

МЕНЬШОВА ЕВГЕНИЯ ПЕТРОВНА

Влияние плазмонного эффекта на интеркомбинационные переходы в молекулярных средах

АННОТАЦИЯ

диссертации, представленной на соискание степени
доктора философии (PhD) по образовательной программе
8D05302 – «Физика»

Актуальность темы. В современной молекулярной фотонике и фотохимии особое внимание уделяется управлению спин-запрещёнными процессами, прежде всего интеркомбинационной конверсии (ИКК), определяющей эффективность формирования триплетных состояний. Эти процессы лежат в основе генерации синглетного кислорода, флуоресценции и замедленной флуоресценцией (ЗФ), что делает их ключевыми для разработки функциональных материалов фотодинамической терапии, сенсбилизаторов и оптоэлектронных устройств.

ИКК представляет собой безызлучательный процесс между электронными состояниями различной спиновой мультиплетности, эффективность которого определяется величиной спин-орбитального взаимодействия (СОВ) и энергетическим зазором $\Delta E(S_1-T_1)$. Контроль данного процесса является одной из актуальных задач молекулярной фотоники.

Особую актуальность такие системы приобретают в связи с необходимостью разработки фотосенсбилизаторов, функционирующих в ближней инфракрасной (ИК) области, соответствующей «оптическому окну прозрачности» биологических тканей. В этом диапазоне достигается максимальная глубина проникновения излучения, что критически важно для фотодинамической терапии и биомедицинских приложений. Однако снижение энергии возбуждённых состояний в ИК-области приводит к уменьшению $\Delta E(S_1-T_1)$ и усилению конкурирующих безызлучательных процессов, что ограничивает эффективность ИКК и генерации активных форм кислорода в традиционных органических красителях.

Особый интерес представляют полиметиновые красители, в частности пирилокарбоцианины (PurC), обладающие интенсивным поглощением в красной и ближней ИК области спектра. Последовательная замена гетероатома в ряду $O \rightarrow S \rightarrow Se$ приводит к существенным изменениям электронной структуры, сопровождающимся батохромным сдвигом спектров и резким усилением СОВ. Эффект тяжелого атома в Se-содержащих производных обуславливает значительное увеличение вероятности интеркомбинационных переходов и формирование долгоживущих триплетных состояний, что создаёт предпосылки для эффективной генерации синглетного кислорода.

Дополнительным важным аспектом является влияние конденсированной среды (например, поливинилбутираля) на фотофизические свойства красителей. В твёрдой матрице усиливаются межмолекулярные взаимодействия, ограничивается конформационная подвижность и изменяются вибронные механизмы релаксации, что существенно влияет на эффективность ИКК, ЗФ и процессы тушения триплетных состояний. В присутствии металлических наноструктур (НС) эти эффекты приобретают дополнительную сложность, связанную с конкуренцией плазмонного усиления и нерадиационного тушения на поверхности металла.

Несмотря на активное развитие плазмонно-усиленной фотохимии, механизмы влияния локализованных плазмонных полей на интеркомбинационные переходы остаются недостаточно изученными. В частности, отсутствует систематическое понимание того, как изменение природы гетероатома, энергетического зазора $\Delta E(S_1-T_1)$, величины СОВ и морфологии металлических НС влияет на эффективность генерации триплетных состояний и синглетного кислорода.

Таким образом, исследование влияния плазмонного эффекта на фосфоресценцию, ЗФ и генерацию синглетного кислорода органическими красителями, иммобилизованными в полимерной матрице и взаимодействующими с островковыми плёнками серебра, является актуальной научной задачей. Решение этой задачи позволит установить фундаментальные закономерности спин-запрещённых процессов в сложных гибридных системах и создать научную основу для разработки новых эффективных ИК-фотосенсибилизаторов с управляемыми фотофизическими свойствами.

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 на интеркомбинационные переходы в молекулах органических красителей, а также на генерацию синглетного кислорода.

Для достижения поставленной цели в процессе выполнения работы решались следующие **задачи**:

- исследование влияния плазмонного эффекта на интеркомбинационные переходы в органических красителях, поглощающих в видимой и ближней ИК областях спектра, структура которых модифицируется различными гетероатомами;

- квантово-химические исследования влияния структуры R_uC красителей на СОВ;

- изучение влияния плазмонного эффекта на фотосенсибилизацию молекулярного кислорода органическими молекулами.

Объектами исследования являются ксантеновые красители, катионные симметричные PурС, полимерные пленки, допированные органическими красителями, плазмонные наночастицы (НЧ) Ag и Au, полученные методом лазерной абляции, планарные структуры островковых пленок серебра (ОПС) и золота (ОПЗ).

Методы исследования: Экспериментальные исследования проводились методами абсорбционной спектроскопии, стационарной флуориметрии, лазерной кинетической спектроскопии счета фотонов и лазерного динамического рассеяния света. Морфология поверхности металлических НЧ и их конгломератов исследована сканирующей электронной микроскопией.

Научная новизна включает следующие основные результаты:

1. Исследовано влияние плазмонного эффекта на внутримолекулярные электронные переходы в молекулах органических красителей, структура которых модифицируется различными гетероатомами;

2. Разработана теоретическая модель, позволяющая количественно оценивать скорости радиационных и безызлучательных переходов в плазмонном поле;

3. Впервые изучено влияние тяжелого атома на фотонику пирилокарбоцианиновых красителей ближней ИК области спектра, которые являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии (ФДТ);

4. Установлено, что плазмонный эффект повышает эффективность фотосенсибилизации синглетного кислорода триплетными состояниями молекул красителей.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние плазмонных наночастиц на флуоресценцию родаминовых красителей связано с эффектом заимствования интенсивности для спин-запрещенного триплет-синглетного перехода ($T_1 \rightarrow S_0$) из разрешенных $S_n \rightarrow S_0$ переходов.

2. Увеличение массы халькогена у PурС красителей обеспечивает рост значения матричного элемента $COB \langle S_1 | H_{so} | T_1 \rangle$, что приводит к увеличению ИКК из S_1 в T_1 состояние.

3. Плазмонный эффект металлических наночастиц усиливает эффективность фотосенсибилизации синглетного кислорода.

Личный вклад диссертанта. Автором выполнены работы по синтезу ОПС, ОПЗ и НЧ Ag и Au методом лазерной абляции. Подготовлены растворы и полимерные пленки органических красителей. Выполнены все спектрально-люминесцентные и кинетические измерения. Проведены компьютерная обработка результатов экспериментальных измерений. Анализ полученных результатов и выводы работы в целом выполнены совместно с научными консультантами.

Связь работы с научно-исследовательскими программами. Диссертация выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ по проекту «Динамика электронных процессов в

плазмонных НС и их влияние на молекулярную фотонику» (2022-2024 гг., РК №АР14870117) и «Активация молекулярного кислорода новыми полиметиновыми красителями, углеродными наноточками и плазмонными наночастицами» (2024-2026 гг., РК №АР23490195), координируемых ГУ «Комитет науки Министерства науки и высшего образования».

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Lviv, 2022); Международная научная конференция «Химическая физика молекул и полифункциональных материалов» (Оренбург, 2022); Международная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики» (Ташкент, 2023); Республиканская научно-практическая конференция, посвященная 85-летию кандидата технических наук, методиста, наставника поколения, профессора С.Д. Дарибекова (Караганда, 2025).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ: 1 статья в журнале, входящем в базу Thomson Reuters и Scopus (1 статья в Physical Chemistry Chemical Physics – Q2, IF 2.9 (2024); 2 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНВО РК и 4 публикации в материалах международных конференций.

Практическая значимость работы:

1. Разработанная модель позволяет прогнозировать квантовые выходы люминесценции и направленно подбирать структуру красителей с заданными фотофизическими свойствами, снижая объём экспериментальных исследований.

2. Установленные закономерности влияния тяжёлых атомов и плазмонных НС открывают возможности управления межсистемными переходами и усиления люминесценции, что важно для оптоэлектроники и сенсорных технологий.

3. Полученная эффективность генерации синглетного кислорода и её усиление в плазмонном поле создают основу для разработки ИК-активных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и других биомедицинских применений.

Структура и объем диссертации. Структура диссертационной работы определена поставленными задачами и состоит из введения, 5 разделов, заключения, библиографии. Она изложена на 121 страницах машинописного текста, иллюстрируется 41 рисунками, 27 таблицами, содержит список цитируемой литературы из 286 наименований.