

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
8D05302 – Физика

ТЕМИРБАЕВА ДИЛАРА АБАЕВНА

Плазмон-усиленные фотопроцессы в молекулярных системах

Актуальность темы. Вблизи поверхности плазмонных наночастиц (НЧ) металлов молекулы органических флуорофоров подвергаются действию отраженных электромагнитных полей. Благодаря сильному локальному электрическому полю плазмоны могут значительно влиять на скорости внутримолекулярных излучательных и безызлучательных переходов. Вследствие локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) свойства электронно-возбужденных состояний органических молекул изменяются в результате диполь-дипольного взаимодействия возбужденных молекул с плазмонами. Данные эффекты полезны для многочисленных практических приложений, которые увеличивают квантовый выход излучения для энергоэффективных материалов, например: контролируемых оптических и лазерных сред, люминесцентных сенсоров, оптоэлектронных устройств и др.

Эффективность плазмонного эффекта на поглощение и флуоресценцию в органических флуорофорах во многом определяется геометрическими и спектральными факторами НЧ и характеристиками окружающей среды. В зависимости от расстояния между НЧ и молекулами люминофоров, интенсивность флуоресценции может либо увеличиваться, либо уменьшаться.

Вместе с тем, изучению влияния плазмонов металлических НЧ на процессы длительного свечения органических люминофоров с участием их триплетных состояний посвящено значительно меньше работ. Долгоживущие триплетные состояния могут быть использованы в различных практических приложениях. В частности, такие молекулы-сенсбилизаторы являются ключевыми реагентами в процессах генерации синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ для фотодинамической терапии, также могут использоваться в фотовольтаических ячейках.

На процессе фёрстеровского резонансного переноса энергии (FRET) основаны многие важные фотофизические и фотохимические процессы, а также FRET может быть использован для эффективного переноса оптического возбуждения на коротких расстояниях. Например, явление межмолекулярного переноса энергии является основой FRET-микроскопии, а также применяется для изучения белков, для создания биосенсоров, солнечных фотоэлементов и др.

Известно, что при поглощении кванта света молекула люминофора переходит в возбужденное электронное состояние. При этом возможно образование как синглет-, так и триплет-возбужденной молекулы. Несмотря на большое время жизни, триплетные молекулы считаются «темновыми» и мало участвующими в процессе излучения из-за спинового запрета переходов между T_1 и S_0 состояниями. Кроме того, долгоживущие триплетные состояния увеличивают вероятность рекомбинационных процессов носителей заряда. Совокупность этих двух факторов создает трудности при разработке органических светоизлучающих материалов и органической электроники. В связи с этим критическим вопросом является эффективное использование триплет-возбужденных молекул люминофоров. Для этого различными авторами предлагается использовать ап-конверсию, либо же триплет-синглетный перенос энергии. Триплет-синглетный перенос энергии может быть использован для увеличения квантовой эффективности внешней электролюминесценции органических светоизлучающих диодов.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки научных основ при получении оптических устройств, высокоэффективных люминесцентных источников света, наносенсоров, функциональных элементов молекулярной электроники, фотовольтаических устройств и в биофизике.

Целью диссертационной работы является исследование влияния плазмонного эффекта металлических НЧ на внутри- и межмолекулярные электронные процессы в конденсированных молекулярных системах.

Объектами исследования являются ксантеновые и оксазиновые красители, катионные индополикарбозианины, плазмонные НЧ Ag и Au, наноструктурированные пленки органических люминофоров, жирных кислот и полимерных материалов, полученные по технологии Ленгмюра-Блоджетт, полимерные пленки, допированные органическими красителями.

Научная новизна включает следующее:

1. Показано, что оптимальное расстояние, на котором достигается максимальное усиление всех видов свечений, составляет 6-8 нм и приблизительно совпадает с фёрстеровским радиусом безызлучательного индуктивно-резонансного процесса.

2. Изучено влияние НЧ серебра на ферстеровский перенос энергии в донорно-акцепторных парах с различной эффективностью передачи энергии. Показано, что плазмонные НЧ влияют на скорость переноса энергии больше для пары с низкой эффективностью передачи энергии.

3. Изучено влияние плазмонного эффекта в разрешенных и запрещенных по спину процессах переноса энергии в одной и той же донорно-акцепторной паре органических молекул. Установлено, что в плазмонном поле НЧ Ag регистрируется приблизительно одинаковый рост эффективности обоих типов переноса энергии.

Структура и объем диссертации. Структура диссертационной работы определена поставленными задачами и состоит из введения, 5 разделов, заключения, библиографии. Она изложена на 108 страницах машинописного текста, иллюстрируется 49 рисунками, 17 таблицами, содержит список цитируемой литературы из 257 наименований.

Основные результаты включают следующее:

1. В плазмонном поле металлических НЧ максимальное усиление различных видов длительной люминесценции из триплетного состояния достигается на расстояниях 6–8 нм и совпадает с дистанционной зависимостью для флуоресценции, что обусловлено перемешиванием синглетных и триплетных состояний за счет спин-орбитальной связи.

2. Плазмонное усиление скорости фёрстеровского резонансного переноса энергии больше для донорно-акцепторной пары с исходной низкой эффективностью передачи энергии.

3. В плазмонном поле наночастиц серебра наблюдается приблизительно одинаковый рост эффективности как синглет-синглетного, так и триплет-синглетного переносов энергии в одной и той же донорно-акцепторной паре.

Научно-практическая значимость работы:

1. Комплексное теоретическое и экспериментальное исследование влияния плазмонных НЧ на синглет- и триплет-возбужденные молекулы органических красителей открывает возможность увеличения квантового выхода излучения, что важно при их использовании в различных практических приложениях, например, в медицине, биологии, электронике, сенсорике, фотовольтаике.

2. Экспериментальные данные по плазмон-усиленному фёрстеровскому резонансному переносу энергии могут быть использованы для увеличения фоточувствительности солнечных ячеек в видимой области спектра, при изучении фотобиологических процессов, связанных со сбором и доставкой световой энергии к реакционным центрам, а также для создания материалов с заданными свойствами, сенсоров, датчиков и преобразователей световой энергии.

3. Данные по влиянию НЧ металлов на триплет-синглетный перенос энергии могут быть использованы в оптоэлектронных и светоизлучающих устройствах для улучшения их характеристик.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 11^{ая} международная научная конференция «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и Эксперимент» (Караганда, 2019); VI Международная конференция, посвященная 150-летию открытия Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева – «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2019); «IX международной конференции по фотонике и информационной оптике» (Москва, 2019); I Международное книжное издание стран Содружества Независимых Государств «Лучший

молодой ученый – 2020» (Нур-Султан, 2020); XII International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEPOM-12) (Kamianets-Podilskyi, 2020); 5th International Symposium on Molecular Photonics dedicated to the memory of Academician A.N. Terenin (St. Petersburg, 2021); International symposium on emerging materials and devices (Nur-Sultan, 2021); Международная научно-практическая конференция «XIV Торайгыровские чтения» (Павлодар, 2022); Международная научная конференция «Химическая физика молекул и полифункциональных материалов» (Оренбург, 2022); XV Международная научная конференция «Физика твердого тела» (Астана, 2022).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ: 4 статьи в журналах, входящих в базы данных Web of Science Core Collection и Scopus (1 статья в Journal of Luminescence – Q1, IF 3.28 (2019); 2 статьи в Journal of Luminescence – Q2, IF 4.171 (2022); 1 статья в Theoretical and Experimental Chemistry – Q4, IF 0.484), 1 статья, входящая в базу данных РИНЦ, 1 статья в журнале, рекомендованном Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНВО РК и 9 публикаций в материалах международных конференций.