

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

**ХОДЬКО АЛІНА АНДРІЇВНА**

УДК: 535: 535.3: 539.2:  
541.14: 621.373.826

**ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ФОТОХРОМНИХ МОЛЕКУЛ ДІАРИЛЕТЕНІВ  
ТА СИСТЕМ ФОТОХРОМНІ МОЛЕКУЛИ -  
НАНОЧАСТИНКИ**

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики НАН України

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук,  
старший дослідник

**Качалова Наталія Михайлівна,**

Інститут фізики НАН України,  
старший науковий співробітник

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор

**Кондратенко Сергій Вікторович,**

Київський Національний Університет  
імені Тараса Шевченка МОН України,  
професор кафедри оптики;

кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник

**Лимаренко Руслан Анатолійович,**

Міжнародний центр «Інститут прикладної оптики»  
НАН України, вчений секретар

Захист дисертації відбудеться « 08 » квітня 2021 р. о 14:30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01 при Інституті фізики НАН України за адресою: 03028, Київ, проспект Науки, 46.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізики НАН України

Автореферат розісланий « 06 » березня 2021 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Чумак О.О.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Поява лазерних джерел, які генерують ультракороткі імпульси, дозволила проведення експериментів з високою часороздільною здатністю. Методи фемтосекундної лазерної спектроскопії дозволяють досліджувати динаміку протікання швидкоплинних хімічних реакцій у субпікосекундному діапазоні, зокрема, циклізації фотохромних молекул. У 1999 році експерименти, присвячені розвитку фемтохімії, було відзначено Нобелівською премією з хімії.

Фотохромні молекули діарилетени, які можна зворотно перемикає між двома формами за допомогою зовнішнього оптичного/електричного впливу, залишаються об'єктом досліджень провідних наукових центрів та розглядаються як перспективні елементи для органічної оптоелектроніки завдяки поєднанню таких властивостей: виняткової термічної стабільності, високої стійкості до деградації, сильного оптичного відгуку, здатності до неруйнівного зчитування, мінімальних структурних змін під час перемикає. У 2016 році дослідження на межі фотохімії та молекулярної інженерії також було відзначено Нобелівською премією з хімії.

Важливим етапом на шляху застосування фотохромних молекул як елементів молекулярної електроніки, є необхідність оптимізації їх оптичного відгуку. У зв'язку з цим, актуальною є розробка експериментальних методик, на основі апробованих часороздільних та спектрофотометричних методів оптичної спектроскопії. Це дозволить проаналізувати і оцінити вплив структурних модифікацій фотохромного ядра та функціональних груп на динаміку циклізації нового типу молекул діарилетенів та систем фотохромні молекули - наночастинки золота для подальшої оптимізації хімічної структури та синтезу молекул з наперед заданими властивостями.

Впродовж 2000 – 2014 років широко досліджувалися молекули тіофен-вмісних похідних діарилетенів.

У 2012 році з метою розробки оптико-керованих молекулярних сенсорів для забезпечення ефективної взаємодії з золотими електродами в лабораторії університету Констанцу (University of Konstanz, Німеччина) було синтезовано фотохромні молекули нового типу – фуран-вмісні похідні діарилетени з оптимізованою структурою.

Натепер, для створення на основі фуран-вмісних молекул сенсорів з найкоротшим оптичним відгуком актуальним є дослідження оптичних характеристик та динаміки процесу циклізації розчинів фуран-вмісних діарилетенів з різними структурними модифікаціями фотохромного ядра та різними функціональними замісниками, а також оптичних характеристик розчинів систем фуран-вмісні молекули діарилетени - наночастинки золота. Ці завдання є предметом дослідження даною дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Роботу виконано у відділі когерентної і квантової оптики Інституту фізики НАН України в рамках наукових тем: 1.4. ВЦ/188 № Держреєстрації

0117U002612 (2017-2021 р.р.) «Фундаментальні процеси, що визначають властивості новітніх фізичних об'єктів та матеріалів для електроніки, оптоелектроніки, фотоніки та спінтроніки»; НДР молодих учених НАН України № Держреєстрації 0115U005322 (2015-2016 р.р.) «Фоточутливі композити з пікосекундним оптичним відгуком на основі похідних діарилетенів і наночастинок срібла та золота»; ДФФД Ф71/30 № Держреєстрації 0116U007292 (2016-2017 р.р.) «Дослідження процесу фотоіндукованої генерації реакційноздатних нітросильних радикалів – інтермедіатів вільнорадикального окиснення методами фемтосекундної лазерної спектроскопії».

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є дослідження: оптичних характеристик розчинів фотохромних молекул нового типу - фуран-вмісних діарилетенів (ДАЕ) з оптимізованою структурою методом оптичної спектрофотометрії; фотоіндукованих швидкоплинних процесів методом фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання; оптичних характеристик систем фотохромні молекули - наночастинок методами оптичної спектрофотометрії та трансмісійної електронної мікроскопії. Для досягнення поставленої мети було необхідно:

- модернізувати створену в ЦККП «Лазерний фемтосекундний комплекс» при ІФ НАН України експериментальну установку з реалізації методу фемтосекундної лазерної спектроскопії «збудження-зондування» для досліджень динаміки циклізації розчинів фотохромних молекул, а саме: створити систему прокачки крізь кварцову кювету та реалізувати режим, коли кожен імпульс «збудження» опромінює оновлений об'єм молекул; розробити протокол проведення вимірювань для розчинів фотохромних молекул;

- дослідити оптичні характеристики та процеси циклізації молекул ДАЕ з різними типами структурних модифікацій фотохромного ядра: терфенілтіазол-(-S-) та фуран-вмісних (-O-) похідних, та функціональних замісників, а саме: тіосемікарбазонних (TSC) та ацетилово-вмісних (YhPhT) груп;

- провести порівняльний аналіз впливу структурних модифікацій фотохромного ядра та функціональних замісників молекул ДАЕ на їх оптичні характеристики та динаміку процесу циклізації;

- створити прототип компактної портативної оптичної установки на базі напівпровідникових та ртутних джерел випромінювання для дослідження квантового виходу процесу циклізації молекул ДАЕ;

- методом оптичної спектрофотометрії дослідити оптичні характеристики систем фотохромні молекули - наночастинок при взаємодії молекул ДАЕ з наночастинами Au у розчинах; визначити оптимальну концентрацію молекул ДАЕ у розчині, необхідну для збереження стабільності систем фуран-вмісні молекули ДАЕ - наночастинок золота;

- методом трансмісійної електронної мікроскопії провести порівняльний аналіз впливу анкерних тіосемікарбазонних (TSC) та метил-тіосемікарбазонних (MTSC) груп похідних ДАЕ на процеси агрегації наночастинок Au при їх взаємодії в розчинах.

**Об'єкт дослідження** – розчини фуран-вмісних діарилетенів з оптимізованою структурою, а саме різними модифікаціями фотохромного ядра

(-O-; -S-) та різними функціональними замісниками (ацетилово-вмісними (YhPhT), тіосемікарбазонними (TSC) та алкіл-тіольними ( $O(CH_2)_6SH$ )), а також розчини систем фуран-вмісних діарилетенів - наночастинки золота.

**Предмет дослідження** – оптичні властивості розчинів фуран-вмісних діарилетенів з оптимізованою структурою та розчинів систем фуран-вмісних діарилетенів - наночастинки золота.

**Методи дослідження:** оптична спектрофотометрія, фемтосекундна лазерна спектроскопія наведеного поглинання, трансмісійна електронна мікроскопія.

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Вперше досліджено оптичні характеристики та динаміку процесу циклізації розчинів фотохромних молекул нового типу - фуран-вмісних діарилетенів з оптимізованою структурою;

2. Методами оптичної та фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання досліджено вплив структурних модифікацій фотохромного ядра і функціональних замісників на оптичні характеристики та динаміку циклізації нового типу фуран-вмісних похідних молекул діарилетенів з оптимізованою структурою. Визначено часові константи процесу циклізації, що складають сотні фемтосекунд;

3. Визначено, що молекули нового типу фуран-вмісних похідних з ацетилово-вмісними функціональними групами (C5F-YhPhT) проявляють найкоротший оптичний відгук порівняно з фуран-вмісними похідними з тіосемікарбазонними групами та терфенілтіазол-вмісними похідними молекулами діарилетенів;

4. Визначено фактори, що впливають на зменшення часу циклізації молекул діарилетенів, а саме: наявність потрібних (YnPhT) та подвійних (TSC) ковалентних зв'язків між фотохромним ядром та функціональними групами, фотохімічна активність замісників;

5. Методом оптичної спектрофотометрії та методом трансмісійної електронної мікроскопії досліджено оптичні характеристики систем фотохромні молекули - наночастинки у водно-етанольних розчинах та показано, що при взаємодії молекул C5F-TSC характерно утворення в 4 рази більших агрегатів наночастинок Au (до 80 наночастинок) порівняно з молекулами C5F-MTSC (до 20 наночастинок Au), що пов'язано з більш вираженими донорними властивостями TSC груп;

6. Фуран-вмісні молекули діарилетенів з оптимізованою структурою є перспективними при розробці оптико-керованих молекулярних сенсорів з субпікосекундним оптичним відгуком.

**Практичне значення одержаних результатів.** Установку з реалізації методу фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання «збудження-зондування» при ЦККП «Лазерний фемтосекундний комплекс» при ІФ НАН України модернізовано для дослідження фотоіндукованих швидкоплинних процесів у розчинах фотохромних молекул. Розроблено прототип компактної портативної оптичної установки на базі напівпровідникових та ртутних газорозрядних джерел випромінювання для дослідження оптичних характеристик та квантового виходу реакцій циклізації у розчинах фотохромних молекул. Результати досліджень динаміки циклізації

нового типу фуран-вмісних молекул ДАЕ довели їх перспективність для розробки швидкодіючих місткових елементів з оптично-керованим опором для молекулярної електроніки.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачкою модернізовано створену в ЦККП «Лазерний фемтосекундний комплекс» при Інституті фізики НАН України експериментальну установку з реалізації методу фемтосекундної лазерної спектроскопії «збудження-зондування» для досліджень динаміки циклізації розчинів фотохромних молекул, а саме: створено систему прокачки крізь кварцову кювету і розроблено протокол проведення вимірювань для розчинів фотохромних молекул.

Здобувачка брала активну участь в обговоренні результатів експериментів з науковою групою університету міста Констанц (Німеччина), якою було синтезовано нові фуран-вмісні похідні ДАЕ з оптимізованою структурою та передано у відділ когерентної та квантової оптики Інституту фізики НАН України, у рамках спільних досліджень.

Здобувачкою досліджено оптичні характеристики та квантовий вихід циклізації у розчинах молекул ДАЕ в рамках співпраці з науковцями лабораторії аттосекундної фізики та кафедри біомолекулярної оптики при університеті Людвіга-Максиміліана (Німеччина). В Інституті фізики НАН України здобувачкою розроблено прототип компактної портативної оптичної установки на базі напівпровідникових та ртутних газорозрядних джерел випромінювання для проведення подальших досліджень.

Дослідження ефектів взаємодії фуран-вмісних похідних ДАЕ з наночастинками Au у розчинах виконано здобувачкою в рамках співпраці з науковою групою лабораторії фотоніки оксидних наносистем Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України.

У роботах [1\*-5\*] здобувачка брала участь у проведенні експерименту, обробці отриманих даних та їх аналізі. В роботі [6\*] проводила обробку та аналіз отриманих даних. Інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків та їх обговорення проводилося разом з науковим керівником та співавторами.

**Апробація результатів роботи.** Основні результати дисертації висвітлено в усних та стендових доповідях на вітчизняних та міжнародних конференціях, школах, семінарах: Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія поверхні» і семінару «Синтез та застосування біосумісних наносистем на основі металів», Київ, Україна (2019); The 28<sup>th</sup> International Conference on Photochemistry (ICP-2017), Strasbourg, France (2017); XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (XXIII ISSMC), Kyiv, Ukraine (2017); 4<sup>th</sup> International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials NANO-2016, Lviv, Ukraine (2016); 17<sup>th</sup> International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science, Kyiv, Ukraine (2016); The Jubilee 10<sup>th</sup> International Conference «Electronic processes in organic and inorganic materials», Ternopil, Ukraine (2016); Всеукраїнській конференції з міжнародною участю “Хімія, фізика і технологія поверхні” та семінар “Наноструктуровані

біосумісні/біоактивні матеріали”, Київ, Україна (2016); Підсумковій науковій конференції Інституту фізики НАН України, Київ, Україна (2016); Winter College on Optics: Optical Frequency Combs – from multispecies gas sensing to high precision interrogation of atomic and molecular targets, Trieste, Italy (2016). Preparatory School to the Winter College on Optics: Optical Frequency Combs. ICTP, Trieste, Italy (2016); XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (XXII ISSSMC), Chynadiyovo, Ukraine (2015); 3<sup>rd</sup> International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials NANO-2015, Lviv, Ukraine (2015); Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія поверхні» та семінар «Наноструктуровані біосумісні / біоактивні матеріали», Київ, Україна (2015); International Summer School ‘New Frontiers in Optical Technologies’. Tampere, Finland (2015); International school of atomic and molecular spectroscopy “NANO-OPTICS: principles enabling basic research and application”, Sicily, Italy (2015).

**Публікації.** Основний зміст роботи висвітлено в 16 наукових роботах: 6 статтях, опублікованих у фахових виданнях, 5 з яких індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science та тезах 10 доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел (123 найменування на 14 сторінках). Обсяг дисертації складає 120 сторінок, містить 59 рисунків, 6 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано її мету та завдання, визначено об'єкт та предмет дослідження, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів дисертаційної роботи та публікації автора.

У першому розділі представлено огляд наукових праць з дослідження оптичних характеристик та швидкоплинних процесів у фотохромних молекулах. Також, визначено переваги молекул діарилетенів серед фотохромних молекул та висвітлено перспективи їх застосування як елементів оптоелектроніки. Окреслено актуальні задачі досліджень характеристик фотохромних молекул та систем фотохромні молекули - наночастинки.

Вперше експеримент з фемтосекундною роздільною здатністю проведено в 1987 році в Каліфорнійському технологічному інституті групою професора А. Зівейла (A. Zeweil) [1, 2]. Ці дослідження з розвитку фемтохімії та методів фемтосекундної лазерної спектроскопії відзначено Нобелівською премією з хімії у 1999 році. Методи фемтосекундної лазерної спектроскопії дозволяють досліджувати короткотривалі перехідні стани, які повністю визначають подальшу динаміку фотоіндукованих хімічних реакцій [3-5].

В основу методу фемтосекундної лазерної спектроскопії покладено дво-променеву методику «збудження-зондування» та її модифікації [6, 7].

Функція імпульсу «збудження» полягає в переведенні системи в збуджений стан. Функція імпульсу – «зондування», затриманого відносно першого на строго фіксовані і керовані в фемтосекундному діапазоні відрізки часу, полягає в зчитуванні збудженого стану в процесі його релаксації через наведені зміни оптичного відгуку. Використання широкосмугового просторово когерентного «білого» світла – суперконтинууму [8] дозволяє зчитувати зміни в широкому спектральному діапазоні. Кожен спектр, отриманий при послідовній зміні часової затримки між імпульсами «збудження» та «зондування», містить інформацію щодо динаміки швидкоплинних фотохімічних процесів у відповідні моменти часу.

Серед відомих фотохромних молекул (азобензени, спіропірани, фурилфульгіди тощо) молекули - похідні діарилетенів (ДАЕ), привертають особливу увагу. Фотохромні молекули ДАЕ, які можна за допомогою зовнішнього оптичного впливу зворотно перемикає між двома формами (відкрита форма – ВФ, замкнута форма – ЗФ), розглядаються як перспективні елементи для органічної оптоелектроніки. Це гібридні наноматеріали [9-11], молекулярні сенсори [12], ультракомпактні записуючі кристали для зберігання інформації [13], молекулярні транзистори [14, 15], здатні замикати та розмикати електричну схему під дією опромінення. Молекулам ДАЕ притаманне поєднання таких властивостей [17, 18]: виняткової термічної стабільності, високої стійкості до деградації, сильного оптичного відгуку, здатності до неруйнівного зчитування, мінімальних структурних змін під час перемикання.

Серед численних модифікацій фотохромного ядра молекули нового типу фуран-вмісних (-О-) похідних ДАЕ привертають особливу увагу. Заміна тіофену (-S-) у фотохромному ядрі на його кисневий аналог – фуран (-О-) дозволяє уникнути можливої специфічної взаємодії атомів сульфуру у фотохромному ядрі молекули із золотими електродами при розробці фоточутливих композитів на основі похідних ДАЕ та наночастинок золота.

Фотохромні молекули нового типу - фуран-вмісні діарилетени з оптимізованою структурою було синтезовано науковою групою у лабораторії університету Констанцу (University of Konstanz, Німеччина) та передано у відділі когерентної та квантової оптики ІФ НАН України в рамках спільних досліджень. Основні етапи синтезу молекул описано в роботах [15, 25]. Ці молекули (рис.1) були вихідними матеріалами для приготування розчинів, що досліджувались.

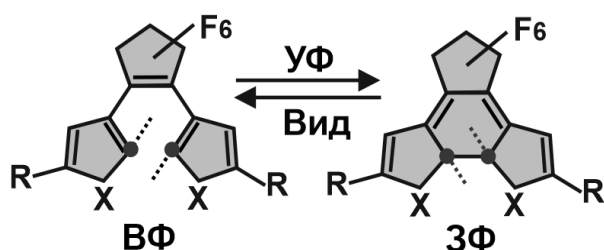


Рисунок 1 – Структурні формули відкритої (ВФ) та закритої (ЗФ) форм фотохромних молекул ДАЕ, де X – структурні модифікації фотохромного ядра, R – функціональні замісники

Натепер важливою задачею, яка стоїть на шляху практичного застосування нового типу молекул фуран-вмісних ДАЕ з оптимізованою структурою є дослідження впливу структурних модифікацій на оптичні характеристики та динаміку процесу циклізації молекул. З метою створення гібридних наноматеріалів, що базуються на системах фотохромні молекули - наночастинок, актуальним є проведення досліджень впливу функціональних замісників молекул на процеси агрегації наночастинок золота. Результати досліджень окреслених задач методами оптичної спектрофотометрії та фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання описані в наступних розділах даної роботи.

**Другий розділ** присвячено методам досліджень та їх експериментальній реалізації.

Методом фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання досліджено вплив структурних модифікацій фотохромного ядра і функціональних замісників на оптичні характеристики та динаміку циклізації нового типу фуран-вмісних похідних молекул ДАЕ з оптимізованою структурою.

Для дослідження динаміки процесу циклізації молекул ДАЕ у розчинах модернізовано установку з реалізації методу «збудження зондування» на базі ЦККП НАН України «Лазерний фемтосекундний комплекс» [1\*]:

- створено систему прокачки крізь кварцову кювету та реалізовано режим, коли кожен імпульс «збудження» опромінює оновлений об'єм молекул;
- розроблено протокол проведення вимірювань для розчинів фотохромних молекул.

Після впровадження необхідної модернізації установки проведено дослідження динаміки процесу циклізації молекул ДАЕ, що відбувається під дією УФ випромінювання. Як «збудження» використовували випромінювання третьої гармоніки ( $\lambda = 266$  нм) Ti:Sapphire лазера, а для «зондування» було використане випромінювання суперконтинууму ( $\lambda = 530$  нм ÷ 610 нм), згенероване фемтосекундними лазерними імпульсами в кристалі  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для дослідження квантового виходу процесу циклізації молекул ДАЕ та оптичних характеристик розчинів систем фуран-вмісні молекули ДАЕ - наночастинки золота (ДАЕ/Au НЧ) розроблено прототип компактної портативної оптичної установки [24] на базі напівпровідникових та ртутних газорозрядних джерел випромінювання у відділі когерентної та квантової оптики Інституту фізики НАН України. Це відбувалось в рамках співпраці з науковими групами з лабораторії аттосекундної фізики та Кафедри біомолекулярної оптики при університеті Людвіга-Максиміліана (Німеччина). Методом оптичної спектрофотометрії досліджено оптичні характеристики систем фотохромні молекули - наночастинки у водно-етанольних розчинах.

Методом трансмісійної електронної мікроскопії визначено розмір та морфологію синтезованих наночастинок Au, охарактеризовано формування їх агрегатів при взаємодії з молекулами похідними ДАЕ. Дослідження виконано на базі ЦККЕМ НАН України, створеного при лабораторії електронної мікроскопії Інституту ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України.

**Третій розділ** присвячено дослідженням впливу структурних модифікацій фотохромного ядра (-O-, -S-) та функціональних замісників (YnPhT, TSC,  $\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{SH}$ ) на оптичні та динамічні властивості фотохромних молекул похідних ДАЕ (рис. 2) методами оптичної спектрофотометрії та фемтосекундної спектроскопії наведеного поглинання.

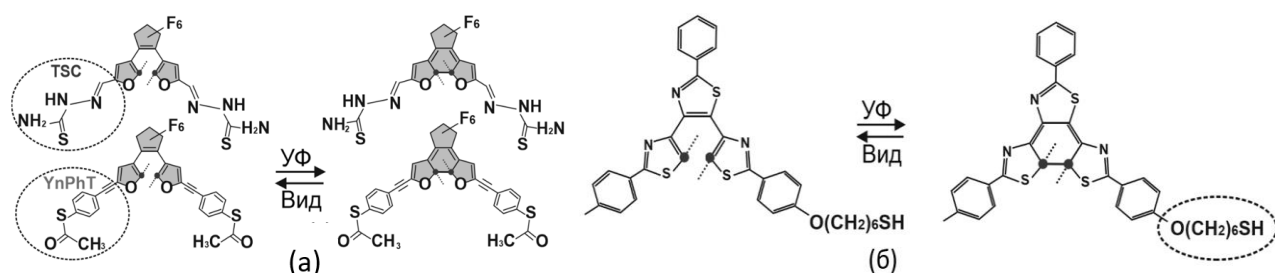


Рисунок 2 – Структурні формули (а) фуран-вмісних похідних: C5F-TSC та C5F-YnPhT та (б) терфенілтіазол-вмісних похідних: TBD та TBD- $\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{SH}$  при перемиканні під впливом випромінювання УФ та видимого діапазону

Спектри поглинання розчинів молекул C5F-TSC та C5F-YnPhT наведено на рис. 3. Отримано оптичні характеристики та охарактеризовано процеси циклізації розчинів молекул ДАЕ в етанолі, використовуючи як випромінювання «збудження» – третю гармоніку ( $\lambda = 266$  нм) Ti:Sapphire лазера, а як випромінювання «зондування» – генерацію суперконтинууму ( $\lambda = 530$  нм ÷ 610 нм).

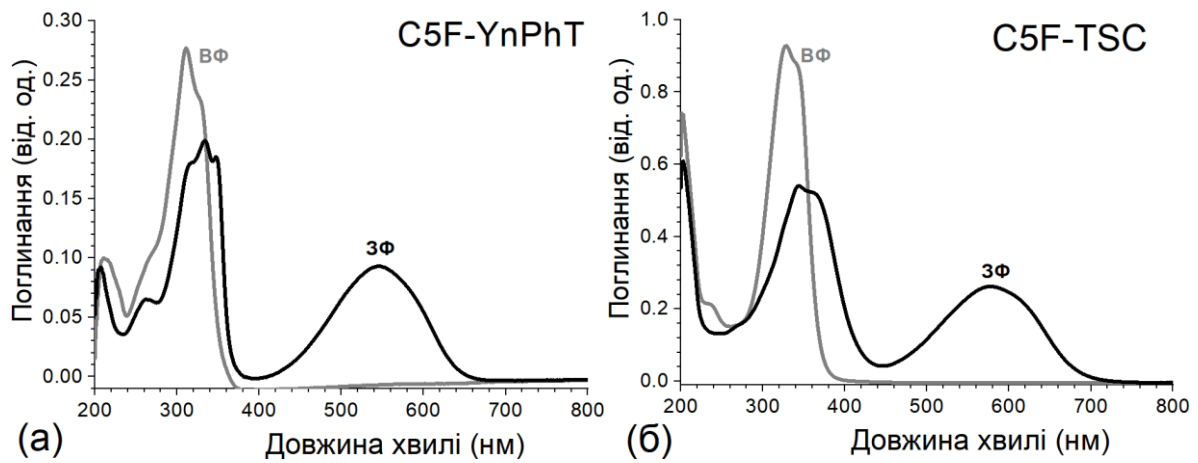


Рисунок 3 – Спектри поглинання розчинів молекул (а) C5F-YnPhT та (б) C5F-TSC у відкритій (ВФ) та закритій формах (ЗФ) при концентрації  $C_{\text{ДАЕ}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ М}$

У результаті дослідження спектрів поглинання розчинів ВФ молекул C5F-YnPhT зареєстровано збільшення значення оптичної густини та формування смуги поглинання, характерної для ЗФ молекул C5F-YnPhT в області довжин хвиль  $\Delta\lambda = 540 \text{ нм} \div 600 \text{ нм}$  протягом перших 0,8 пс (рис. 4, а). У діапазоні 0,8 пс  $\div$  2,8 пс зареєстровано незначні флуктуації значення оптичної густини. З аналізу спектрів поглинання описано еволюцію процесу циклізації молекул C5F-YnPhT на довжині хвилі «зондування»  $\lambda = 550 \text{ нм}$  (рис. 4, б). З урахуванням результатів реконволюції експоненціальної функції та функції відгуку приладу апроксимовано експериментальні дані (рис. 4, б), визначено часову константу процесу, що складає щонайменше 0,20 пс. Результати цього етапу досліджень опубліковано в роботах [3\*, 6\*].

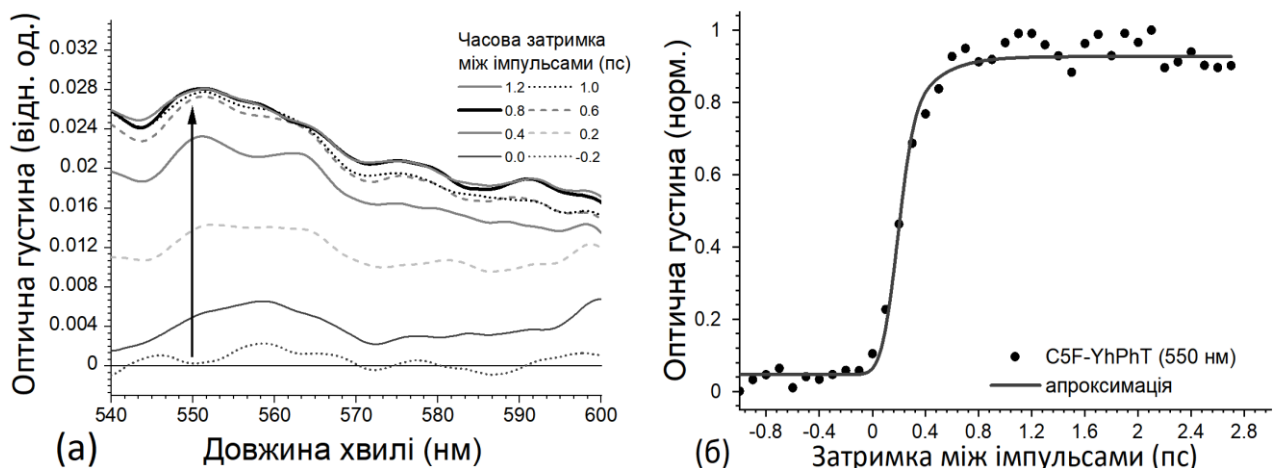


Рисунок 4 – (а) Спектри оптичної густини розчинів молекул C5F-YnPhT; (б) нормований часовий профіль процесу циклізації розчинів молекул C5F-YnPhT отриманий на довжині хвилі «зондування»  $\lambda = 550 \text{ нм}$

У результаті дослідження спектрів поглинання розчинів ВФ молекул C5F-TSC зареєстровано збільшення значення оптичної густини в області довжин хвиль  $\Delta\lambda = 540 \text{ нм} \div 600 \text{ нм}$  протягом перших 1,6 пс (рис. 5, а). У діапазоні 1,6 пс  $\div$  2,8 пс зареєстровано флуктуації значення оптичної густини. З

аналізу спектрів поглинання отримано нормований часовий профіль процесу циклізації молекул C5F-TSC на довжині хвилі «зондування»  $\lambda=580$  нм (рис. 5, б).

З урахуванням результатів реконволюції експоненціальної функції та функції відгуку приладу апроксимовано експериментальні дані (рис. 5, б), визначено часову константу процесу, що складає щонайменше 0,50 пс. Результати цього етапу досліджень опубліковано в роботі [2\*].

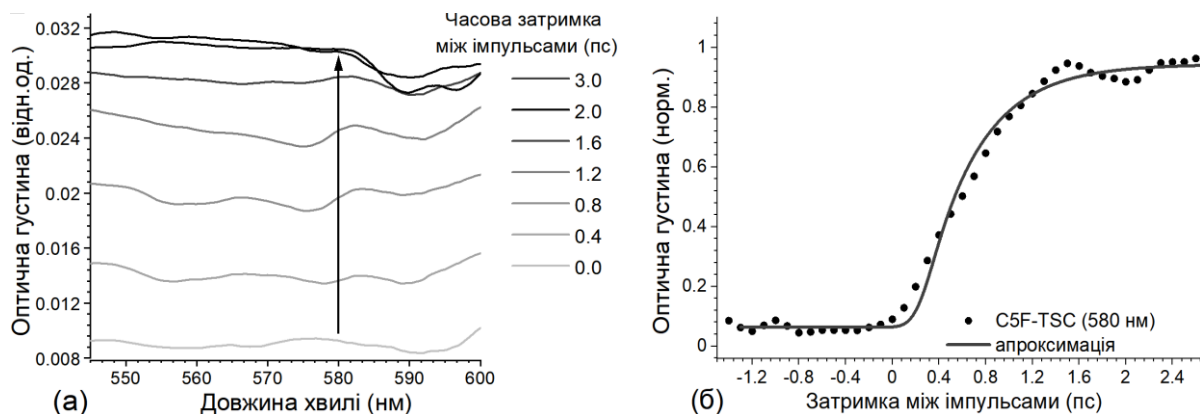


Рисунок 5 – (а) Спектри оптичної густини розчинів молекул C5F-TSC; (б) нормований часовий профіль процесу циклізації розчинів молекул C5F-TSC отриманий на довжині хвилі «зондування»  $\lambda=580$  нм

Як видно з рис.6, а), у часовому проміжку процесу циклізації 3 пс ÷ 5 пс зареєстровано поступове зменшення значення оптичної густини, що вказує на процес релаксації ЗФ молекул C5F-TSC та збуджених молекул ВФ у розгорнутій конформації. Це добре узгоджується з результатами інших груп [16, 20]. Після 300 пс значення оптичної густини не зменшується (рис. 6, б), що означає завершення процесу релаксації.

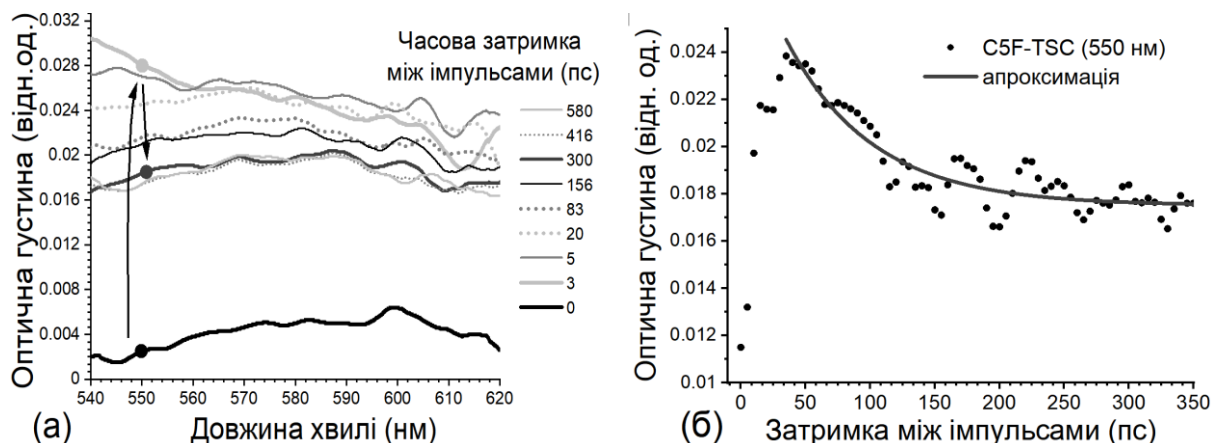


Рисунок 6 – (а) Спектри оптичної густини розчинів молекул C5F-TSC; (б) часовий профіль релаксації розчинів молекул C5F-TSC отриманий на довжині хвилі «зондування»  $\lambda = 550$  нм

Профіль процесу релаксації апроксимовано експоненційною функцією (рис. 6, б) та визначено константу процесу, що складає  $t = 68$  пс [2\*]. Оскільки, стійкість ЗФ молекули за відсутності зовнішнього опромінювання у видимому

діапазоні є ключовою властивістю молекул ДАЕ, релаксація не відбувається до рівня оптичної густини, характерного для ВФ молекули ДАЕ.

У результаті дослідження розчинів ВФ молекул TBD та TBD-O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH з асиметричним функціональними алкіл-тіольним замісником (O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH), зареєстровано збільшення значення оптичної густини протягом перших 0,9 пс та 1,4 пс, відповідно. Нормовані часові профілі процесу циклізації молекул отримано на довжині хвилі «зондування»  $\lambda = 580$  нм (рис. 7) та опубліковано в роботі [4\*].

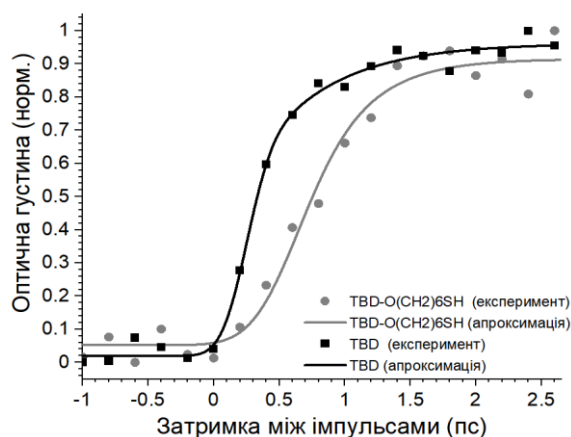


Рисунок 7 – Нормовані часові профілі процесу циклізації розчинів терфенілтіазол-вмісних молекул TBD та TBD - O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH отримані на довжині хвилі «зондування»  $\lambda = 580$  нм

З аналізу реконволюції експоненціальної функції та функції відгуку приладу визначено константи процесу циклізації молекул ДАЕ з різними типами структурних модифікацій фотохромного ядра та функціональних замісників, які наведено в таб. 1.

Таблиця 1 – Константи процесу циклізації молекул ДАЕ з різними типами структурних модифікацій фотохромного ядра та функціональних замісників

| Тип молекули                            | Тип структурних модифікацій фотохромного ядра | Часова константа процесу циклізації, пс |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| C5F-YhPhT                               | фуран (-O-)                                   | 0,20                                    |
| C5F-TSC                                 | фуран (-O-)                                   | 0,50                                    |
| TBD                                     | терфенілтіазол (-S-)                          | 0,35                                    |
| TBD-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> SH | терфенілтіазол (-S-)                          | 0,46                                    |

Результати отримано в субпікосекундному часовому діапазоні. Знайдено, що у молекул нового типу, C5F-YhPhT, найкоротший оптичний відгук з-поміж усіх досліджених молекул.

Методами оптичної спектрофотометрії та фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання визначено фактори впливу функціональних груп, що сприяють зменшенню тривалості процесу циклізації молекул ДАЕ: наявність потрійних (YhPhT) та подвійних (TSC) зв'язків між фотохромним ядром та функціональними групами, фотохімічна активність замісників.

Методом оптичної спектрофотометрії досліджено квантовий вихід циклізації молекул C5F-TSC в розчинах. Ці дослідження виконано в університеті Людвіга-Максиміліана (Німеччина) [15\*]. Як видно з рис. 3, смуга поглинання ВФ молекули C5F-TSC знаходиться в області  $\Delta\lambda = 200 \text{ нм} \div 360 \text{ нм}$  з максимумом поглинання на довжині хвилі  $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ нм}$ . Отримано, що квантовий вихід процесу циклізації молекул ДАЕ залежить від обраної довжини хвилі збудження в межах поглинання ВФ молекули: при ініціалізації процесу на довжині хвилі  $\lambda = 266 \text{ нм}$  квантовий вихід процесу циклізації молекул складає 20%, тоді як при  $\lambda = 340 \text{ нм}$  – 48%. Поглинання ВФ молекул C5F-TSC в 1,4 рази більше на довжині хвилі  $\lambda = 340 \text{ нм}$  порівняно зі значенням поглинання на довжині хвилі  $\lambda = 266 \text{ нм}$ . У випадку збудження ВФ молекули ДАЕ УФ випромінюванням на  $\lambda = 266 \text{ нм}$  молекула збуджується на вищий енергетичний рівень ( $S_n$ ), що зумовлює зменшення квантового виходу процесу циклізації.

У четвертому розділі подано результати дослідження ефектів взаємодії похідних ДАЕ з наночастинками Au у водно-етанольних розчинах [5\*] методами оптичної спектрофотометрії та трансмісійної електронної мікроскопії.

Методом оптичної спектрофотометрії показано, що водно-етанольну суміш можна використовувати як розчинник для систем фотохромні молекули - наночастинки при дослідженні взаємодії ДАЕ та наночастинок Au. Визначено вплив полярності розчинника на оптичні характеристики – спектри поглинання розчинів молекул C5F-TSC та C5F-MTSC (рис. 8). У розчині етанолу (1,69 D) максимум поглинання 3Ф молекул C5F-TSC зареєстровано на довжині хвилі  $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ нм}$ , тоді як для молекул C5F-MTSC –  $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ нм}$ . Полярність розчинника визначено об'ємним співвідношенням води до етанолу  $V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{EtOH}) = 4:1$ .

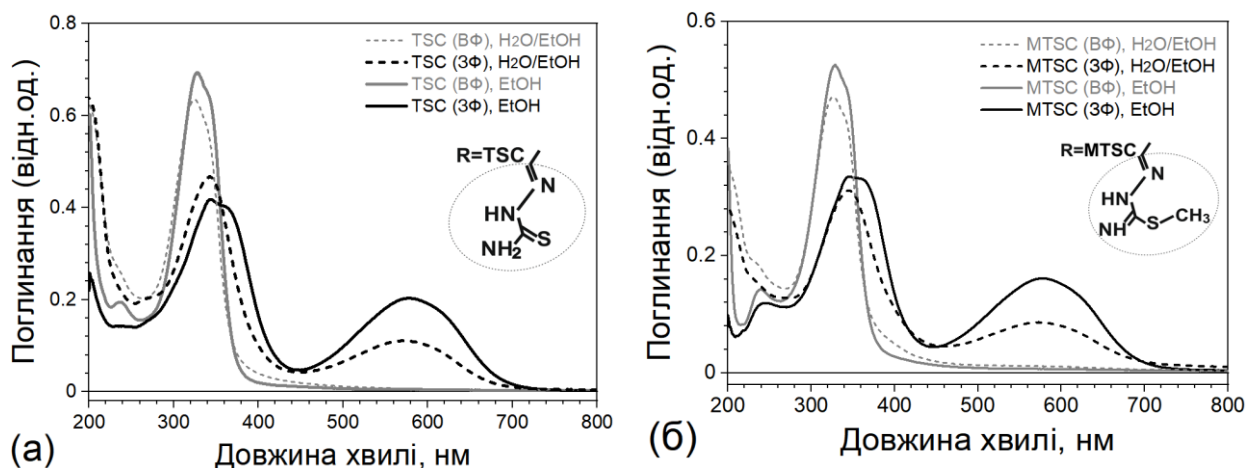


Рисунок 8 – Спектри поглинання етанольних та водно-етанольних розчинів молекул (а) C5F-TSC та (б) C5F-MTSC у відкритій (ВФ) та закритій формах (ЗФ) при концентрації молекул  $C_{\text{ДАЕ}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ М}$

Процес циклізації молекул C5F-TSC та C5F-MTSC відбувається вдвічі ефективніше в етанолі, ніж у водно-етанольній суміші [5\*]. У розчині етанолу

молекула ДАЕ у збудженому стані переважно стабілізується у планарній конформації, що є близькою до ЗФ молекули ДАЕ. У водно-етанольному розчині молекули ДАЕ переважно стабілізуються у розгорнутій конформації [21]. Оскільки при адсорбції молекул на поверхні наночастинок має значення їх орієнтація [15], то розгорнута конформація, якої більше у більш полярному розчиннику, може мати переваги: 1) незначна кількість етанолу, що додається до водного розчину наночастинок, ініціює їх мінімальну агрегацію; 2) функціональні групи TSC та MTSC знаходяться на більших відстанях одна від одної, ймовірно, зумовлюючи зв'язування молекули з двома різними наночастинок. Визначено оптимальну концентрацію ДАЕ, що складає  $C = 1,0 \times 10^{-6}$  М, і яка необхідною для збереження стабільності систем фуран-вмісні молекули ДАЕ - наночастинок золота у водно-етанольних розчинах з об'ємним співвідношенням  $V(H_2O):V(EtOH) - 4:1$ .

Проведено порівняльний аналіз впливу TSC та MTSC груп на процеси агрегації наночастинок Au при взаємодії з ВФ та ЗФ молекул ДАЕ у водно-етанольних розчинах [5\*]. TEM-знімки розчинів та розподіли агрегатів за кількістю наночастинок Au при взаємодії з C5F-MTSC та C5F-TSC у ВФ та ЗФ наведено на рис. 9.

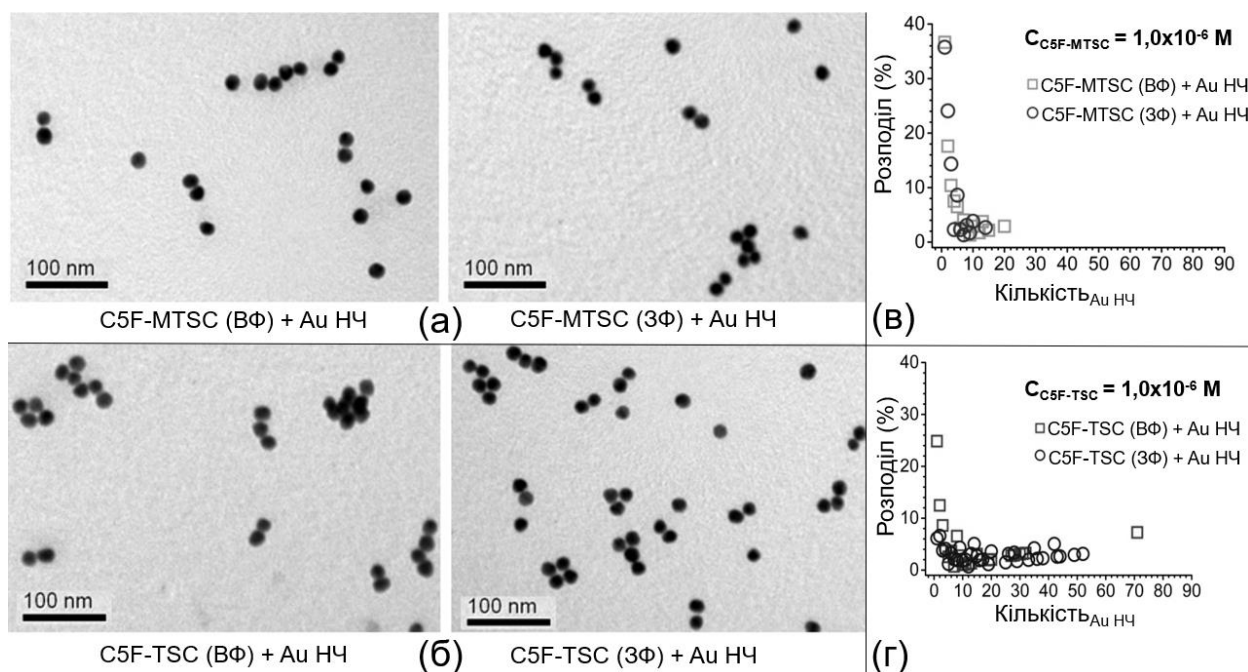


Рисунок 9 – (а, б) TEM-знімки ДАЕ/Au НЧ та (в, г) розподіли агрегатів за кількістю Au НЧ при взаємодії Au НЧ: з C5F-MTSC (а, в) та C5F-TSC (б, г) у відкритій (ВФ) та закритій (ЗФ) формах, концентрація  $C_{\text{ДАЕ}} = 1,0 \times 10^{-6}$  М

Як видно з рис. 9, при взаємодії наночастинок Au з C5F-TSC утворюються майже в 4 рази більші агрегати (до 80 наночастинок), тоді як при взаємодії наночастинок Au з C5F-MTSC – лише до 20 наночастинок. Це зумовлено більш вираженими донорними властивостями TSC груп.

## ВИСНОВКИ

Основні результати роботи полягають у наступному:

1. Вперше досліджено оптичні характеристики та динаміку процесу циклізації розчинів фотохромних молекул нового типу – фуран-вмісних діарилетенів з оптимізованою структурою.

2. Розширено можливості ЦККП «Лазерний фемтосекундний комплекс» при ІФ НАН України: установку з реалізації методу фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання («збудження-зондування») модернізовано для дослідження фотоіндукованих швидкоплинних процесів у розчинах фотохромних молекул, а саме:

- створено систему прокачки крізь кварцову кювету та реалізовано режим, коли кожен імпульс «збудження» опромінює оновлений об'єм молекул;

- розроблено протокол проведення вимірювань для розчинів фотохромних молекул.

3. Методом «збудження-зондування» досліджено вплив структурних модифікацій фотохромного ядра та функціональних замісників: ацетилово-вмісних, тіосемікарбазонних та алкіл-тіольного, на динаміку процесу циклізації розчинів молекул діарилетенів. Визначено, що часові константи процесу циклізації в субпікосекундному часовому діапазоні для фуран-вмісних молекул з ацетилово-вмісними групами складають щонайменше 0,20 пс та для молекул з тіосемікарбазонними – 0,50 пс. Часові константи процесу циклізації для терфенілтіазол-вмісних похідних складають щонайменше 0,35 пс та терфенілтіазол-вмісних похідних з алкіл-тіольним замісником – 0,46 пс. Таким чином, визначено, що молекули фуран-вмісні похідні з ацетилово-вмісними функціональними групами проявляють найкоротший оптичний відгук серед досліджених молекул.

4. Визначено фактори впливу функціональних груп, що сприяють зменшенню тривалості процесу циклізації молекул діарилетенів. Це наявність потрійних (YnPhT) та подвійних (TSC) ковалентних зв'язків між фотохромним ядром та функціональними групами, фотохімічна активність замісників.

5. Визначено, що квантовий вихід процесу циклізації молекул діарилетенів залежить від обраної довжини хвилі збудження в межах поглинання відкритої форми фуран-вмісних похідних з тіосемікарбазонними групами: при збудженні процесу на довжині хвилі  $\lambda = 266$  нм квантовий вихід процесу циклізації молекул складає 20%, тоді, як на довжині хвилі  $\lambda = 340$  нм – 48 %. У випадку збудження ВФ молекули діарилетенів УФ випромінюванням на довжині хвилі  $\lambda = 266$  нм молекула збуджується на вищій енергетичний рівень ( $S_n$ ), що зменшує квантовий вихід процесу циклізації.

6. Методом оптичної спектрофотометрії визначено вплив полярності розчинника на оптичні характеристики молекул діарилетенів. Отримано, що водно-етанольна суміш може бути використана як розчинник для дослідження оптичних характеристик систем фуран-вмісних молекул діарилетенів - наночастинок золота. Визначено оптимальну концентрацію молекул діарилетенів, необхідну для збереження стабільності системи фотохромні

молекули - наночастинки, що складає  $C = 1,0 \times 10^{-6}$  М для водно-етанольних розчинів з об'ємними співвідношеннями 4:1.

7. Методами оптичної спектрофотометрії та трансмісійної електронної мікроскопії досліджено оптичні характеристики систем фуран-вмісних молекул діарилетенів з наночастинками золота в розчинах. Визначено, що для діарилетенів з тіосемікарбазонними замісниками характерне утворення в 4 рази більших агрегатів наночастинок золота (до 80 наночастинок) у порівнянні з метил-тіосемікарбазонними замісниками (до 20 наночастинок), що пов'язано з більш вираженими донорними властивостями тіосемікарбазонних функціональних груп.

Отже, отримані результати відкривають можливість розробки на основі похідних діарилетенів гібридних швидкодіючих органічних резисторів з оптично-модульованим опором.

## СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Baskin J. S., Zewail A. H. (2001). Freezing Atoms in Motion: Principles of Femtochemistry and Demonstration by Laser Stroboscopy. *Journal of Chemical Education*, 78(6), 737-751.
2. Zewail A. H. (1988). Laser Femtochemistry. *Science*, 242, 1645.
3. Zewail A. H. (2010). Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers. *Angew Chem.*, 39(15), 2586-2631.
4. Belfield K.D., Bondar M.V., Morales A.R., Frazer A., Mikhailov I.A., and Przhonska O.V. (2013). Photophysical Properties and Ultrafast Excited-State Dynamics of a New Two-Photon Absorbing Thiopyranyl Probe. *Journal of Physical Chemistry C*, (23), 11941-11952.
5. Belfield K.D., Bondar M.V., Morales A.R., Yue X., Luchita G., and Przhonska O.V. (2012). Transient Excited-State Absorption and Gain Spectroscopy of a Two-Photon Absorbing Probe with Efficient Superfluorescent Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(20), 11261-11271.
6. Rullière P., Amand V., Marie X. (1998). Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments. *Springer*, 203-259.
7. Megerle U., Pugliesi I., Sailer P. F., Riedle E. (2009). Sub-50 fs broadband absorption spectroscopy with tunable excitation: putting the analysis of ultrafast molecular dynamics on solid ground. *Applied Physics B*, 96, 215-231.
8. Alfano R. R. (2006). The supercontinuum laser source: fundamentals with updated references. *Springer*, 538.
9. Russew M. M., Hecht S. (2010). Photoswitches: from molecules to materials. *Advanced Materials*, 22(31), 3348-60.
10. Klajn R., Stoddart J. F., Grzybowski B. A. (2010). Nanoparticles functionalised with reversible molecular and supramolecular switches. *Chem. Soc. Rev.*, 39(6), 2203-37.
11. Nishi H., Asahi V., Kobatake S. (2009). Light-Controllable Surface Plasmon Resonance Absorption of Gold Nanoparticles Covered with Photochromic Diarylethene Polymers. *Journal of Physical Chemistry*, 113, 17359-17366.

12. Natali M., Giordani S. (2012). Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors. *Chemical Society Reviews*, 41(10), 4010-4029.
13. Irie M., Fukaminato V., Matsuda K., Kobatake S. (2014). Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators. *Chemical Reviews*, 114(24), 12174-12277.
14. Gemayel M. E., Börjesson K., Herder M., Duong D. V., Hutchison J. A., Ruzié P., Schweicher G., Salleo A., Geerts Y., Hecht S., Orgiu E., Samorì P. (2015). Optically switchable transistors by simple incorporation of photochromic systems into small-molecule semiconducting matrices. *Nature Communications*, 6, 6330.
15. Kim D., Jeong H., Lee H., Wolf J., Scheer E., Huhn T., Jeong H., Lee V. (2014). Flexible Molecular-Scale Electronic Devices Composed of Diarylethene Photoswitching Molecules. *Advanced Materials*, 26(23), 3968-3973.
16. Feringa B. L. (2007). The Art of Building Small: From Molecular Switches to Molecular Motors. *Journal of Organic Chemistry*, 72, 6635-6652.
17. Herder M., Schmidt B. M., Patzel M., Hecht S. (2015). Improving the fatigue resistance of diarylethene switches. *Journal of the American Chemical Society*, 137(7), 2738-47.
18. Irie M. (2013). New Frontiers in Photochromism. *Springer*, 8, 298.
19. Luchita G., Bondar Mykhailo V., Yao S., Mikhailov I. A., Yanez C. O., Przhonska Olga V., Masunov A. E., and Belfield K. D. (2011). Efficient Photochromic Transformation of a New Fluorenyl Diarylethene One and Two Photon Absorption Spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3(9), 3559-3567
20. Ishibashi Y., Fujiwara M., Umesato V., Saito H., Kobatake S., Irie M., Miyasaka H. (2011). Cyclization Reaction Dynamics of a Photochromic Diarylethene Derivative as Revealed by Femtosecond to Microsecond Time-Resolved Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 115(10), 4265-4272.
21. Hamdi I., Buntinx G., Perrier A., Devos O., Jaïdane N., Delbaere S., Tiwari A. K., Dubois J., Takeshita M., Wada Y., Aloïse S. (2016). New insights into the photoswitching mechanisms of normal dithienylethenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(40), 28091-28100.
22. Hania P. R., Pugzlys A., Lucas L. N., de Jong J. J. D., Feringa B. L., van Esch J. H., Jonkman H. V., Duppen K. (2005). Ring Closure Dynamics of BTE-Based Photochromic Switches: Perfluoro- versus Perhydrocyclopentene Derivatives. *Journal of Physical Chemistry A*, 109( 42), 9437-9442.
23. Блонський І. В., Дмитрук І.М., Зубрілін М.Г., Кадан, В.М., Коренюк, П.І., Павлов І.А., Сальников, В.О. (2008). Часороздільні методи для фемтофотоніки наноструктур. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 6(1), 45-74.
24. Megerle U., Lechner R., König B., Riedle E. (2010). Laboratory apparatus for the accurate, facile and rapid determination of visible light photoreaction quantum yields. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 9(10), 1400-1406.
25. Sysoiev D., Fedoseev A., Kim Y., Exner V. E., Boneberg J., Huhn T., Leiderer P., Scheer E., Groth U., Steiner U. E. (2011). Synthesis and Photoswitching Studies of Difurylperfluorocyclopentenenes with Extended  $\pi$ -Systems. *Chemistry – A European Journal*, 17(24), 6663-6672.

## ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

### Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1\*. **Ходько, А.А.**, Снегір, С.В., Хоменко, В.В., Мамута, О.Д., Войцехович, В.С., Качалова, Н.М. (2015). Фемтосекундна спектроскопія наведеного поглинання у фотохромних молекулах похідних діарилетенів. *Доповіді Національної академії наук України*, 12, 57-63.

2\*. **Khodko, A.A.**, Khomenko, V.V., Mamuta, O.D., Mukha, Iu. P., Sysoiev, D.O., Huhn T., Snegir, S.V., Kachalova, N.M. (2016). Picosecond cyclization reaction dynamics of furan-based diarylethene with thiosemicarbazone side-chain groups. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 639(1), 64-70.

3\*. **Khodko, A.**, Khomenko, V., Shynkarenko, Y., Mamuta, O., Kapitanchuk O., Sysoiev, D., Kachalova, N., Huhn, T., Snegir, S. (2017). Ultrafast ring-closing reaction dynamics of a photochromic furan-based difurylene. *Chemical Physics Letters*, 669, 156-160.

4\*. **Khodko, A.**, Khomenko, V., Mamuta, O., Snegir, S., Yu, P., Lacaze, E., Marchenko, A. and Kachalova, N. (2017) Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy of Photochromic Thiol-Functionalized Terphenylthiazole-Based Diarylethene Molecules. *Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer*, 521-524.

5\*. **Khodko, A.**, Kachalova, N., Scherbakov, S., Eremenko, A., Mukha, Iu. (2017). Effects of Photochromic Furan-Based Diarylethenes on Gold Nanoparticles Aggregation. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 271.

6\*. Snegir, S., **Khodko, A.**, Sysoiev, D., Lacaze, E., Pluchery, O., Huhn T. (2017). Optical properties of gold nanoparticles decorated with furan-based diarylethene photochromic molecules. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 342, 78-84.

### Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації на вітчизняних та міжнародних конференціях:

7\*. **Khodko, A.A.**, Khomenko, V.V., Voitsekhovich, V.S., Mamuta, O.D., Snegir, S.V., Kachalova, N.M., Marchenko, O.A. Femtosecond Time-Resolved Transient Absorption Spectroscopy of a Photochromic Diarylethene Derivative. (2015) *Abstract Book of International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015)*, 506. Lviv, Ukraine.

8\*. **Khodko, A.A.**, Khomenko, V.V., Voitsekhovich, V.S., Mamuta, O.D., Snegir, S.V., Kachalova, N.M., Marchenko, O.A. (2015) Cyclization reaction dynamics of a diarylethene derivative revealed by femtosecond transient absorption spectroscopy. *Abstract Book of XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar: Spectroscopy of Molecules and Crystals*, 185. Chynadiyovo, Ukraine.

9\*. **Khodko, A.A.**, Khomenko, V.V., Voitsekhovich, V.S., Mamuta, O.D., Snegir, S.V., Kachalova, N.M., Marchenko, O.A. (2015) Investigation of ultrafast process dynamics in the photochromic diarylethene derivatives. *Abstract Book of*

*Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of surface», 205. Kyiv, Ukraine.*

10\*. Snegir, S.V., **Khodko, A.A.**, Kachalova, N.M., Kapitanchuk, O.L., Marchenko, O.A. (2015) Scanning tunneling microscopy of the terphenilazole diarylethene derivatives. *Abstract Book of Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of surface», 64. Kyiv, Ukraine.*

11\*. **Khodko, A.A.**, Mukha, Iu.P., Snegir, S.V., Kachalova, N.M. (2016) Effects of Gold Nanoparticles on Photochromic Furan-based Diarylethenes. *Abstract Book of International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016), 396. Lviv, Ukraine.*

12\*. **Khodko, A.A.**, Khomenko, V.V., Voitsechovych, V.S., Mamuta, O.D., Mukha, Iu.P., Hunt, T.C., Sisoyev, D.A., Snegir, S.V., Kachalova N.M. (2016) Cyclization Dynamics of Diarylethene Derivatives with Thiosemicarbazone Peripheral Substitutes. *Abstract Book of Jubilee 10-th International Conference «Electronic processes in organic and inorganic materials», 86. Ternopil, Ukraine.*

13\*. **Khodko, A.**, Kachalova, N., Mukha, Iu., S. Snegir, S. (2016) Solvent effects on cyclization dynamics of diarylethene derivatives. *Abstract Book of Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of surface», 115. Kyiv, Ukraine.*

14\*. **Khodko, A.**, Kachalova, N., Vityuk, N., Eremenko, A., Severynovska, O., Pyvovarenko, V., Mukha, Iu. (2017) Effect of photoactivation of amino acid tryptophan on gold nanoparticles formation. *Abstract Book of International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), 569. Lviv, Ukraine.*

15\*. Volfová, H., **Khodko, A.**, Hu, Q., Wilcken, R., Riedle, E. (2017) A comprehensive study of photochromic switches. *Abstract Book of the 28th International Conference on Photochemistry (ICP-2017). Strasbourg, France.*

16\*. **Khodko, A.**, Mukha, Iu., Vityuk, N., Khomenko, V., Mamuta, O., Kachalova, N., Eremenko, A. (2019) Photoinduced synthesis of Ag(Au)/tryptophan nanoparticles by UV-C LEDs sources. *Abstract Book of Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of surface», 98. Kyiv, Ukraine.*

## АНОТАЦІЯ

**Ходько А.А. Оптичні характеристики фотохромних молекул діарилетенів та систем фотохромні молекули - наночастинки.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика, Інститут фізики Національної академії наук України, м. Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню оптичних характеристик та динаміки процесу циклізації розчинів фотохромних молекул нового типу - фуран-вмісних діарилетенів з оптимізованою структурою. З цією метою модернізовано установку для фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання - «збудження-зондування». Створено систему прокачки та реалізовано режим, коли кожен імпульс «збудження» опромінює оновлений об'єм молекул. Розроблено протокол проведення вимірювань для розчинів фотохромних молекул. Для розчинів похідних діарилетенів з ацетиловмісними замісниками отримано часову константу циклізації в субпікосекундному часовому діапазоні, яка складає щонайменше 0,2 пс та є найкоротшим оптичним відгуком серед досліджених молекул.

Також, методом оптичної спектروفотометрії досліджено характеристики системи фуран-вмісних діарилетенів - наночастинок золота, зокрема вплив полярності розчинника та оптимальну концентрацію діарилетенів, необхідну для збереження стабільності системи. Проаналізовано вплив функціональних замісників на процеси агрегації наночастинок золота при взаємодії в розчинах. Методами трансмісійної електронної мікроскопії визначено, що для діарилетенів з тіосемікарбазонними замісниками характерно утворення в 4 рази більших агрегатів наночастинок золота в порівнянні з метилтіосемікарбазонними замісниками, що пов'язано з більш вираженими донорними властивостями тіосемікарбазонних груп.

Отримані результати створюють підґрунття для розробки гібридних фоточутливих композитів з пікосекундним оптичним відгуком на основі фуран-вмісних діарилетенів з оптимізованою структурою та наночастинок золота.

**Ключові слова:** фотохромні молекули, діарилетени, системи фотохромні молекули - наночастинки, оптична спектروفотометрія, фемтосекундна спектроскопія наведеного поглинання, збудження-зондування.

## ABSTRACT

**Khodko A.A. Optical characteristics of photochromic diarylethene molecules and systems of photochromic molecules - nanoparticles.** – The manuscript.

Thesis for a scientific degree of Candidate of Science in Physics and Mathematics in specialty 01.04.05 – Optics, Laser Physics, Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

This dissertation is devoted to the research of optical characteristics and cyclization dynamics of newly-modified photochromic molecules – furan-based diarylethenes with various functional substituents. To this purpose, an experimental setup of femtosecond transient absorption spectroscopy ("pump-probe") was modernized. A pumping system was created and implemented in a regime when each "pump" pulse irradiates the renewed volume of molecules. A measurement protocol has been developed to investigate the photochromic molecules in solutions.

"Pump" initiated the cyclization reaction of diarylethenes, while "probe" tracked ultrafast changes in optical density. Since the cyclization reaction for studied diarylethenes occurs under UV illumination, the third harmonic generation ( $\lambda = 266$  nm) was used as a "pump" and the supercontinuum generation ( $\lambda = 530$  nm – 610 nm) was used as a "probe". The cyclization time constants for diarylethene derivatives with various functional substituents were obtained in the subpicosecond time range. Among the factors that minimize the duration of the cyclization process of diarylethene molecules are type of connection between the photochromic core and functional substituents and photochemical activity of the functional substituents. The time constant for diarylethene derivatives with acetyl-containing substituents is at least 0.2 ps, and it is the shortest optical response among the studied molecules.

Also, UV-vis spectroscopy was used to study the optical characteristics of the systems of furan-based diarylethenes - gold nanoparticles. The effects of solvent polarity were studied and the optimal concentration of diarylethenes required to maintain the stability of the systems was defined. The influence of functional substituents on the processes of aggregation of gold nanoparticles in solutions was analyzed. Using transmission electron microscopy, it has been shown that diarylethenes with thiosemicarbazone substituents are characterized by the formation of four times larger aggregates of gold nanoparticles compared to methyl-thiosemicarbazone substituents, which is due to the more pronounced donor properties of thiosemicarbazone substituents.

These results create a basis for the development of hybrid photosensitive composites with picosecond optical response, formed of furan-based diarylethenes with optimized structure and gold nanoparticles.

**Keywords:** photochromic molecules, diarylethenes, photochromic molecules nanoparticles, UV-vis spectroscopy, femtosecond transient absorption spectroscopy, pump-probe.