

АНОТАЦІЯ

Костецький А. О. Фотоелектронні властивості нанокластерного біополімеру меланіну та композитів на його основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» – Інститут фізики Національної Академії Наук України. – Київ, 2021.

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 структури 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 СТ екситони (СТЕ), що корелює з попередніми дослідженнями. Результати цих досліджень можуть бути використані в молекулярній електроніці, зокрема для сенсibilізації фотолюмінісцентних (PL) сенсорів.

Було показано, що 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, ексімерне (ексиплексне) та димерне випромінювання у спектрах PL. Деякі смуги спектрів PL меланіну, в залежності від температури, поведуться як ексімерне випромінювання. Зі зниженням температури внаслідок структурних труднощів зближення молекул що утворюють ексімер, зникає ексімерна 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 астрафлосином. 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 астрафлосином зроблено висновок, про можливість утворення міжмолекулярних СТ 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 СТ комплекси. В результаті такої взаємодії спостерігається затухання ексімерного випромінювання та збільшення

інтенсивності випромінювання вільних екситонів у нанокластерах меланіну. Тобто, показано, що меланін належить до класу СТ кристалів.

На основі представлених експериментальних даних щодо спектрів поглинання та TRES розчинів меланіну при різних температурах (296 та 4.2 K), 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 СТЕ, делокалізованих всередині двох або більше молекулярних дисків.

Внаслідок виникнення часу затримки 50–180 пс в кінетичних кривих показано, що як EF, так і СТЕ 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 СТ 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 сенсibiлізації PL молекул PCBM меланіном за рахунок фізичної та хімічної абсорбції молекул PCBM на їх поверхні з утворенням СТ комплексів між молекулами меланіну та PCBM, виникнення донорно-акцепторної взаємодії, встановлено природу цих переходів.

Ключові слова: природний меланін, синтетичний меланін, водні розчини, молекулярні диски, наноагрегація, фотолюмінесценція, кінетика затухання, розділена в часі фотолюмінесценція, екситони Френкеля, СТ екситони, автолокалізовані екситони, переддимерні стани, нанокластерна модель, міжмолекулярні СТ комплекси.

SUMMARY

Kostetskyi A.O. Photoelectronic properties of melanin nanocluster biopolymer and composites based on it - Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, specialty 104 "Physics and Astronomy" - Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. - Kyiv, 2021.

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 melanin 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. The results of these studies can be used in molecular electronics, in particular to sensitize photoluminescent (PL) sensors.

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. For melanin nanoclusters, there is a strong dependence of the radiation wavelength on the excitation wavelength. The longer the wavelength of the exciting light, the greater the wavelength for the maximum of the PL band.

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. Also, in the PL spectra of molecular solutions of melanin, a band of 525 nm can be distinguished, which is observed at room temperature and disappears at low temperatures (4.2 K). This is due to the presence of a potential barrier and the strong localization of the excited state on two molecular disks.

Steady-state and time-resolved emission spectra (TRES) of natural and synthetic melanin, as well as melanin composites with surfactant SDBS and polymethine dye astraflaxin were investigated. It is shown that the kinetic of PL decay curves are well described by a two-exponential function with PL lifetimes in the picosecond and nanosecond ranges. Thus, the dynamics of the PL decay curves has a two-component structure with fast and slow components.

As a result of spectral and kinetic studies of PL of natural and synthetic melanin, as well as melanin composites with surfactants SDBS and astraflaxin, 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.

Keywords: natural melanin, synthetic melanin, aqueous solutions, molecular disks, nanoaggregation, photoluminescence, kinetic decay, time-resolved photoluminescence, Frenkel excitons, CT excitons, autolocalized excitons, pre-dimeric states, nanocluster model, intermolecular complexes with charge transfer.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Статті у періодичних фахових виданнях, віднесені до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports:

1. Kostetskyi, A. O.; Piryatinski, Y. P.; Verbitsky, A. B.; Lutsyk, P. M.; Rozhin, A. G. Effect of the Charge State on the Photoluminescence Spectra of Melanin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2018**, 671 (1), 41–54. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542084>. *Особистий внесок* — підготовка зразків, проведення оптичних вимірювань: стаціонарної та розділеної в часі PL, кінетики затухання окремих смуг PL, встановлення часів життя; аналіз даних, дослідження літератури, формулювання основних висновків, написання статті, огляд і редагування, візуалізація, публічна презентація.
2. Kostetskyi, A. O.; Piryatinski, Y. P.; Verbitsky, A. B.; Lutsyk, P. M.; Rozhin, A. Time-Resolved Photoluminescence Study of Excited States in Nanostructured Melanin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2020**, 697 (1), 31–48. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1731076>. *Особистий внесок* — підготовка зразків, проведення оптичних вимірювань: спектрів поглинання, стаціонарної та розділеної в часі PL, 3D- карт TRES при кімнатній та низьких температурах, кінетики затухання окремих смуг PL, встановлення часів життя; аналіз експериментальних даних, формулювання частини висновків, написання статті, огляд і редагування, візуалізація, публічна презентація.
3. Kostetskyi, A. O.; Piryatinski, Y. P.; Verbitsky, A. B.; Lutsyk, P. M.; Rozhin, A. G. Dynamics of Electron Transfer in Melanin-Trinitrofluorenone System. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2021**, 718 (1), 50–61. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1861522>. *Особистий внесок* — проведення оптичних вимірювань: спектрів поглинання, стаціонарної та

розділеної в часі PL, 3D- карт TRES, кінетики затухання окремих смуг PL, встановлення часів життя; аналіз експериментальних даних, формулювання частини висновків, написання статті, огляд і редагування, візуалізація, публічна презентація.

*Стаття у науковому фаховому виданні України (категорія «А»),
проіндексованого у базах WoS та/або Scopus:*

4. Kostetskyi A.O., Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. Photoluminescence of Melanine-based Nanocomposites with Fullerene Derivatives. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **2022**, 25 (1), 049-057. <https://doi.org/10.15407/spqeo25.01.049>. *Особистий внесок – проведення оптичних вимірювань: стаціонарної PL при кімнатній та низьких температурах, кінетики затухання окремих смуг PL, встановлення часів життя; аналіз експериментальних даних, формулювання частини висновків, написання статті, огляд і редагування, візуалізація, публічна презентація.*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Kostetskyi A.O., Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. Effect of the charge state on the photoluminescence spectra of melanin. XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11) (21-25 May, 2018) Ivano-Frankivsk, Ukraine, p. 119.
2. Kostetskyi A.O., Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. The Influence of Defects and Temperature on Photoluminescence of Nanostructured Melanin. XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXIV ISSSMC) (25-30 August, 2019) Odesa, Ukraine, p. 111.
3. Kostetskyi A.O., Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. Dynamics Of Electron Transfer In Melanin-Trinitrofluorenone System. XII

International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12) (1-5 June, 2020) Kamianets-Podilskyi, Ukraine, p. 120.

4. Kostetskyi A.O., Piryatynski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A. G. Photoluminescence of Melanine-based Nanocomposites with Polyvinylcarbazole and Fullerene Derivatives (PCBM). XXV Galyna Puchkovska International School Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXV ISSSMC) (21-24 September, 2021) Kyiv, Ukraine, p. 43.