiklyje matuojant ties 400 nm ir 600 nm, žadinant  $\lambda = 350$  nm; (b) PPI-CAzPA dendrimero skirtuminės sugerties kinetikos chloroforme, dimetilsulfoksido bei plėvelėje matuojant ties 485 nm, žadinant  $\lambda = 350$  nm; (c) PAMAM-CAzPA dendrimero skirtuminės sugerties kinetikos dimetilsulfoksido tirpiklyje matuojant ties 500 nm ir 600 nm, žadinant  $\lambda = 350$  nm ir  $\lambda = 430$  nm.

Apibendrinant duomenis galima teigti, kad PPI-CAzPA ir PAMAM-CAzPA dendrimerų izomerizacijos sparta nepriklauso nuo dendrimero tipo bei tirpiklio. Taip pat ji yra 7 kartus lėtesnė dendrimerų plėvelėse nei dendrimerų tirpaluose.

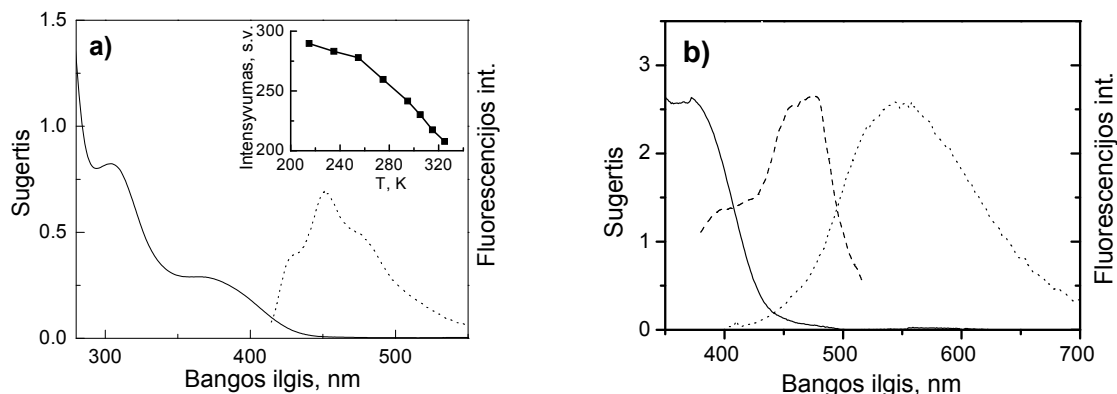
## 5 Skyrius. Eksitonų migracija ir gesinimas PPI-ESA dendrimereuose.

Penktasis skyrius yra skirtas eksitonų migracijos ir relaksacijos tyrimas PPI-ESA trečios generacijos dendrimero plėvelėse bei CHF tirpaluose.

Trečios generacijos PPI-ESA dendrimero tirpalų ir plėvelių sugerties, fluorescencijos ir fluorescencijos žadinimo (tik plėvelės) spektrai yra pateikti 10 pav. Kadangi PPI-ESA dendrimero ekstinkcijos koeficientas regimojoje ir artimoje UV spektro srityje proporcingas jo išorinių grupių skaičiui (generacijai), todėl plėvelių ir tirpalų sugertį priskiriame ESA chromoforinėms grupėms esančioms dendrimero periferijoje.

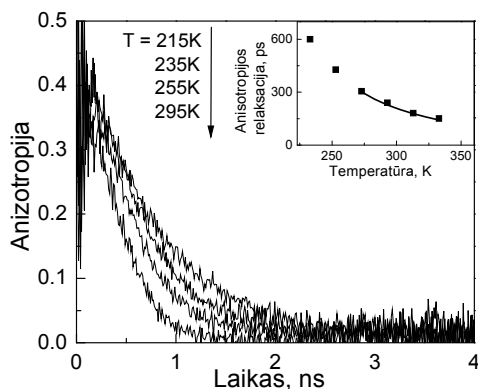
Buvo pastebėta, kad didinant dendrimero ištirpinto CHF tirpiklyje temperatūrą nuo 215 K iki 325 K, atsiranda neryškus – 4 nm fluorescencijos juostos maksimumo poslinkis į trumpesnių bangos ilgių sritį. Nuo temperatūros nepriklausanti

fluorescencijos gesimo kinetika, taip pat parodo, kad temperatūros įtaka spindulinei ir nespindulinei sužadintos būsenos relaksacijoms tirpaluose yra menka.



10 pav. Trečios generacijos PPI-ESA dendrimero ištirpinto chloroforme sugerties ir fluorescencijos spektrai (a), intarpe yra pavaizduota fluorescencijos intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros kitimo kreivė. To paties dendrimero plėvelių sugerties (išsistinis), fluorescencijos (taškinis) bei fluorescencijos žadinimo (brūkšninis) spektrai matavimus atlikus kambario temperatūroje (b). Žadinimo bangos ilgis 375 nm.

Siekiant įvertinti dendrimero molekulėje tarp jos chromoforinių grupių vykstančią energijos migracijos spartą, buvo atlikti fluorescencijos depolarizacijos dinamikos matavimai. Pritaikius gerai žinomą išraišką:  $r = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp})$  iš fluorescencijos gesimo kinetikų, išmatuotų pro lygiagrečiai ( $I_{\parallel}$ ) ir statmenai ( $I_{\perp}$ ), žadinančios spinduliuotės atžvilgiu orientuotą poliarizatorių, yra nesunku apskaičiuoti



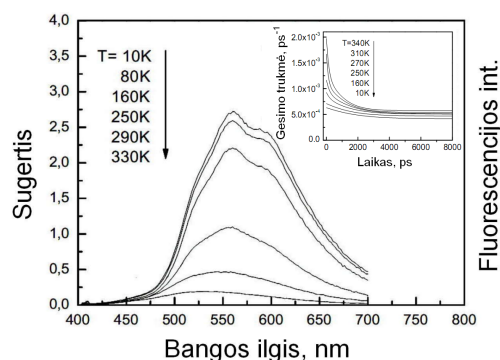
11 pav. Trečios generacijos PPI-ESA dendrimero ištirpinto CHF tirpiklyje fluorescencijos anizotropijos gesimo kinetikos esant skirtingoms temperatūroms. Intarpe pavaizduota fluorescencijos anizotropijos relaksacijos priklausomybė nuo temperatūros.

fluorescencijos anizotropiją. Jos gesimo kinetika yra eksponentinė, o gesimo trukmė mažėja – didėjant bandinio temperatūrai, tai akivaizdžiai matyti 11 pav. Be vidujmolekulinės sužadavimo energijos migracijos, fluorescencijos anizotropijos gesimo kinetikų spartą taip pat gali įtakoti ir dendrimero molekulės rotacinė (sukimosi) difuzija bei jo chromoforinių grupių tarpusavio orientacija. Toliau kaip tik ir analizuojama, kuris iš minėtų vyksmų nulemia fluorescencijos anizotropijos kinetikas.

Remiantis Stokso-Einšteino sąryšiu buvo nustatyta, kad dendrimero molekulės rotacinės koreliacijos laikas (keleto nanosekundžių eilės) yra kelis kart ilgesnis nei eksperimento metu gautos fluorescencijos anizotropijos gesimo kinetikų vertės. Todėl rotacinė difuzija neturi lemiamos įtakos fluorescencijos depoliarizacijos spartai. Didėjant dendrimero generacijai, fluorescencijos depoliarizacija lėtėja, o tai sietina su tankiai išsidėsčiusiomis dendrimero molekulėmis plėvelėje, kuomet jų judėjimą varžo aplinkinės molekulės. Eksperimentiniai tyrimų rezultatai leidžia teigti, kad fluorescencijos anizotropijos relaksaciją labiausiai įtakoja dendrimero ESA chromoforinių grupių persiorientavimas, kuris taip pat vyksta pikosekundžių laikų intervale. Kadangi energijos migracija G3 dendrimerė taip pat yra gan lėta, ji mažai teįtakoja fluorescencijos anizotropijos kinetikas. Todėl akivaizdu, kad eksitonų pernaša tarp dendrimero chromoforinių grupių tirpaluose yra daug lėtesnė nei fluorescencijos anizotropijos gesimo kinetikos, kurių trukmė yra apie 150-600 ps (11 pav. intarpas). Ši išvada yra priešinga rezultatams gautiems tiriant PPI dendrimerus funkcionalizuotus oligo(*p*-phenylenevinylene) junginiais [12].

Kiek kitokia situacija yra trečios generacijos PPI-ESA dendrimerų plėvelėse, kur matomas 100 nm didesnis fluorescencijos juostos poslinkis į ilgesnių bangų pusę nei dendrimerų tirpaluose. Kadangi sąveika tarp dendrimerų chromoforinių grupių plėvelėse yra daug stipresnė nei tirpaluose, didelis fluorescencijos juostos poslinkis yra siejamas su plėvelėje susidarančiomis kolektyvinėmis eksitonų būsenomis, kurių koncentracija nors ir maža, tačiau pasižymi efektyvia sužadinimo energijos pernaša.

Fluorescencijos spektro priklausomybė nuo temperatūros (12 pav.) dendrimerų plėvelėse yra daug ryškesnė nei jų tirpaluose. Didinant dendrimerų plėvelių temperatūrą nuo 10 K iki 340 K yra matomas ryškus fluorescencijos intensyvumo sumažėjimas (apie 6 kartus) ir taip pat fluorescencijos gesimo greitėjimas. Turint omenyje, kad fluorescencijos intensyvumas yra proporcingas eksitonų tankiui, jų kinetiką

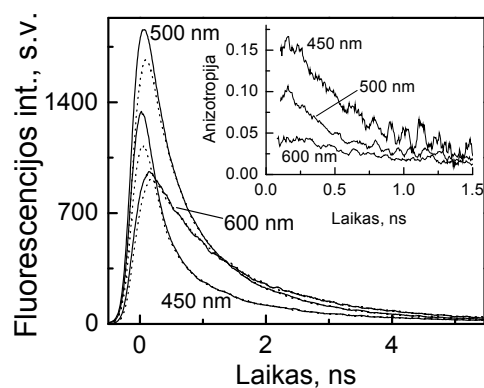


12 pav. Trečios generacijos PPI-ESA dendrimero plėvelės spektras ir intarpe pavaizduotos fluorescencijos gesimo greičio priklausomybės nuo laiko, išmatuoti esant skirtingoms bandinio temperatūroms.

galima įvertinti pagal:  $dn/dt = -k(t) \cdot n$ , kur  $n$  yra eksitonų tankis, o  $k(t)$  – jų relaksacijos sparta. Remiantis šia lygtimi, iš fluorescencijos kinetikų yra nesunku apskaičiuoti eksitonų gesimo greičio priklausomybę nuo laiko, kurios, esant skirtingoms plėvelių temperatūroms yra pateiktos 12 pav. intarpe. Esant pakankamai žemoms temperatūroms, žemesnėms negu 160K, eksitonų gesimas (keleto ns intervale) yra lėtas, o temperatūrai didėjant, atsiranda sparti gesimo komponentė (jos trukmė apie 100-120 ps). Šios komponentės įnašas stipriai išauga didėjant bandinio temperatūrai (12 pav. intarpas). Taigi, gauti rezultatai leidžia manyti, kad dendrimerų plėvelėse vyksta termiškai aktyvuoti procesai įtakojantys eksitonų gyvavimo trukmes. Eksitonų migracija heterogeniškoje dendrimero plėvelėje, bei jų gesinimas, dendrimerų sluoksnyje besiformuojančiais cheminiais nešvarumais ar kitais gesinimo centrais, yra tikimiausi mechanizmai lemiantys eksitonų gesimo kinetikas. Gesinimo centrus eksitonai pasiekia migracijos arba energijos pernašos metu.

13 pav. yra pateiktos ties skirtingais bangos ilgiais išmatuotos fluorescencijos gesimo kinetikos dendrimerų plėvelėse, esant lygiagrečiai ir statmenai poliarizacijai žadinančio spindulio atžvilgiu (matavimas atliktas kambario temperatūroje ~300 K). Šio paveikslėlio intarpe taip pat yra pateiktos apskaičiuotos, ties skirtingais bangų ilgiais išmatuotos fluorescencijos anizotropijos gesimo kinetikos. Mažos fluorescencijos anizotropijos vertės byloja apie tai, kad fluorescencijos depoliarizacija įvyksta daug greičiau nei per 100 ps.

Fluorescencijos depoliarizacija, įtakota eksitonų difuzijos, dera su anizotropijos gesimo kinetikomis, išmatuotomis ties skirtingais fluorescencijos bangos ilgiais. Didžiausios anizotropijos vertės yra ties 450 nm fluorescencijos juosta, tuo tarpu didesnių bangos ilgių srityje, jos gesimo greitis mažėja, o tai siejama susieti su eksitonų



13 pav. Dendrimerų plėvelių fluorescencijos gesimo kinetikos, išmatuotos ties skirtingais bangos ilgiais, esant lygiagrečiai (linija) ir statmenai (taškai) poliarizacijai žadinančio spindulio atžvilgiu. Intarpe pavaizduotos fluorescencijos anizotropijų gesimo kinetikos apskaičiuotos iš ties skirtingais bangos ilgiais išmatuotų poliarizuotos fluorescencijos kinetikų.

difuzija ir jų judriu.

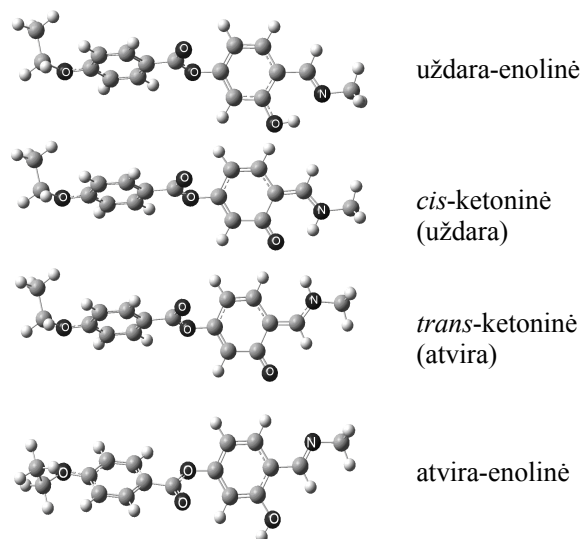
Eksitonų migracijos ir jų gesinimo vyksmai dendrimerų plėvelėse ir tirpaluose yra skirtingi. Fluorescencijos depoliarizacija dendrimerų tirpaluose siejama su greitu chromoforinių grupių persiorientavimu, bet ne su eksitonų migracija, kuri yra daug lėtesnė nei 600 ps. Tuo tarpu dendrimerų plėvelėse stebima greita fluorescencijos depoliarizacija, kurią lemia eksitonų migracija, parodo, kad tarp energijos pernaša tarp dendrimerų chromoforų vyksta keletą dešimčių pikosekundžių eilės.

## 6 Skyrius. Tautomerinės formos ir sužadintos būsenos dinamika PPI-ESA dendrimeruose.

Šiame skyriuje pateikiami eksperimentiniai pirmos ir penktos generacijų PPI-ESA dendrimerų spektrinių ir kinetinių savybių tyrimai susieti su kvantinės chemijos skaičiavimais. Parodoma, kad tautomerinių formų dominavimas ESA chromoforinėse grupėse priklauso nuo dendrimero molekulės generacijos. Taip pat, keičiant žadinimo bangos ilgį, galima selektyviai sužadinti norimas tautomerines PPI-ESA chromoforinių grupių formas ir sekti tik joms būdingas sužadintos būsenos spektrines ir dinamines savybes.

Atlikus atskirtų nuo aplinkos ESA molekulių skaičiavimus buvo parodyta, kad yra galimos keturios dendrimerų chromoforinių grupių tautomerinės konfigūracijos: uždara enolinė, *cis*-ketoninė, atvira enolinė ir *trans*-ketoninė (14 pav.). Visų jų pagrindinės būsenos energijos yra skirtingos.

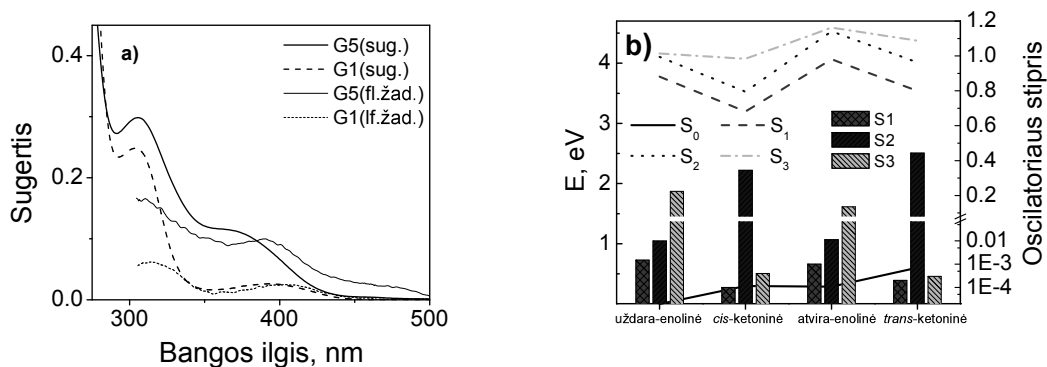
Pirmos ir penktos generacijų PPI-ESA dendrimerų stacionarios sugerties spektrai, išmatuoti dendrimerus ištirpinus chloroformo tirpiklyje, yra pateikti 15 pav. Didelio intensyvumo sugerties smailė ties 305 nm yra būdinga tiek pirmos, tiek ir penktos generacijų dendrimerams. Tuo tarpu abiejų



14 pav. Apskaičiuotos ESA molekulių stabiliausių tautomerinių formų struktūrinės formulės.



dendrimerų (G1 ir G5) ilgabangės sugerties juostos nesutampa. Ties 400 nm yra stebima mažo intensyvumo sugerties juosta būdinga pirmos generacijos dendrimerui, o G5 dendrimero spektre dominuoja sugertis apie 375 nm, ir taip pat mažo intensyvumo sugerties juosta apie 500 nm. Eksperimento metu gautų sugerties juostų priskyrimas enolinėms ir ketoninėms ESA molekulės tautomerinėms formoms gerai dera ir su teoriniais skaičiavimais (15b pav.). Šiame paveikslėlyje yra pateiktos skirtingų tautomerinių formų pagrindinės ir trijų žemiausių sužadintų singletinių būsenų energijos ir jų sužadinimus atitinkantys oscilatoriaus stipriai. Remiantis šių skaičiavimų duomenimis buvo nustatyta, kad ESA molekulės 298 nm šuolis priskiriamas uždariai enolinei tautomero formai atitinka eksperimento metu gautą 305 nm sugerties juostą. Intensyvūs ESA molekulių *trans* ketoninės ir *cis* ketoninės tautomerinių formų elektroniniai šuoliai ties 363 nm ir 384 nm, paklaidų ribose atitinka eksperimento metu gautas abiejų dendrimerų sugerties juostas esančias 350-400 nm bangos ilgių srityje. Gauti stacionarios sugerties tyrimų rezultatai taip pat panašūs į kitų Šifo bazę turinčių molekulių sugerties spektrus: salicilideno-anilino(SA) ar N-(trifenilmetil)salicilideno-imino (MS1) [13, 14].

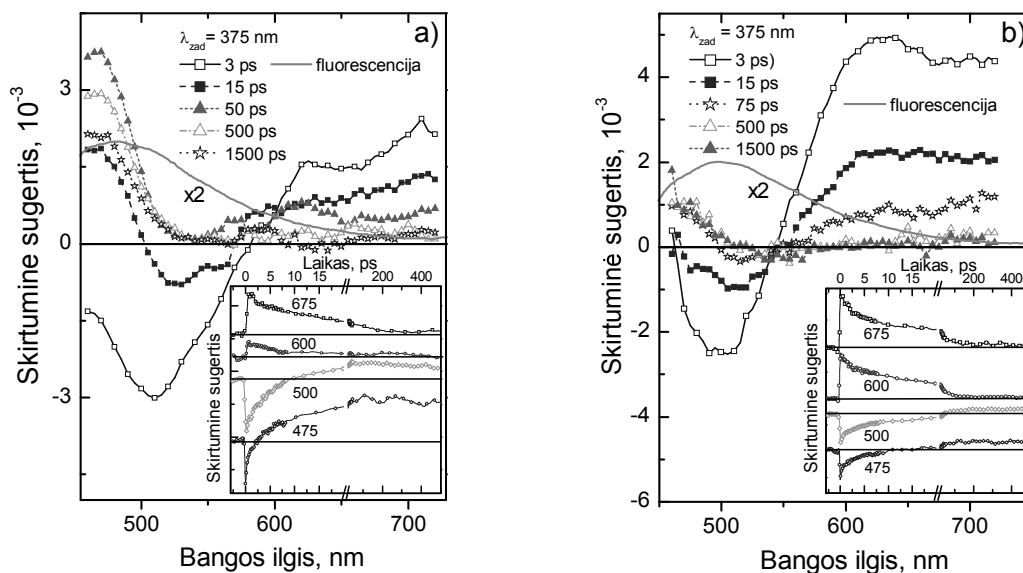


15 pav. a) Pirmos (taškai) ir penktos (linijos) generacijų PPI-ESA dendrimero sugerties ir fluorescencijos žadinimo spektrai. b) ESA molekulės tautomerinių formų pagrindinės ir trijų žemiausių sužadintų singletinių būsenų energijos bei atitinkamų sužadinimų oscilatorių stipriai. Skaičiavimai atlikti vakuume.

Yra žinoma, kad pirmos ir penktos generacijų PPI dendrimerų ESA chromoforinės grupės yra identiškos. Jos taip pat yra sujungtos su identiškomis PPI dendrimero funkcinėmis amino grupėmis, tad skirtingų generacijų dendrimerų sugerties spektrai turėtų būti panašūs. Visgi, skirtumas tarp abiejų dendrimerų sugerties spektrų, didesnių bangos ilgių srityje (350-400 nm), yra akivaizdus ir greičiausiai susijęs su

vandenilinių ryšių O–H···N ir O···H–N formavimusi ne tik pačioje ESA molekulėje, bet ir tarp atskirų ESA chromoforinių grupių. Vandenilinių ryšių tinko tarp chromoforinių grupių susidarymas sąlygoja šiais ryšiais surištų chromoforinių grupių agregatus dendrimero molekulėje. Akivaizdu, kad G5 dendrimerui išorėje turinčiam 64 išorines grupes, vandenilinių ryšių formavimasis tarp G5 dendrimero chromoforinių grupių yra labiau tikėtinas nei G1 dendrimerė, turinčiame tik keturias ESA molekules. Tad ir didesnę energiją pagrindinėje būsenoje turinčių atviros ketotninės formos ESA molekulės funkcinių grupių penktos generacijos dendrimerė yra daugiau nei pirmoje generacijoje. Tuo tarpu G1 dendrimerė sąveika tarp chromoforinių grupių yra silpnesnė, tad ir jų energija pagrindinėje būsenoje yra mažesnė, atitinkanti *cis*-ketoninių tautomerų energiją. Šiuos priskyrimus taip pat patvirtina toliau pateikti skirtuminės sugerties rezultatai.

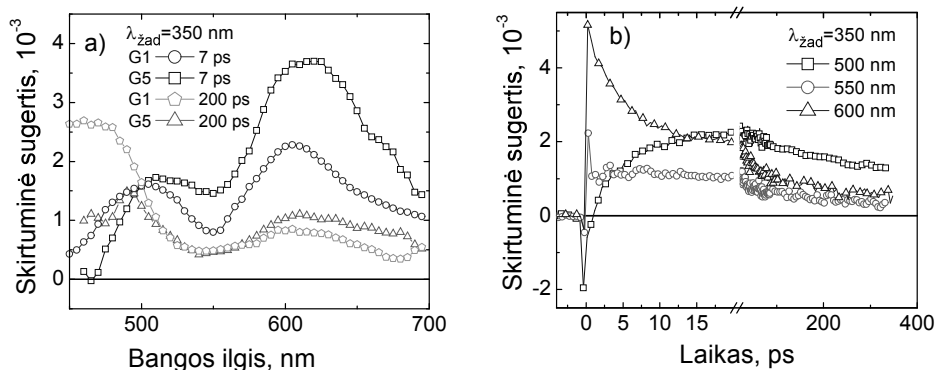
Skirtuminės sugerties tyrimų rezultatai, leidžia tiksliai įvertinti kiekvieną ESA molekulių tautomerinę formą pagal kiekvienai iš jų būdingas sužadintų būsenų dinamines savybes. 16 pav. yra pateikti pirmos ir penktos generacijų PPI-ESA dendrimerų skirtuminės sugerties spektrai (esant skirtingiems delsos laikams 3-1500 ps) ir gesimo kinetikos, kuomet žadinama ties 375 nm sugerties juosta. Žinome, kad pirmos generacijos dendrimerė ties 375 nm sugeria tik *cis*-ketoniniai tautomerai (kadangi *trans*-ketoninių tautomerų koncentracija yra labai maža), todėl žadinant į šią sugerties juostą,



16 pav. Pirmos (a) ir penktos (b) generacijų PPI-ESA dendrimerų skirtuminės sugerties spektrai esant skirtingiems delsos laikams po sužadavimo ir skirtuminės sugerties gesimo kinetikos esant įvairiems zondavimo bangos ilgiams. Žadinimo bangos ilgis 375 nm.

turėtume gauti informaciją apie *cis*-ketoninių tautomerų savybes. Tuo tarpu G5 dendrimere (15a pav.) yra papildoma sugerties juosta ties 375 nm, kurią galima priskirti *trans*-ketoniniams tautomerams, bei plati sugerties juosta būdinga enoliniams tautomerams. Taigi, G5 generacijos dendrimere, be *cis*-ketoninių tautomerų, žadinant 375 nm bangos ilgio impulsais, yra sužadintos ir dvi pastarosios tautomerinės formos.

Kaip matyti iš 16 pav. pateiktų duomenų, abiejų dendrimerų skirtuminės sugerties spektrai ir gesimo kinetikos yra gan skirtingi, kai žadinama 375 nm bangos ilgio šviesa. Skirtumai gerai atspindi skirtingai sužadintų tautomerų savybes. Tačiau, kad ir kaip besiskirtų jų sužadintų būsenų dinamika, dar nepavyksta tiksliai nusakyti kuriam iš tautomerų ji būdinga. Siekiant gauti daugiau informacijos apie tautomerus, kurie lemia šiuos skirtuminės sugerties skirtumus, buvo atlikti abiejų dendrimerų skirtuminės sugerties matavimai, žadinimui pasirinkus 350 nm bangos ilgio spinduliuotę (17 pav.). Kaip matyti iš paveiksle pateiktų duomenų, abiejų dendrimerų skirtuminės sugerties spektrai ir jų dinamika ryškiai skiriasi nuo gautų ties 375 nm žadinimo bangos ilgiu. Šiuo atveju yra stebima ypač greita stimuliuotos emisijos (~500 nm) gesimo kinetika (greitesnė nei prietaiso laikinė skyra). Kadangi enolinė, o taip pat (dar) ir ketoninė formos yra sužadintos su 350 nm bangos ilgio spinduliuote, indukuotos sugerties juostos atsiradimas 630 nm bangos ilgių srityje ir greita stimuliuotos emisijos kinetika yra siejami su enoliniams tautomerams būdingomis savybėmis. Be to, atlikus žadinimą su skirtingo bangos ilgio spinduliuote (330-390 nm), buvo pastebėta, kad mažinant žadinančios spinduliuotės bangos ilgį, stimuliuotos emisijos juosta slenka į trumpabangę spektro sritį, o jos gyvavimo trukmė mažėja (kinetikos pateiktos disertacijoje), o tai



17 pav. Pirmos ir penktos generacijų PPI-ESA dendrimerų skirtuminės sugerties spektrai esant skirtingoms delsos trukmėms (a) ir pirmos generacijos dendrimero skirtuminės sugerties gesimo kinetikos ties skirtingais zondavimo bangos ilgiais (b). Žadinimo bangos ilgis 350 nm.

nenustabu, nes enolinių tautomerų sugerties juosta yra trumpų bangos ilgių srityje ties 300 nm. Greitas stimuliuotos emisijos gesimas taip pat dera ir su kitų molekulių pasižyminčių keto-enoline tautomerizacija dinaminėmis savybėmis [15].

Apibendrinant tyrimo metu gautus teorinius ir eksperimentinius rezultatus galima teigti, kad buvo nustatytos keturios galimos stabilios ESA funkcinių grupių tautomerinės formos kurių pagrindinės būsenos energijos yra skirtingos. Siekiant įvertinti tautomerinių formų dominavimą skirtingų generacijų dendrimeruose, buvo atlikti sužadintos būsenos dinamikos tyrimai, parodę, kad kiekviena tautomerinė forma pasižymi tik jai būdingomis spektrinėmis ir dinaminėmis savybėmis, o jų koncentracija G1 ir G5 dendrimeruose yra skirtinga.

## Išvados

PPI ir PAPAM dendrimeroose funkcionalizuotuose CAzPA fotochrominiais junginiais, sužadintos būsenos relaksacija tirpaluose varijuoja 2-3 pikosekundžių ribose ir nepriklauso nuo dendrimero tipo, tirpiklio bei žadinimo bangos ilgio. Tuo tarpu dendrimerų plėvelėse relaksacija vyksta 7 kartus lėčiau. Relaksacijos spartą daugiau įtakoja chromoforinių grupių labilumas nei aplinka.

Ekspimentiškai ir teoriškai buvo nustatytos keturios galimos stabilios ESA chromoforinių grupių tautomerinės formos kurių koncentracija priklauso nuo dendrimero generacijos. Kiekvienos tautomerinės formos fluorescencijos našumas ir sužadintos būsenos spektrinės ir kinetinės savybės priklauso nuo sužadimo bangos ilgio. Tautomerinių formų formavimasi ir dinamines savybes lemia vandeniliniai ryšiai.

Šviesa galima valdyti dendrimerų funkcinių fotochrominių grupių CAzPA ir ESA enol ketonines tautomerines formas, bei *cis* ir *trans* konformacijas. Tai leidžia keisti dendrimerų optines bei struktūrines savybes.

## Literatūra:

- [1] R. Esfand and D.A. Tomalia, *Drug Discovery Today*, **6**, 427 (2001).
- [2] B. Helms and E.W. Meijer, *Science*, **313**, 929 (2006).
- [3] R. Dolencle and A.-M. Caminade, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **11**, 25 (2010).
- [4] M. Löweneck, A.G. Milbradt, C. Root, H. Satzger, W. Zinth, L. Moroder, and C. Renner, *Biophysical Journal*, **90**, 2099 (2006).
- [5] Z.-F. Liu, K. Hashimoto, and A. Fujishima, *Nature*, **347**, 658–660 (1990).
- [6] Y. Zeng, Y.-Y. Li, and J. Chen, Guoqiang Yang, Yi Li, *Chemistry An Asian Journal*, **5**, 992 (2010).
- [7] V. Gulbinas, *Šviesos sukelti molekuliniai vyksmai ir jų lazerinė spektroskopija*, TEV, 2008, Vilnius.
- [8] C.S. Kim, S. Lee, E.D. Gomez, J.E. Anthony, and Y.L. Loo, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 103302 (2008).
- [9] P. Smitha and S.K. Asha, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 6364 (2007).
- [10] H.S. Nalwa, *Polymeric Nanostructures and their Applications*, American Scientific Publishers, Los Angeles, 2006 (Chapter 8).
- [11] I.K. Lednev, T. Q. Ye, P. Matousek, M. Towrie, P. Foggi, F. V. R. Neuwahl, S. Umapathy, R. E. Hester, and J. N. Moore, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 68 (1998).
- [12] S.C.J. Meskers, M. Bender, J. Hübner, Yu.V. Romanovskii, M. Oestreich, A.P.H.J. Schenning, E.W. Meijer, H. Bässler, *J. Phys. Chem. A.*, **105**, 10220 (2001).
- [13] W.R. Cordoba, J.S. Zugazagoitia, E.C. Fregoso, and J. Peon, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 6241 (2007).
- [14] R. Karpicz, V. Gulbinas, A. Lewanowicz, M. Macernis, J. Sulskus, L. Valkunas, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 1861 (2011).
- [15] M. Sliwa, N. Mouton, C. Ruckebusch, and G. Buntinx, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, 661 (2010).

## Summary

Being an intermediate between polymers and low molecular weight compounds, dendrimers have been widely investigated in recent years, mainly due to their exceptional structure properties. Their randomly hyperbranched functionalities with chemically reactive terminal groups are ideal places where various chemical compounds could be attached. Organic photochromic materials which during interaction with light may change their conformational and optical properties, represent an interesting class of the compounds that may be applied for the functionalization of dendrimers. For instance, geometrical changes associated with *trans-cis* isomerization of azobenzenes, can be used to rearrange wide variety of organized media. Whereas materials experiencing light induced proton transfer are potentially useful in a variety of biological applications. Simultaneously, dendrimers hold a special place among a large number of photochromic compounds, because its structure could serve as a site to explore many processes occurring in the living nature.

The main goal of this thesis was to investigate the optical properties and light induced photochemical reaction dynamics within the PPI and PAMAM dendrimers functionalized by cyanoazobenzene (CAzPA) and 4-(4'-ethoxybenzoyloxy)-salicylaldehyde (ESA) type terminal groups by means of steady state absorption, fluorescence and time resolved transient absorption spectroscopy. Because photochromism of CAzPA and ESA type terminal groups is associated with light induced isomerization and tautomerization photochemical reactions, the main attention of present thesis was devoted to investigate dynamical properties of functionalized dendrimers as an influence of dendrimer type and its generation.

The main objectives of the thesis were: i) to evaluate factors which determine the morphology of PPI dendrimer films by using atomic force microscopy; ii) to determine the near UV absorption properties of pure amine-terminated PPI dendrimer within dimethylsulfoxide solution; iii) to investigate spectroscopic and dynamic properties of PPI and PAMAM dendrimers functionalized CAzPA type terminal groups; iv) to identify formation of possible tautomeric forms within the PPI dendrimers functionalized ESA type terminal groups and to reveal their spectroscopic and dynamics properties.

Investigations of dynamic properties of PPI and PAMAM dendrimers functionalized with the CAZPA terminal groups have shown that isomerization rate is insensitive to dendrimer type, solvent and excitation wavelength. The isomerization rate of the dendrimer films take place in about 15 ps and it is seven times slower than in dendrimer solvent.

Both experimental and theoretical optical studies performed on PPI dendrimers functionalized with the ESA type terminal groups reveal four stable tautomeric forms with different energy in the ground state. Transient absorption investigations also reveal that relative concentrations of different tautomeric forms depend on the dendrimer generation.



## Trumpai apie autorių:

**Vardas ir pavardė:** Mariaus Franckevičiaus

**Gimimo data ir vieta:** 1983 m sausio 26 d., Vilnius

**Adresas:** Žemynos st. 1-3, Vilnius, Lithuania

**E-paštas:** [marius.franckevicius@vpu.lt](mailto:marius.franckevicius@vpu.lt)

## Išsilavinimas:

- 2001 Vidurinis išsilavinimas. Vilnius Žemynos gimnazija.
- 2005 Fizikos bakalauro laipsnis. Vilniaus pedagoginis universitetas.
- 2007 Fizikos magistro laipsnis. Vilniaus pedagoginis universitetas.
- 2007-2011 doktorantūra. Vilniaus universitetas TFAI - Vilniaus pedagoginis universitetas.

## Profesinė patirtis:

- 2010 m. birželio 7-9 d. Tarptautinė doktorantų mokykla "Koloidinė litografija naudojant holo kaukę" Chalmerso technologijos universitete, Goteburge, Švedijoje.
- 2010 m. gegužės 4 – 25 d. Darbas Notingamo universitete, Didžiojoje Britanijoje, vadovaujant dr. Amir Fahmi.
- 2010 m. balandžio 12-14 d. Tarptautinė doktorantų mokykla "Dendrimerų makromolekulių kompiuterinio modeliavimo metodai", Eindhoveno technologijos universitete, Eindhoven, Olandijoje.
- 2009 m. gegužės 20-23 d. Tarptautinė doktorantų mokykla "Didelio našumo energijos saugojimas mobiliems bei stacionariems taikymams", Transilvanijos universitete, Brasov, Rumunijoje.
- 2008 m. birželio 16–20 d. Tarptautinė nanofotonikos ir molekulinės fotonikos doktorantų mokykla, Menendez Pelayo universitete, Santandere, Ispanijoje.
- 2008 m. gegužės 7 – birželio 4 d. Darbas Madrido medžiagotyros institute (CSIC-ICMM), Fotoninių kristalų grupėje, Ispanijoje, vadovaujant prof. Cefe Lopez.
- 2006 m. vasario 7 d. – birželio 25 d. ERASMUS studijos Saragosos universitete, Saragosa, Ispanija.
- 2006 m. vasario – iki dabar, vyresn. inžinierius, Vilniaus pedagoginis universitetas.
- 2005 m. liepos 20 – 2006 sausio 31 d. UAB "Geola", skaitmeninės hlografijos inžinierius.
- 2003 m. vasario – liepos mėn., programuotojas, Vilniaus pedagoginis universitetas.

## Dalyvavimas moksliniuose projektuose:

- COST TD0802 „Dendrimerai biomediciniuose taikymuose" (projektas vykdomas).
- COST MP0803 „Plazmoninės komponentės ir prietaisai" (projektas vykdomas).
- ES Bendrosios mokslo programos FP6 kompetencijos tinklų projektas PHOREMOST Nr. 511616– nanofotonika iki molekulinio lygmens (projektas pasibaigė 2008 m.).