

ТЕМИРБАЕВА ДИЛАРА АБАЕВНА

## Молекулалық жүйелердегі плазмон-күшейтілген фотопроецестер

8D05302 – Физика мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесіне іздену үшін ұсынылған диссертациясына

### АННОТАЦИЯ

**Тақырыптың өзектілігі.** Металдардың плазмондық нанобөлшектерінің (НБ) бетіне жақын орналасқан органикалық флуорофор молекулалары локалды электромагниттік өрістерге ұшырайды. Күшті локалды электр өрісінің әсерінен плазмондар молекулаішілік сәулеленетін және сәуленбейтін электронды өтулердің жылдамдығына айтарлықтай әсер етуі мүмкін. Локализацияланған плазмонды резонанстың (ЛПР) әсерінен органикалық молекулалардың электронды қозған күйлерінің қасиеттері молекулалар мен плазмондардың диполь-дипольдік әрекеттесуінің нәтижесінде өзгереді. Бұл эффекттер сәулеленудің кванттық шығуын арттыратын көптеген практикалық қолданбалар үшін пайдалы, мысалы: басқарылатын оптикалық және лазерлік орталар, люминесценттік сенсорлар, оптоэлектрондық құрылғылар және т.б.

Органикалық флуорофорлардағы жұтылу мен флуоресценцияға плазмондық әсердің тиімділігі көбінесе НБ геометриялық және спектрлік факторларымен және қоршаған ортаның сипаттамаларымен анықталады. Нанобөлшектер мен флуорофор молекулалары арасындағы қашықтықты өзгерте отырып, флуоресценция қарқындылығының көбеюі немесе азаюы мүмкін.

Сонымен бірге органикалық флуорофордың триплет күйлерінің қатысуымен ұзақ мерзімді люминесценция процесіне металл НБ плазмондарының әсерін зерттеуге арналған жұмыстар әлдеқайда аз. Өмір сүру уақыты ұзақ молекулалардың триплеттік күйлері әртүрлі салаларда қолданылуы мүмкін. Атап айтқанда, мұндай молекула-сенсбилизаторлар фотодинамикалық терапиядағы синглетті оттегі  $^1\text{O}_2$  генерациясында негізгі реагенттер болып табылады және де фотоэлектрлік элементтерде де қолданылуы мүмкін.

Көптеген маңызды фотофизикалық және фотохимиялық процесстер Фёрстер резонанстық энергияны тасымалдау (FRET) процесіне негізделген және осы FRET кішкентай қашықтыққа энергияны тиімді тасымалдау үшін де пайдаланылуы мүмкін. Мысалы, молекулааралық энергия алмасу процесі FRET микроскопиясының негізі болып табылады, сонымен қатар ақуыздарды зерттеуде, биосенсорлар мен күн фотоэлементтерін жасауда және т.б. қолданылады.

Люминофор молекуласы жарық квантын жұтқанда қозған электронды күйге өтеді. Бұл жағдайда синглет-қозған молекула да, триплет-қозған молекула да пайда болуы мүмкін. Өмір сүру уақытының ұзақтылығына қарамастан,

триплет молекулалары «қараңғы» болып саналады және  $T_1$  және  $S_0$  күйлері арасындағы ауысуларға спиндік тыйым салынғандықтан, сәулелену процесіне аз қатысады. Сонымен қатар, өмір сүру уақыты ұзақ триплетті күйлер заряд тасымалдаушылардың рекомбинация процестерінің ықтималдығын арттырады. Осы екі фактордың қосындысы органикалық жарық шығаратын материалдар мен органикалық электрониканы дамытуда қиындықтар туғызады. Осыған байланысты триплетті-қозған люминофор молекулаларын тиімді пайдалану өзекті мәселе болып табылады. Бұл үшін әртүрлі авторлар ап-конверсияны немесе триплет-синглетті энергия тасымалдауды пайдалануды ұсынады. Триплет-синглетті энергияны тасымалдау органикалық жарық диодтарының сыртқы электролюминесценциясының кванттық тиімділігін арттыру үшін пайдаланылуы мүмкін.

Алынған нәтижелерді оптикалық құрылғыларды, жоғары тиімді люминесцентті жарық көздерін, наносенсорларды, молекулалық электрониканың функционалдық элементтерді, фотоэлектрлік құрылғыларды әзірлеудегі ғылыми негіздемелер ретінде, сонымен қатар биофизика саласында қолдануға болады.

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты** – конденсацияланған молекулярлық жүйелердегі металл нанобөлшектерінің плазмон эффектісінің молекулаішілік және молекулааралық электронды процестерге әсерін зерттеу.

**Зерттеу нысандары** – ксантен және оксазин бояғыштары; катионды индополикарбоцианиндер; Ag және Au плазмоникалық НБ; органикалық люминофорлар, қышқылдар және полимерлі материалдардың нанокұрылымды, Ленгмюр-Блоджетт технологиясымен дайындалған қабыршақтары, органикалық бояғыш қосылған полимерлі қабыршақтар.

**Жұмыстың ғылыми жаңалығы** келесілерді қамтиды:

1. Люминесценцияның барлық түрлерінің қарқындылығының максималды күшеюі байқалатын оңтайлы қашықтық 6–8 нм болады және индуктивті-резонанстық энергия тасымалдау процесінің Фёрстер радиусымен сәйкес келетіні көрсетілген.

2. Энергияны тасымалдау тиімділігі әртүрлі болатын донор-акцепторлық жұптардағы Фёрстер энергиясының алмасуына күміс НБ-нің әсері зерттелді. Энергия алмасу жылдамдығына плазмондық НБ энергия тасымалдау тиімділігі төмен жұп үшін көбірек әсер ететіні көрсетілген.

3. Органикалық молекулалардың бір донор-акцепторлық жұбы үшін спин бойынша рұқсат етілген және тыйым салынған энергия алмасу процестеріндегі плазмондық эффектінің әсері зерттелді. Ag НБ плазмондық өрісінде энергияны тасымалдаудың екі түрінің де тиімділігі шамамен бірдей дәрежеде жоғарылауы тіркелетіні анықталды.

**Диссертацияның құрылымы мен көлемі.** Диссертациялық жұмыстың құрылымы қойылған мақсаттармен анықталған тапсырмалардан, кіріспеден, 5 бөлімнен, қорытындыдан және әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертациялық

жұмыс 49 суреттен, 17 кестеден, 257 әдебиет тізімінен құрастырылып, 108 бетті қамтиды.

### **Негізгі нәтижелерге мыналар жатады:**

1. Металл НБ плазмондық өрісінде триплет күйінен баяуланған люминесценцияның максималды күшеюіне 6–8 нм қашықтықта қол жеткізіледі және флуоресценцияға қашықтықтық тәуелділігіне сәйкес келеді, бұл спин-орбиталдық байланысынан синглет және триплет күйлерінің араласуына байланысты.

2. Фёрстер резонансты энергияны тасымалдау жылдамдығының плазмоникалық күшеюі бастапқы энергияны беру тиімділігі төмен донор-акцептор жұбы үшін үлкенірек.

3. Күміс нанобөлшектерінің плазмондық өрісінде бір донор-акцепторлық жұбындағы синглет-синглетті және триплет-синглетті энергия тасымалдауларының тиімділігінің шамамен бірдей жоғарылауы байқалады.

### **Жұмыстың ғылыми-тәжірибелік маңыздылығы:**

1. Плазмондық НБ органикалық бояғыштардың синглет- және триплет-қозған молекулаларына әсерін кешенді теориялық және тәжірибелік зерттеу сәулеленудің кванттық шығуын арттыру мүмкіндігін ашады. Бұның маңызын оларды әртүрлі практикалық қолданбаларда, мысалға, медицинада, биологияда, электроникада, сенсорикада және фотовольтаикада көруге болады.

2. Плазмон-күшейтілген Фёрстер резонанстық энергия тасымалдауы туралы эксперименттік мәліметтер спектрдің көрінетін аймағындағы күн батареяларының фотосезімталдығын арттыру, фотобиологиялық процестерді зерттеу үшін, сондай-ақ қажетті қасиеттері бар материалдарды, сенсорларды және жарық энергиясын түрлендіргіштерді жасау үшін пайдаланылуы мүмкін.

3. Триплет-синглетті энергия тасымалдауына металл НБ әсері туралы ақпарат оптоэлектронды және жарық шығаратын құрылғылардың сипаттамаларын жақсарту үшін қолданылуы мүмкін.

**Жұмыстың апробациясы және мақалалар.** Жұмыстың негізгі нәтижелері келесі халықаралық конференцияларда баяндалып, талқыланды: 11-ші халықаралық ғылыми конференция «Сызықты емес жүйелердегі хаос және құрылымдар. Теория және эксперимент» (Қарағанды, 2019); Д.И. Менделеевтің химиялық элементтердің периодтық жүйесінің ашылуының 150 жылдығына арналған VI халықаралық конференция– «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2019); IX халықаралық конференция «Фотоника и информационная оптика» (Мәскеу, 2019 ж.); I Тәуелсіз Мемлекеттер Достастығы елдерінің «Үздік жас ғалым – 2020» халықаралық кітап басылымы (Нұр-Сұлтан, 2020); XII халықаралық конференция «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEPOM-12) (Камянец-Поділский, 2020); 5<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Photonics dedicated to the memory of Academician A.N. Terenin (Санкт-Петербург, 2021); International symposium on emerging materials and devices (Нұр-Сұлтан, 2021); «XIII Торайғыров оқулары»

атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының материалдары (Павлодар, 2022); «Химическая физика молекул и полифункциональных материалов» халықаралық ғылыми конференциясы (Орынбор, 2022); «Қатты дене физикасы» XV халықаралық ғылыми конференциясы (Астана, 2022).

**Мақалалар.** Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 15 мақала жарыққа шығарылды, атап айтқанда: Web of Science Core Collection және Scopus базаларына енетін журналдарда 4 мақала (1 мақала Journal of Luminescence – Q1, IF 3.28 (2019); 2 мақала Journal of Luminescence – Q2, IF 4.171 (2022); 1 мақала Theoretical and Experimental Chemistry – Q4, IF 0.484), РҒДИ деректер базасына кіретін журналда 1 мақала, ҚР ҒЖБМ ғылым және жоғары білім саласында бақылау комитеті ұсынған журналдарда 1 мақала және халықаралық конференциялар материалдарында 9 мақала.