Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0822U100981

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 11-11-2022

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Костецький Антон Олегович
2. Kostetsky Anton Olegovich

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 104

Назва наукової спеціальності: Фізика та астрономія

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 07-11-2022

Спеціальність за освітою: фізика конденсованого стану

Місце роботи здобувача: Інститут фізики Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417302

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 46, м. Київ, 03680, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 10.104.001

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізики Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417302

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 46, м. Київ, 03680, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізики Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417302

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 46, м. Київ, 03680, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 29.31.23

Тема дисертації:

1. Фотоелектронні властивості нанокластерного біополімеру меланіну та композитів на його основі.
2. Photoelectronic properties of melanin nanocluster biopolymer and composites based on it .

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена вивченню фотоелектронних властивостей нанокластерного біополімеру меланіну природного і синтетичного походження та композитів на їх основі за допомогою методів оптичної спектроскопії, при збудженні квантами світла видимого та UV-діапазонів. Аналіз особливостей молекулярної струтури розчинів меланіну і композитів на його основі, показали що для меланіну характерна нанокластерна модель, в якій реалізується колективна модель збудження через екситони Френкеля (EF) та CT екситони (CTE), що корелює з попередніми дослідженнями. Результати цих досліджень можуть бути використані в молекулярній електроніці, зокрема для сенсибілізації фотолюмінісцентних (PL) сенсорів. Було показано, шо спектри і динаміка затухання PL досліджуваних синтетичних та природних меланінів при кімнатній температурі подібні в багатьох аспектах. Для нанокластерів меланіну спостерігається сильна залежність довжини хвилі випромінювання від довжини хвилі збудження. Чим довша довжина хвилі збуджуючого світла, тим більшою є довжина хвилі для максимуму смуги PL. Досліджено температурну залежність PL меланіну. Показано, що в розчинах меланіну можливі як переддимерні, так і димерні

структури, характерні для стекової упаковки хромофорів. Переддимерні та димерні структури можуть створювати мономерне, ексимерне (ексиплексне) та димерне випромінювання у спектрах PL. Деякі смуги спектрів PL меланіну, в залежності від температури, поводяться як ексимерне випромінювання. Зі зниженням температури внаслідок структурних труднощів зближення молекул що утворюють ексимер, зникає ексимерна PL, пов'язана з переддимерними станами (смуги PL при 600 і 680 нм), а з димерних - залишається і має дуже короткий час життя. Також, у спектрах PL молекулярних розчинів меланіну можна виділити смугу 525 нм, яка спостерігається при кімнатній температурі і зникає при низьких температурах (4,2 К). Це пояснюється наявністю потенціального бар'єру та сильною локалізацією збудженого стану на двох молекулярних дисках. Було досліджено стаціонарні та розділені в часі (TRES) спектри PL природного та синтетичного меланіну, а також композитів меланіну з поверхнево-активною речовиною (ПАР) SDBS та поліметиновим барвником астрафлоксином. Показано, що кінетичні криві затухання PL добре описуються двоекспоненціальною функцією з часами життя PL у пікосекундному та наносекундному діапазонах. Таким чином, динаміка кривих затухання PL має двокомпонентну структуру з швидкими та повільними компонентами. В результаті проведених спектральних та кінетичних досліджень PL природного та синтетичного меланіну, а також композитів меланіну з ПАР SDBS та астрафлоксином зроблено висновок, про можливість утворення міжмолекулярних CT комплексів (з перенесенням заряду), наноагрегацію та формування станів з перенесенням заряду, досліджено часи життя екситонів, енергетичну структуру меланіну. Зокрема, встановлено, що при взаємодії з переддимерними станами меланіну із наведеними вище компонентами утворюються міжмолекулярні CT комплекси. В результаті такої взаємодії спостерігається затухання ексимерного випромінювання та збільшення інтенсивності випромінювання вільних екситонів у нанокластерах меланіну. Тобто, показано, що меланін належить до класу CT кристалів. На основі представлених експериментальних даних щодо спектрів поглинання та TRES розчинів меланіну при різних температурах (296 та 4.2 К), було запропоновано модель енергетичної структури основного та збудженого станів, відповідальних за оптичні властивості меланіну. Енергетична діаграма показує, що в спектрах PL меланіну під час оптичного збудження можна виділити випромінювання EF (390-500 нм) одновимірних полімерних хромофорів меланіну з різним ступенем спряження, які утворюють молекулярний диск та CTE, делокалізованих всередині двох або більше молекулярних дисків. Внаслідок виникнення часу затримки 50–180 пс в кінетичних кривих показано, що як EF, так і CTE можуть безбар'єрно автолокалізуватися. На основі експериментальних даних щодо спектрів поглинання та флуоресцентної спектроскопії з пікосекундною часовою роздільною здатністю водних розчинів меланіну та композитів меланіну з акцептором електронів TNF, зроблено висновок про утворення стійких міжмолекулярних CT комплексів в основному та збудженому станах, досліджено їх фотоелектронні властивості. Аналіз TRES спектрів PL меланіну з TNF показало, що в спектрах PL можна виділити швидку і повільну компоненти випромінювання. Миттєві спектри швидкої компоненти складаються з 3-х смуг, які мають близькі часи життя PL, але різну природу збудження, встановлено енергетичну структуру і екситонні процеси, відповідальні за неї. Проведено дослідження PL властивостей композиту меланіну з акцептором електронів PCBM. Показана можливість сенсибілізації PL молекул PCBM меланіном за рахунок фізичної та хімічної абсорбції молекул PCBM на їх поверхні з утворенням CT комплексів між молекулами меланіну та PCBM, виникнення донорно-акцепторної взаємодії, встановлено природу цих переходів.

2. The thesis is devoted to the investigation of photoelectronic properties of structured biopolymer of melanin of natural and synthetic origin and composites based on them using optical spectroscopy methods, under excitation by light in visible and UV ranges. Research of the molecular structure of melanin solutions and composites based on it have shown that melain is characterized by a nanocluster model, which implements a collective model of excitation through Frenkel excitons (EF) and CT excitons (CTE), which correlates with previous studies. It was shown that the spectra and dynamics of PL decay of the studied synthetic and natural melanins at room temperature are similar in many respects. The temperature dependence of PL melanin was studied. It is shown that both pre-dimeric and dimeric structures characteristic of stack packing of chromophores are possible in melanin solutions. Pre-dimeric and dimeric structures can generate monomeric, excimeric (exciplexic) and

dimeric radiation in the PL spectra. Some bands of the PL spectra of melanin behave like excimer radiation depending on the temperature. As the temperature decreases due to structural difficulties in the convergence of the excimer molecules, the excimer PL associated with the predimeric states (PL bands at 600 and 680 nm) disappears, and with the dimeric ones it remains and has a very short lifetime. As a result of spectral and kinetic studies of PL of natural and synthetic melanin, as well as melanin composites with surfactants SDBS and astrafloxin, it was concluded that the possibility of formation of intermolecular complexes with charge transfer (CT), nanoaggregation and formation of CT states, researched exciton lifetimes, energy structure of melanin. In particular, it was found that interacting with the pre-dimeric states of melanin with the above components, intermolecular CT complexes are formed. As a result of this interaction, the decay of excimer radiation and the increasing in the radiation intensity of free excitons in melanin nanoclusters are observed. That it is shown that melanin belongs to the class of CT crystals. Based on the presented experimental data on the absorption and TRES spectra for melanin solutions at different temperatures (296 and 4.2 K), a model of the energy structure of the ground and excited states responsible for the optical properties of melanin was proposed. The energy diagram shows that in the PL spectra of melanin during optical excitation we can distinguish radiation of EF (390-500 nm) for one-dimensional polymer chromophores of melanin with different degrees of conjugation, which form a molecular disk and CTE delocalized within two or more molecular disks. Due to the delay time of 50–180 ps in the kinetic curves, it is shown that both EF and CTE can be barrier-free autolocalized. Based on experimental data on absorption spectra and fluorescence spectroscopy with picosecond time resolution for aqueous solutions of melanin and melanin composites with electron acceptor TNF, the formation of a stable intermolecular complexes with CT in the ground and excited states have been concluded, its photoelectronic properties are investigated. The study of TRES spectra of melanin with TNF showed that in the PL spectra can be distinguished fast and slow components of emission. The instantaneous spectra of the fast component consist of 3 bands, which have similar PL lifetimes, but different nature of excitation, the energy structure and exciton processes responsible for it are established. The PL properties of melanin composite with PCBM electron acceptor were studied. It is shown the possibility of sensitization of PL molecules of PCBM by melanin due to physical and chemical absorption of PCBM molecules on their surface with the formation of CT complexes between melanin and PCBM molecules, the emergence of donor-acceptor interaction, the nature of these transitions is established.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Вербицький Анатолій Борисович

2. Verbitsky Anatolii Borysovych

Кваліфікація: к. ф.-м. н., 01.04.15

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Джаган Володимир Миколайович
2. Dghan Volodymyr Mykolayovych

Кваліфікація: д. ф.-м. н., 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Ящук Валерій Миколайович
2. Yashchuk Valeriy Mykolayovych

Кваліфікація: д. ф.-м. н., 01.04.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Морозовський Микола Володимирович
2. Morozovsky Mykola Volodymyrovych

Кваліфікація: д. ф.-м. н., 01.04.07

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Остапенко Ніна Іванівна
2. Ostapenko Nina Ivanivna

Кваліфікація: д. ф.-м. н., 01.04.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради Бондар Микола Володимирович

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні Бондар Микола Володимирович

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності Юрченко Т.А.