

## МЕНЬШОВА ЕВГЕНИЯ ПЕТРОВНА

### Молекулалық ортадағы интеркомбинациялық ауысуларға плазмондық эффекттің әсері

#### АННОТАЦИЯ

8D05302 – «Физика» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алуға ұсынылған диссертациялық жұмыстың

**Тақырыптың өзектілігі.** Қазіргі молекулалық фотоника мен фотохимияда спин-тыйым салынған процестерді, ең алдымен триплеттік күйлердің түзілу тиімділігін анықтайтын интеркомбинациялық конверсияны (ИКК) басқаруға ерекше назар аударылады. Бұл процестер синглетті оттегінің генерациясы, фосфоресценция және баяу флуоресценция (БФ) негізінде жатыр, сондықтан олар фотодинамикалық терапияға арналған функционалдық материалдарды, сенсбилизаторларды және оптоэлектрондық құрылғыларды әзірлеуде аса маңызды.

ИКК – әртүрлі спиндік мультиплетті электрондық күйлер арасындағы сәуле шығармайтын процесс, оның тиімділігі спин-орбиталық өзара әрекеттесу (СОӨ) шамасымен және  $\Delta E(S_1-T_1)$  энергетикалық саңылауымен анықталады. Бұл процесті басқару молекулалық фотониканың өзекті мәселелерінің бірі болып табылады.

Мұндай жүйелердің өзектілігі биологиялық тіндердің «оптикалық мөлдірлік терезесіне» сәйкес келетін жақын инфрақызыл (ИҚ) аймақта жұмыс істейтін фотосенсбилизаторларды әзірлеу қажеттілігімен арта түседі. Бұл диапазонда сәулеленудің ену тереңдігі максималды болады, бұл фотодинамикалық терапия және биомедициналық қолданбалар үшін өте маңызды. Алайда ИҚ аймақта қозған күйлер энергиясының төмендеуі  $\Delta E(S_1-T_1)$  азаюына және бәсекелес сәуле шығармайтын процестердің күшеюіне әкеледі, бұл дәстүрлі органикалық бояғыштарда ИКК тиімділігі мен белсенді оттек формаларының генерациясын шектейді.

Ерекше қызығушылық полиметинді бояғыштарға, атап айтқанда қызыл және жақын ИҚ аймақта қарқынды жұтылуға ие пирилокарбоцианиндерге (PurC) байланысты.  $O \rightarrow S \rightarrow Se$  қатарында гетероатомды бірізді алмастыру электрондық құрылымның елеулі өзгерістеріне әкеледі, бұл спектрлердің батохромдық ығысуымен және СОӨ-нің айтарлықтай күшеюімен қатар жүреді. Se-құрамды туындылардағы ауыр атом эффектісі интеркомбинациялық өтулер ықтималдығының артуына және ұзақ өмір сүретін триплеттік күйлердің қалыптасуына әкеледі, бұл синглетті оттекті тиімді генерациялауға мүмкіндік береді.

Маңызды қосымша факторлардың бірі – конденсацияланған ортаның (мысалы, поливинилбутираль) бояғыштардың фотофизикалық қасиеттеріне әсері. Қатты матрицада молекулааралық өзара әрекеттесу күшейеді, конформациялық қозғалғыштық шектеледі және релаксацияның виброндық

механизмдері өзгереді, бұл ИКК, БФ және триплеттік күйлердің сөну процестеріне елеулі әсер етеді. Металдық нанокұрылымдар (НК) болған жағдайда бұл әсерлер плазмондық күшею мен метал бетінде болатын сәуле шығармайтын сөнудің бәсекелестігіне байланысты күрделене түседі.

Плазмондық күшейтілген фотохимияның қарқынды дамуына қарамастан, локализацияланған плазмондық өрістердің интеркомбинациялық өтулерге әсер ету механизмдері жеткілікті зерттелмеген. Атап айтқанда, гетероатом табиғатының,  $\Delta E(S_1-T_1)$  энергетикалық саңылаудың, COӨ шамасының және металдық НК морфологиясының өзгеруі триплеттік күйлер мен синглетті оттегі генерациясының тиімділігіне қалай әсер ететіні туралы жүйелі түсінік жоқ.

Осылайша, полимерлік матрицада иммобилизацияланған және аралдық күміс қабықшаларымен өзара әрекеттесетін органикалық бояғыштардың фосфоресценциясына, баяу флуоресценциясына және синглетті оттегі генерациясына плазмондық әсерді зерттеу өзекті ғылыми мәселе болып табылады. Бұл мәселені шешу күрделі гибридті жүйелердегі спин-тыйым салынған процестердің іргелі заңдылықтарын анықтауға және басқарылатын фотофизикалық қасиеттері бар жаңа тиімді ИҚ-фотосенсибилизаторларды әзірлеудің ғылыми негізін қалыптастыруға мүмкіндік береді.

Алынған нәтижелер оптикалық құрылғыларды, жоғары тиімді люминесцентті жарық көздерін, наносенсорларды, молекулалық электрониканың функционалдық элементтерін, фотовольтаикалық құрылғыларды әзірлеуде және биофизикада қолданылуы мүмкін.

**Зерттеу мақсаты** – органикалық бояғыштар молекулаларындағы интеркомбинациялық ауысуларға, сондай-ақ синглетті оттегінің генерациясына плазмондық эффектінің әсерін зерттеу.

**Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді:**

– құрылымы әртүрлі гетероатомдармен модификацияланған, көрінетін және жақын ИҚ аймақта жұтатын органикалық бояғыштардағы интеркомбинациялық өтулерге плазмондық әсерді зерттеу;

– RuC бояғыштарының құрылымының COӨ-ге әсерін кванттық-химиялық тұрғыдан зерттеу;

– органикалық молекулалардың молекулалық оттегін фотосенсибилизациялауға плазмондық әсерді зерттеу.

**Зерттеу нысандары:** ксантенді бояғыштар, катиондық симметриялық RuC, органикалық бояғыштармен толықтырылған полимерлік қабыршақтар, лазерлік абляция әдісімен алынған Ag және Au плазмондық нанобөлшектері (НБ), аралдық күміс (АКК) және алтын (ААК) қабыршақтардың жазық құрылымдары.

**Зерттеу әдістері:** абсорбциялық спектроскопия, стационарлық флуориметрия, фотондарды санау негізіндегі лазерлік кинетикалық спектроскопия және жарықтың лазерлік динамикалық шашырауы әдістері. Металдық НБ мен олардың агрегаттарының бет морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскопия арқылы зерттелді.

**Ғылыми жаңалығы:**

1. Түрлі гетероатомдармен модификацияланған органикалық бояғыштар молекулаларындағы ішкі молекулалық электрондық ауысуларға плазмондық эффектінің әсері зерттелді.

2. Плазмондық өрістегі радиациялық және сәулесіз ауысулардың жылдамдығын сандық тұрғыдан бағалауға мүмкіндік беретін теориялық модель әзірленді.

3. Фотодинамикалық терапия (ФДТ) үшін перспективалы фотосенсибилизаторлар болып табылатын спектрдің жақын ИҚ-аймағындағы пирилокарбоцианинді бояғыштардың фотоникасына ауыр атомның әсері алғаш рет зерттелді.

4. Плазмондық эффект бояғыш молекулаларының триплеттік күйлері арқылы синглетті оттегінің фотосенсибилизация тиімділігін арттыратыны анықталды.

#### **Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:**

1. Плазмондық нанобөлшектердің родамин бояғыштарының фосфоресценциясына әсері тыйым салынған  $T_1 \rightarrow S_0$  өтудің рұқсат етілген  $S_n \rightarrow S_0$  өтулерінен интенсивтілікті «қарызға алу» әсерімен түсіндіріледі;

2.  $\text{PyrC}$  бояғыштарында халькоген массасының артуы  $\langle S_1 | H_{SO} | T_1 \rangle$  матрицалық элементінің өсуіне әкеліп,  $S_1$ -ден  $T_1$  күйіне ИКК ықтималдығын арттырады;

3. Метал нанобөлшектерінің плазмондық әсері синглетті оттегі фотосенсибилизациясы тиімділігін арттырады.

**Диссертанттың жеке үлесі.** Автор аралдық күміс және алтын қабықшаларын, сондай-ақ  $\text{Ag}$  және  $\text{Au}$  НБ лазерлік абляция әдісімен синтездеді. Органикалық бояғыштардың ерітінділері мен полимерлік қабыршақтарын дайындады. Барлық спектралдық-люминесценттік және кинетикалық өлшеулер жүргізілді. Эксперименттік нәтижелер компьютерлік өңдеуден өтті. Нәтижелерді талдау және қорытындылар ғылыми кеңесшілермен бірлесіп орындалды.

**Ғылыми бағдарламалармен байланысы.** Диссертация ҚР Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитетімен қаржыландырылатын «Плазмондық нанокұрылымдардағы электрондық процестер динамикасы және олардың молекулалық фотоникаға әсері» (2022–2024 жж., №AP14870117) және «Молекулалық оттегін жаңа полиметин бояғыштарымен, көміртекті нанотүтікшелермен және плазмондық нанобөлшектермен белсендіру» (2024–2026 жж., №AP23490195) жобалары аясында орындалды.

**Жұмыстың апробациясы және жарияланымдар.** Жұмыстың негізгі нәтижелері келесі халықаралық конференцияларда баяндалды және талқыланды: «Nanotechnology and nanomaterials» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясы (Львов, 2022); «Молекулалар мен полифункционалды материалдардың химиялық физикасы» халықаралық ғылыми конференциясы (Оренбург, 2022); «Қазіргі физиканың іргелі және қолданбалы мәселелері» халықаралық конференциясы (Ташкент, 2023); Техника ғылымдарының кандидаты, әдіскер, ұрпақ тәлімгері, профессор С.Д.

Дәрібековтың 85 жылдығына арналған республикалық ғылыми-тәжірибелік конференция (Қарағанды, 2025).

**Жарияланымдар.** Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 7 баспа жұмысы жарық көрді: 1 мақала Thomson Reuters және Scopus базасына кіретін журналда (Physical Chemistry Chemical Physics – Q2, IF 2.9 (2024)); 2 мақала ҚР ҒЖБМ Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған журналдарда және 4 жарияланым халықаралық конференция материалдарында басылып шықты.

**Практикалық маңыздылығы:**

1. Әзірленген модель люминесценцияның кванттық шығымдарын болжауға және берілген фотофизикалық қасиеттері бар бояғыштардың құрылымын мақсатты түрде таңдауға мүмкіндік береді, бұл эксперименттік зерттеулердің көлемін азайтады.

2. Ауыр атомдар мен плазмондық НҚ (наноқұрылымдардың) әсер ету заңдылықтары интеркомбинациялық (жүйеаралық) ауысуларды басқаруға және люминесценцияны күшейтуге мүмкіндік береді, бұл оптоэлектроника мен сенсорлық технологиялар үшін өте маңызды.

3. Синглетті оттегі генерациясының алынған тиімділігі және оның плазмондық өрісте күшеюі фотодинамикалық терапия мен басқа да биомедициналық салаларда қолданылатын ИҚ-белсенді фотосенсибилизаторларды әзірлеуге негіз болады.

**Диссертацияның құрылымы мен көлемі.** Диссертациялық жұмыстың құрылымы алға қойылған міндеттермен анықталады және кіріспеден, 5 бөлімнен, қорытындыдан және библиографиядан тұрады. Жұмыс 121 беттік машиналық мәтінде баяндалған, 41 сурет және 27 кесте ұсынылған, сондай-ақ 286 атаудан тұратын пайдаланылған әдебиеттер тізімін қамтиды.