## НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

### ХОДЬКО АЛІНА АНДРІЇВНА

УДК: 535: 535.3: 539.2: 541.14: 621.373.826

### **ДИСЕРТАЦІЯ**

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

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ А.А. Ходько

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, старший дослідник Качалова Наталія Михайлівна

### АНОТАЦІЯ

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізикоматематичних 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 фемтосекундної модернізовано установку для 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 ацетиловозамісниками часову константу вмісними отримано циклізації В субпікосекундному часовому діапазоні, яка складає щонайменше 0,2 пс та є найкоротшим оптичним відгуком серед досліджених молекул.

Також, методом оптичної спектрофотометрії 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. мікроскопії трансмісійної Методами електронної визначено, ЩО ДЛЯ діарилетенів з тіосемікарбазонними замісниками характерно утворення в 4 рази порівнянні більших агрегатів наночастинок золота В 3 метилтіосемікарбазонними замісниками, що пов'язано 3 більш вираженими донорними властивостями тіосемікарбазонних груп.

Отримані результати створюють підгрунття для розробки гібридних фоточутливих композитів з пікосекундним оптичним відгуком на основі фуранвмісних діарилетенів з оптимізованою структурою та наночастинок золота.

Ключові слова: фотохромні молекули, діарилетени, системи фотохромні молекули - наночастинки, оптична спектрофотометрія, 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, US-vis spectroscopy, femtosecond transient absorption spectroscopy, pump-probe.

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

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.

Наукові праці у зарубіжних наукових фахових виданнях:

2\*. **Khodko, A. A.**, Khomenko, V. V., Mamuta, O. D., Mukha, I. P., Sysoiev, D. O., Huhn, T., Snegir, S. V. and 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. and Snegir, S. (2017) Ultrafast ring-closing reaction dynamics of a photochromic furan-based difurylethene. *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. and Mukha, I. (2017) Effects of Photochromic Furan-Based Diarylethenes on Gold Nanoparticles Aggregation. *Nanoscale Res Lett*, 12(1), 271.

6\*. Snegir, S. V., **Khodko, A. A.**, Sysoiev, D., Lacaze, E., Pluchery, O. and 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 апробаційного характеру (тези доповідей на наукових 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 derivates. *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 terphenilasole 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 Thiosemicarbanzone 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.

## **3MICT**

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ
ВСТУП12
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ДОСЛІДЖЕНЬ ФОТОХРОМНИХ МОЛЕКУЛ:
ХАРАКТЕРИСТИК ТА ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ 19
1.1 Фотохромні молекули та їх трансформація 19
1.2 Вплив структурних модифікацій на оптичні характеристики молекул ДАЕ
1.3 Оптична спектроскопія молекул ДАЕ 30
1.4 Перспективи застосування молекул ДАЕ як елементів оптоелектроніки 35
1.5 Висновки до Розділу 1
2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА РЕАЛІЗАЦІЯ 39
2.1 Дослідження динаміки швидкоплинних процесів
2.1.1 Методика «збудження-зондування» 39
2.1.2 Експериментальна установка для дослідження швидкоплинних
процесів у розчинах фотохромних молекул
2.1.3 Протокол дослідження динаміки циклізації розчинів фотохромних
молекул
2.2 Визначення квантового виходу розчинів фотохромних молекул 49
2.2.1 Методика визначення квантового виходу 49
2.2.2 Експериментальна установка для визначення квантового виходу
фотохімічної реакції52
2.3 Дослідження оптичних характеристик розчинів систем фотохромні
молекули - наночастинки54

	2.4 Характеризація наночастинок золота та систем фотохромні молекули -				
	наночастинки методом трансмісійної електронної мікроскопії 56				
	2.5 Висновки до Розділу 2 57				
3	РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТРУКТУРНИХ МОДИФІКАЦІЙ				
	НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДАЕ З ОПТИМІЗОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ 59				
	3.1 Оптичні характеристики розчинів молекул ДАЕ 59				
	3.2. Динаміка циклізації розчинів фуран-вмісних молекул ДАЕ з ацетилово-				
	вмісними периферійними групами 61				
	3.3 Динаміка циклізації розчинів молекул фуран-вмісних ДАЕ з				
	тіосемікарбазоними периферійними групами 69				
	3.4 Процедура визначення часових констант циклізації молекул ДАЕ 71				
	3.5 Порівняльний аналіз впливу структурних модифікацій ДАЕ на динаміку				
	їх циклізації				
	3.6 Квантовий вихід циклізації молекул ДАЕ 77				
	3.7 Висновки до Розділу 3 83				
4	РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМ ФОТОХРОМНІ				
	МОЛЕКУЛИ - НАНОЧАСТИНКИ				
	4.1 Оптичні характеристики систем фотохромні молекули - наночастинки 85				
	4.2 Вплив полярності розчинника на оптичні характеристики				
	4.3 Вплив периферійних груп молекул ДАЕ на процеси агрегації				
	наночастинок золота				
	4.4 Висновки до Розділу 4 102				
B	ИСНОВКИ ДО ДИСЕРТАЦІЇ 103				
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 105					
Д	ДОДАТОК А				

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДАЕ (англ. DAE)	- діарилетени		
НЧ (англ. NPs)	- наночастинки		
Au НЧ	- наночастинки золота		
ВФ (англ. OF)	- відкрита форма		
3Ф (англ. CF)	- закрита форма		
УФ/вид	- ультрафіолетовий/видимий		
C5F-TSC	<ul> <li>фуран-вмісні діарилетени з тіосемікарбазонними</li> <li>групами</li> </ul>		
C5F-MTSC	<ul> <li>фуран-вмісні діарилетени з метил- тіосемікарбазонними групами</li> </ul>		
C5F-YhPhT	- фуран-вмісні діарилетени з ацетилово-вмісними групами		
TSC	- тіосемікарбазонні групи		
MTSC	- метил-тіосемікарбазонні групи		
YhPhT	- ацетилово-вмісні групи		
TBD	- терфенілтіазол-вмісні діарилетени		
TBD-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> SH	<ul> <li>терфенілтіазол-вмісні діарилетени з алкіл-тіольним замісником</li> </ul>		
O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> SH	- алкіл-тіольний замісник		
ЛППР	- локалізований поверхневий плазмонний резонанс		
BBO	- нелінійний оптичний кристал β-бората барія		

#### ВСТУП

Обгрунтування вибору теми дослідження. 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 y 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 перемикати 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 перемикання. 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 тіофенвмісних 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) «Дослідження процесу фотоіндукованої p.p.) генерації реакційноздатних нітроксильних 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 оптимізованою методом (ДAE) 3 структурою оптичної спектрофотометрії; фотоіндукованих швидкоплинних процесів методом фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання; оптичних характеристик систем фотохромні молекули - наночастинки 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 - наночастинки при взаємодії молекул ДАЕ з наночастинками Au y розчинах; визначити оптимальну концентрацію молекул ДАЕ у розчині, необхідну для збереження стабільності систем фуран-вмісні молекули ДАЕ - наночастинки 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<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH)), а також розчини систем фуран-вмісних діарилетенів - наночастинки золота.

Предмет дослідження – оптичні властивості розчинів фуран-вмісних діарилетенів з оптимізованою структурою та розчинів систем фуран-вмісні діарилетени - 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-вмісні похідні з ацетилововмісними функціональними групами (C5F-YhPhT) проявляють найкоротший оптичний відгук порівняно з фуран-вмісними похідними з тіосемікарбазонними групами та терфенілтіазол-вмісними похідними молекул діарилетенів;

4. Визначено фактори, що впливають на зменшення часу циклізації молекул діарилетенів, а саме: наявність потрійних (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 тіосемікарбазонних 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 IΦ HAH України модернізовано для дослідження фотоіндукованих швидкоплинних процесів у розчинах фотохромних молекул. Розроблено установки прототип компактної портативної оптичної базі на 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 ІФ 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 ІФ 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 ISSSMC), 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.

### 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ДОСЛІДЖЕНЬ ФОТОХРОМНИХ МОЛЕКУЛ: ХАРАКТЕРИСТИК ТА ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

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

### 1.1 Фотохромні молекули та їх трансформація

Під явищем фотохромізму розуміють оборотну трансформацію молекул між двома формами (А↔В), під дією зовнішнього оптичного впливу хоча б в одному напрямку [1], що супроводжується помітною зміною забарвлення розчину з фотохромними молекулами.

До найбільш поширених фотохромних молекул належать такі типи молекул:

- азобензени [2, 3];
- стільбени [4];
- ротаксани [5];
- спіропірани [6, 7];
- фурилфульгіди [8];
- діарилетени [9].

Структурні формули фотохромних молекул наведено на рис. 1.1 [10].



Рисунок 1.1 – Структурні формули фотохромних молекул: (a) азобензени, (б) спіропірани, (в) фурилфульгіди, (г) діарилетени [10]

Оптичні характеристики А та В форм фотохромних молекул суттєво відрізняються [11]. Спектри поглинання А та В форм молекул представлені на рис. 1.2, а). Енергетичну діаграму фотохромних молекул при трансформації між формами А та В наведено на рис. 1.2, б).



Рисунок 1.2 – (а) Спектри поглинання А та В форм фотохромних молекул; (б) енергетична діаграма трансформації А↔В фотохромних молекул [11]

Згідно з рис.1.2, б), якщо бар'єр  $\Delta E$  низький, тоді В форма є нестабільною та може спонтанно повернутися до форми А. У випадку високого потенціального бар'єру  $\Delta E$ , обидві форми фотохромних молекул є стабільними та перетворення між формою В та А відбувається лише внаслідок зовнішнього оптичного впливу, що супроводжується перебудовою хімічного зв'язку та структурними змінами. Наприклад, В форма молекул азобензенів та спіропіранів є термічно нестабільною, на відміну від молекул фурилфульгідів та діарилетенів, обидві А та В форми яких є стабільними.

Серед фотохромних молекул особливу увагу привертають молекули похідні діарилетенів (ДАЕ) [12-14]. Вперше, фотохромні властивості молекул діарилетенів досліджено в роботі [9]. Циклізація відкритої форми (ВФ) молекул ДАЕ під впливом ультрафіолетового (УФ) випромінювання означає процес замикання молекули, внаслідок якого утворюється зв'язок у фотохромному ядрі молекули. Циклореверсія закритої форми (ЗФ) молекул ДАЕ під впливом випромінювання видимого діапазону довжин хвиль означає процес розмикання молекули, внаслідок якого розривається зв'язок у фотохромному ядрі молекули. Зазвичай, розчини ВФ молекул ДАЕ є безбарвним, а розчинам ЗФ молекул ДАЕ притаманне забарвлення, колір якого визначається структурними модифікаціями молекули.

На рис. 1.3 наведено фотоіндуковану трансформацію структури молекули між ВФ та ЗФ формами та позиції можливих структурних модифікацій фотохромного ядра, етенового містка та периферійних замісників молекули ДАЕ.



Рисунок 1.3 – Структурні формули відкритої (ВФ) та закритої (ЗФ) форм фотохромних молекул ДАЕ: Х – структурні модифікації фотохромного ядра;

Y – модифікації етенового містка; R – периферійні замісники

У відповідності з результатами роботи [10] ДАЕ проявляють п'ять ключових властивостей:

- виняткову термічну стабільність;
- високий рівень стійкості до деградації (до 10 000 циклів перемикання);
- сильний оптичний відгук;
- здатність до неруйнівного зчитування;
- мінімальні структурні зміни під час перемикання.

Однією з найбільш поширених структурних модифікацій молекул ДАЕ є або тіазол-вмісне фотохромне (-X-) тіофенядро 3 функціональним периферійними групами (-R-) [15-17]. На рис. 1.4 наведено структурні формули модифікацій фотохромного ядра можливих молекул ДАЕ основі на

гетероциклічних органічних сполук: 1 – тіофен [18-21], 2 – тіазол [22], 3 – тіофен-1,1-діоксид [23], 4 – пірол [24], 5 – фуран [25].



Рисунок 1.4 – Структурні модифікацій фотохромного ядра молекул ДАЕ: 1 – тіофен; 2 – тіазол; 3 – тіофен-1,1-діоксид; 4 – пірол; 5 – фуран

З огляду на викладене вище, натепер, молекули ДАЕ можна віднести до найбільш перспективних типів фотохромних молекул. Наступною важливою задачею, що постає на шляху застосування таких молекул є необхідність оптимізації їх оптичного відгуку, шляхом дослідження впливу структурних модифікацій, а саме функціональних похідних фотохромного ядра та периферійних замісників.

### 1.2 Вплив структурних модифікацій на оптичні характеристики молекул ДАЕ

Важливою властивістю молекул ДАЕ є стійкість до деградації, яка відслідковується із спектрів поглинання, отриманих в результаті послідовного перемикання розчинів молекул ДАЕ між ВФ та 3Ф [26]. Велична поглинання 3Ф молекул ДАЕ поступово зменшується, що супроводжується утворенням нової деградованої побічної форми (ПФ) молекул, нездатної до перемикання. Формування ПФ відбувається в результаті впливу УФ випромінювання на 3Ф молекули ДАЕ, ймовірно, шляхом розщеплення С-S зв'язку у фотохромному ядрі [27]. В залежності від структурної модифікації стійкість молекул ДАЕ може складати від 1000 до 10000 та більше циклів перемикання [28]. На рис. 1.5, а) показано фотоіндуковану трансформацію молекули ДАЕ між ВФ та 3Ф, з подальшим утворенням ПФ молекули. Також, наведено профіль поглинання молекул ДАЕ стійких (рис.1.5, б) та нестійких (рис. 1.5, в) до деградації в залежності від кількості циклів перемикання.



Рисунок 1.5 – (а) Структурні формули ВФ, ЗФ та ПФ молекул ДАЕ. Профіль поглинання молекул ДАЕ (б) стійких та (в) нестійких до деградації в залежності від кількості циклів перемикання в розчині [26]

У роботі [26] досліджено рівень стійкості молекул ДАЕ: перфлуороциклопентенів (F<sub>6</sub>) (рис. 1.5, а) та пергідроциклопентенів (H<sub>6</sub>) (рис. 1.5, а) в залежності від модифікації етенового містка (Y) (рис. 1.3) методами оптичної спектофотометрії та рентгеноструктурного аналізу. Показано, що молекули перфлуороциклопентенів проявляють вищий рівень стійкості до

деградації в порівнянні з похідними пергідроциклопентенів. Науковцями органічної хімії функціональних кафедри та матеріалів Берлінського університету імені Гумбольдта (англ. Humboldt University of Berlin, Берлін, Німеччина) проведено оцінку квантового виходу процесу деградації та утворення ΠФ молекул ДАЕ В розчині ацетонітрилу методикою актинометрії. Отримано, що тіофен - вмісні та тіазол - вмісні молекули ДАЕ проявляють порівнянний рівень стійкості до деградації, тоді як вплив периферійних груп є значно суттєвішим. Показано, що модифікація молекул ДАЕ, саме електронно-акцепторними периферійними групами, дозволяє в 10-15 разів зменшити величину утворення ПФ, на відміну від електронно-донорних або електронно-нейтральних груп. Автори зазначають, що периферійні групи з електронно-акцепторними властивостями більш вираженими ймовірно, впливають на стабільність проміжних продуктів та перехідних станів, що ведуть до перемикання 3Ф у ВФ, на противагу утворенню ПФ. Однак, для вивчення потрібні процесу подальші дослідження динаміки ланого методами фемтосекундної лазерної спектроскопії.

У роботах [29-31] досліджено термічну стабільність ЗФ молекул ДАЕ в залежності від структурних модифікацій. Відповідно до роботи [30], для молекул ДАЕ на основі гексафлуороциклопентену період напіврозпаду  $t_{1/2}$  складає  $4,7 \times 10^5$  років при температурі 30°С, тоді як для молекул ДАЕ на основі фенілтіазолу  $t_{1/2}$  становить 3,3 років при температурі 20°С [31]. Структурні формули тіазол-вмісних молекул ДАЕ з модифікацією етенового містка на основі гексафлуороциклопентену наведено на рис.1.6, а), тоді як фенілтіазолу – рис.1.6, б).



Рисунок 1.6 – Структурні модифікації етенового містка:

(а) гексафлуороциклопентен; (б) фенілтіазол та їх вплив на термічну стабільність ДАЕ в розчині. Модифікації позначено пунктирною лінією [11]

Різниця між основними енергетичними станами  $3\Phi$  та  $B\Phi$  є більшою для молекул ДАЕ на основі фенілтіазолу порівняно з похідними гексафлуороциклопентену. Отже, енергетичний бар'єр  $\Delta E$  для зворотного термічного перемикання  $3\Phi \rightarrow B\Phi$  є нижчим (рис.1.2, б), що призводить до значно нижчої термічної стабільності молекул ДАЕ похідних фенілтіазолу.

При температурах вище 100°С період напіврозпаду  $t_{1/2}$  3Ф складає від годин до десятків днів [32]. Наукова група кафедри прикладної фізики університету Гронінгена (англ. University of Groningen, Нідерланди) дослідила перемикання тіофен-вмісних ДАЕ в розчині ізопентану в діапазоні температур від -160°С до 17°С. Отримано, що процес циклізації молекул слабо залежить від температури в даному діапазоні, на відміну від процесу циклореверсії, який повністю пригнічується при температурі нижче -140°С [33].

У роботах [34-37] представлено огляд численних структурних модифікацій та їх вплив на фотохромні та флуоресцентні характеристики молекул ДАЕ. Зокрема, у роботі [38] наведено дослідження фотохромних, флуоресцентних та електрохімічних характеристик тіофен-вмісних молекул, модифікованих електронно-донорними та електронно-акцепторними периферійними групами. На рис.1.7 зображено структурні формули молекул ДАЕ та модифікації функціональних периферійних груп (R).



Рисунок 1.7 – (а) Структурні формули та (б) модифікації периферійних груп тіофен-вмісних молекул ДАЕ [38]

Показано, що смуга поглинання ЗФ молекул ДАЕ, модифікованих електронно-акцепторними периферійними групами 4 та 5 (рис. 1.7, б), зміщується в довгохвильову область довжин хвиль. Також, у випадку таких модифікацій 5, як (рис. 1.7, б) збільшується квантовий вихід ( $\Phi_{o\to c} = 0,38$ ) процесу циклізації в розчині гексану в порівнянні з електронно-донорними периферійними групами 3 (рис. 1.7, б) –  $\Phi_{o\to c} = 0,19$ , що узгоджується з результатами наукової групи Центру дослідження передових матеріалів (англ. Research Center for Smart Molecules) університету Ріккіо (англ. Rikkyo University, Токіо, Японія) та університету Кюсю (англ. Kyushu University, Фукуока, Японія) [39].

Серед численних модифікацій фотохромного ядра (рис.1.4), молекули нового типу фуран-вмісних (-О-) ДАЕ привертають особливу увагу. Заміна тіофену (-S-) в 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 [40, 41].

Деталі синтезу та фотохромні характеристики фуран-вмісних молекул ДАЕ представлено в роботі [42, 43]. На рис. 1.8 наведено структурні формули фуран-вмісних молекул ДАЕ з різними функціональними периферійними замісниками, синтезовані науковою групою лабораторії університету Констанцу (англ. University of Konstanz, Німеччина).



Рисунок 1.8 – Структурні формули фуран-вмісних молекул ДАЕ [42]

Квантово-механічні розрахунки та рентгеноструктурний аналіз структури фуран-вмісних молекул ДАЕ представлено в роботах [43, 44]. Просторову структуру фуран-вмісних молекул ДАЕ з тіосемікарбазонними (C5F-TSC) та ацетилово-вмісними групами (C5F-YnPhT) наведено на рис. 1.9. Довжину молекул ДАЕ позначено стрілками, як відстань між атомами периферійних груп.



Рисунок 1.9 – Просторової структури фуран-похідних ДАЕ [41]

Таким чином, для нового типу молекул фуран-вмісних ДАЕ із оптимізованою структурою проведено: теоретичні розрахунки [42-44], рентгеноструктурний аналіз [43], дослідження провідності молекул при контакті з золотими електродами та вольта-амперні характеристики [40, 41, 45]. Однак, на відміну від тіофен-вмісних похідних, оптичні характеристики, яких широко досліджувалися впродовж 2000-2015 років, оптичні характеристики та динаміка циклізації нового типу фуран-вмісних молекул ДАЕ з даними структурними модифікаціями (рис. 1.9) є досі не вивченою. Серед методів, які дозволять проаналізувати та оцінити вплив структурних модифікацій фотохромного ядра та периферійних груп на динаміку процесу циклізації нового типу молекул ДАЕ є часороздільні методи оптичної спектроскопії.

### 1.3 Оптична спектроскопія молекул ДАЕ

Поява джерел лазерних імпульсів з тривалістю від 10 фс ÷ 100 фс стимулювала проведення досліджень швидкоплинних хімічних та фотохімічних процесів [46-49].

Коротка тривалість лазерних імпульсів дозволяє досліджувати часову еволюцію швидкоплинних хімічних процесів із роздільною здатністю ~10<sup>-14</sup> с, що дає можливість відслідковувати зміну між'ядерних відстаней ~0,1 Å.

Спектральна ширина фемтосекундного імпульсу (з тривалістю 10<sup>-14</sup> с) складає 1100 см<sup>-1</sup>, це означає, що такий імпульс може одночасно збуджувати декілька коливальних станів. Окрім того, значна спектральна ширина та висока просторова когерентність дозволяють збуджувати в молекулі одразу декілька стаціонарних енергетичних станів, фази яких зкорельовані.

Висока пікова потужність фемто-імпульсів дозволяє генерувати імпульси в широкому спектральному діапазоні, а саме, випромінювання широкосмугового просторово когерентного «білого» світла – суперконтинууму [50, 51].

Таким чином, використання лазерних систем надкоротких лазерних імпульсів є ключовим інструментом для вирішення задач фемтохімії [52, 53]:

- дослідження багатоетапних внутрішньомолекулярних процесів під час хімічних та фотохімічних реакцій [54, 55];
- вивчення кінетики швидкоплиних процесів та контролю протікання хімічних реакцій [56-58].

Згідно до викладеного вище, роздільна здатність спектроскопії надкоротких лазерних імпульсів визначається їх тривалістю. Вибір джерела лазерних імпульсів залежить від типу досліджуваного фотохімічного процесу. У табл. 1.1 наведено часові діапазони хімічних та фотохімічних процесів та відповідні методи спектроскопії лазерних імпульсів для їх вивчення [49, 59].

Таблиця 1.1 – Типи хімічних та фотохімічних процесів та методи їх дослідження в заданому часовому діапазоні

Тип процесу	Часовий	Метод дослідження
	діапазон	
Реакції радикалів	$10^{-3} c \div 10^{-7} c$	Мілі- та мікросекундна
		спектроскопія
Непружні процеси передачі енергії,	$10^{-8} c \div 10^{-10} c$	Наносекундна
процеси фотодисоціації, розподіл		спектроскопія
енергії в продуктах елементарних		
реакцій, реакції збуджених		
частинок		
Процеси фотодисоціації,	$10^{-11} c \div 10^{-13} c$	Пікосекундна
внутрішньомолекулярні процеси		спектроскопія
Динаміка внутрішньомолекулярних	$10^{-13} c \div 10^{-15} c$	Фемтосекундна
процесів та перехідного стану		спектроскопія
Процеси в ядрах, рух електронів	$10^{-15} c \div 10^{-18} c$	Аттосекундна
навколо атомних ядер		спектроскопія

Наприклад, для дослідження процесів, які відбуваються в діапазоні від десятків наносекунд до десятків мілісекунд загальноприйнятим методом є імпульсний фотоліз (англ. flash photolysis) [59, 60]. Роботи М. Айгена, Р. Норріша та Д. Портера з дослідження швидких хімічних реакцій було відзначено Нобелівською премією з хімії у 1967 році [60]. Натепер замість імпульсних газорозрядних ламп використовуються наносекундні неодимові (Nd:YAG, Nd:YLF) або аргонові лазери [61].

Для дослідження процесів, які відбуваються в діапазоні від десятків фемтосекунд до десятків пікосекунд, застосовують методи фемтосекундної лазерної спектроскопії. Вперше експеримент з фемтосекундною роздільною здатністю проведено в 1987 році в Каліфорнійському технологічному інституті (англ. California Institute of Technology, Caltech) науковою групою професора А. Зівейла (А. Zeweil) [52, 62]. Ці дослідження з розвитку фемтохімії та методів фемтосекундної лазерної спектроскопії відзначено Нобелівською премією з хімії у 1999 році.

Методи фемтосекундної лазерної спектроскопії дозволяють детально вивчати динаміку швидкоплинних процесів при циклізації молекул ДАЕ [63-73], а саме:

- перерозподіл електронної густини з функціональних периферійних замісників до фотохромного ядра молекули;
- утворення зв'язку у фотохромному ядрі між реакційними атомами карбону;
- подальшу довготривалу релаксацію ВФ молекули у розгорнутій конформації.

Науковою групою лабораторії надшвидкої лазерної спектроскопії університету Гронінгена (англ. University of Groningen, Нідерланди) методом фемтосекундної лазерної спектроскопії показано, що електронні процеси до замикання відбуваються в перші кілька сотень фемтосекунд, а процес циклізації молекул ДАЕ в розчині триває в субпікосекудному діапазоні [63].

У роботі [74] досліджено динаміку циклізації розчинів тіофен-вмісних ЛАЕ 3 модифікацією етенового містка: перфлуоромолекул та пергідроциклопентних похідних. Отримано, що константа процесу циклізації пергідроциклопентних похідних складає 4,2 пс, тоді як перфлуороциклопентних – 0,9 пс. Відповідно до квантово-хімічних розрахунків, під час процесу циклізації відстань між реакційними атомами карбону у фотохромному ядрі зменшується від 3,5 Å ÷ 4,0 Å для ВФ молекули до 1,5 Å для ЗФ молекули. Для перфлуороциклопентних похідних, поверхні потенціальної енергії збудженого стану ВФ та основного стану ЗФ є ближчими в точці міжсистемного перетину, де відстань між реакційними атомами карбону у фотохромному ядрі молекули ДАЕ складає 2,2 Å. Тому, модифікація етенового містка атомами фтору ( $F_6$ ) замість атомів водню (H<sub>6</sub>) пришвидшує процес циклізації в 4,7 разів.

У роботі [75] досліджено вплив полярності розчинника на динаміку замикання бензотіофен-вмісних молекул ДАЕ та виявлено, що у більш полярному розчиннику, такому як – ацетонітрил (MeCN) процес відбувається довше (рис. 1.10), ніж у менш полярному або неполярному, наприклад – гексані. В MeCN константа циклізації бензотіофен-вмісних молекул ДАЕ становить – 1,5 пс; тетрагідрофурані (THF) – 1 пс, піридині – 0,88 пс, гексані – 0,45 пс.



Рисунок 1.10 – Часовий профіль циклізації бензотіофен-вмісних молекул ДАЕ в розчині MeCN [75]. На вставці наведено структурні формули ЗФ та ВФ бензотіофен-вмісної молекули ДАЕ

У роботі [76] детально охарактеризовано проміжні етапи процесів циклореверсії та циклізації молекул ДАЕ та отримано, що константа циклізації діметил-тіофен-вмісних молекул ДАЕ становить ~0,1 пс. На рис. 1.11 представлено діаграму процесу протікання швидкоплинних проміжних процесів: циклізації планарної (АР) та релаксації збудженої розгорнутої (Р) конформації ВФ молекули. Планарна (англ. antiparallel, АР) конформація ВФ молекули при УФ-збудженні замикається шляхом конічного перетину (КП, англ. conical intersection) з утворенням ЗФ з константою процесу ~0,1 пс, тоді як розгорнута (англ. parallel, Р) конформація ВФ молекули, не замикається внаслідок порушення правила збереження орбітальної симетрії [28, 77] що супроводжується довготривалою релаксацією.



Рисунок 1.11 – Діаграма швидкоплинних процесів при циклізації ВФ молекул ДАЕ, де ПС – перехідний стан, КП – конічний перетин, АР – планарна та Р – розгорнута конформації ВФ молекули ДАЕ

Науковими групами лабораторії інфрачервоної та раманівської спектрохімії (англ. Infrared and Raman Spectrochemistry Laboratory) та центру дослідження лазерів та їх прикладних застосувань (англ. Centre for studies and Research on Lasers and Applications) у Національному центрі наукових досліджень (CNRS, Франція) було досліджено динаміку циклізації розчинів похідних метациклофан-1-ену в залежності від довжини хвилі «збудження»:

 $\lambda = 266$  нм та  $\lambda = 390$  нм [78, 79]. Отримано, що часова константа процесу циклізації при збудженні на  $\lambda = 266$  нм становить 1,5 пс, при цьому збудження ВФ молекули відбувається на вищий енергетичний рівень S<sub>n</sub>, а константа циклізації при збудженні на  $\lambda = 390$  нм становить 0,12 пс, при цьому збудження відбувається на перший енергетичний рівень S<sub>1</sub>. Як зазначено у цій роботі, відмінність часових констант обумовлена наявністю двох різних шляхів протікання процесу циклізації при збуджені на різних довжинах хвиль.

Таким чином, з вище представлених результатів наукових праць, випливає, що циклізацію молекул ДАЕ можна розглядати як процес в ультракороткому часовому діапазоні: від сотень фемто- до кількох пікосекунд, що потребує дослідження методами фемтосекундної лазерної спектроскопії.

1.4 Перспективи застосування молекул ДАЕ як елементів оптоелектроніки

Фотохромні молекули ДАЕ є перспективними елементами для органічної оптоелектроніки: гібридних наноматеріалів [80-82], молекулярних сенсорів [83-85], ультракомпактних записуючих кристалів для зберігання інформації [28, 86-90], молекулярних транзисторів [91-94], які здатні замикати та розмикати електричну схему під дією опромінювання.

Науковцями центру нанохімії спільно з кафедрою матеріалознавства та інженерії Пекінський університету (англ. Peking University, Пекін, Китай) розроблено дизайн гнучного фотоактивного органічного транзистора для на основі молекул ДАЕ для зберігання інформації [20, 95]. На рис. 1.12 наведено зовнішній вигляд розробленого транзистора та ілюстрації записаних об'єктів.



Рисунок 1.12 – (а) Зовнішній вигляд схеми масиву сенсорів на основі молекул ДАЕ; (б) фотографія гнучкого транзистора (30 × 30 сенсорів, 900 комірок пам'яті, 5×5 см<sup>2</sup>); (в, г) ілюстрації записаних об'єктів [95]

Детальний опис процедури виготовлення транзистора представлено в додаткових матеріалах роботи [95]. Запис інформації відбувався за допомогою впливу УФ-випромінювання:  $\lambda = 365$  nm, P = 100 мкВт/см<sup>2</sup>, t = 200 с.

Фотохромні молекули, серед них і молекули ДАЕ, на протязі багатьох років залишаються об'єктами досліджень багатьох провідних наукових центрів, зокрема, групи професора Б. Ферінги (В. Feringa) з університету Гронінгена (англ. University of Groningen, Нідерланди) з перспективою їх застосування як елементів молекулярних наномашин [96-98]. Ці дослідження на межі фотохімії та молекулярної інженерії у 2016 році відзначено Нобелівською премією з хімії.

Науковою групою департаменту оптики та фотоніки університету Центральної Флоріди (англ. University of Central Florida, США) спільно з науковцями відділу фотоактивності Інституту фізики НАН України досліджено оптичні характеристики тіофен-вмісних молекул ДАЕ-флуоренів як елементів для зберігання інформації та представлено прототип фотохромного матеріалу для двох-фотонного оптичного запису на основі нового типу молекул ДАЕ [99].
Науковцями відділу фізичної електроніки Інституту фізики НАН України, у роботі [100, 101] досліджено самовпорядкування терфенілтіазол-похідних ДАЕ на поверхні Au(111) методом сканувальної тунельної мікроскопії. Результати дослідження свідчать, що за рахунок зареєстрованих відмінностей між СТМ-контрастом моношару самовпорядкованих молекул ДАЕ у ВФ та 3Ф стає можливим контрольоване перемикання окремих молекул ДАЕ у моношарі під впливом зовнішнього електричного поля та оптичного випромінювання.

З точки зору створення гібридних наноматеріалів та фоточутливих нанокомпозитів [92, 102], необхідні послідовні дослідження оптичних характеристик систем фотохромні молекули - наночастинки [82, 103-108]. Як показано в роботі [41], фуран-вмісні модифікації молекул ДАЕ дозволяють уникнути можливої специфічної взаємодії атомів сульфуру у фотохромному ядрі молекули із золотими (Au) електродами. На рис. 1.13 наведено зовнішній вигляд прототипу гнучкого нанотранзистора на основі фуран-вмісних молекул ДАЕ C5F-YnPhT та Au електродів розробленого науковою групою лабораторії університету Констанцу (англ. University of Konstanz, Німеччина).



Рисунок 1.13 – Зовнішній вигляд і СЕМ- та ТЕМ-зображення поверхні прототипу гнучкого нанотранзистора на базі фуран-вмісних молекул ДАЕ С5F-YnPhT та Au електродів [92]

### 1.5 Висновки до Розділу 1

З викладеного вище, зрозуміло, що натепер важливою задачею, яка стоїть на шляху практичного застосування нового типу молекул ДАЕ з оптимізованою структурою, зокрема, фуран-вмісних молекул ДАЕ є дослідження впливу структурних модифікацій на оптичні характеристики та динаміку процесу циклізації молекул. Крім того, з метою створення гібридних наноматеріалів, що базуються на системах фотохромні молекули - наночастинки актуальним є проведення досліджень впливу периферійних анкерних замісників молекул на процеси агрегації металічних наночастинок.

Вирішенню окреслених задач методами оптичної спектрофотометрії (англ. US-Vis spectroscopy) та фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання присвячені наступні розділи даної дисертаційної роботи.

## 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА РЕАЛІЗАЦІЯ

У розділі викладено основні принципи апробованих даному експериментальних методів та шляхи їх практичної реалізації для вирішення поставлених задач. Методом фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання досліджено вплив структурних модифікацій фотохромного ядра і периферійних замісників на оптичні характеристики та динаміку циклізації нового типу фуран-вмісних похідних молекул ДАЕ. Також, методом оптичної спектрофотометрії досліджено оптичні характеристики систем фотохромні молекули - наночастинки у водно-етанольних розчинах. Методом трансмісійної електронної мікроскопії визначено розмір та морфологію наночастинок Ац та охарактеризовано формування їх агрегатів при взаємодії з молекулами похідними ДАЕ.

Вихідними матеріалами для приготування розчинів фотохромних молекул були порошки нового типу фуран-вмісних молекул ДАЕ. Молекули ДАЕ синтезовано у лабораторії університету Констанцу (University of Konstanz, Німеччина) та передано у відділі когерентної та квантової оптики Інституту фізики НАН України в рамках спільних досліджень. Основні етапи та деталі процесу синтезу молекул описано в роботі [42].

#### 2.1 Дослідження динаміки швидкоплинних процесів

#### 2.1.1 Методика «збудження-зондування»

Вперше методику «збудження-зондування» за використання фемтосекундного лазерного випромінювання було реалізовано в 1987 році на базі Каліфорнійського технологічного інституту групою професора А. Зівейла (А. Zeweil) [62]. В основу даної методики покладено метод фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання. Ці дослідження з розвитку фемтохімії та методів фемтосекундної лазерної спектроскопії було 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 [109].

Для проведення вимірів у використовуються два ультракороткі імпульси: імпульс «збудження», який ініціює швидкоплинні процеси та імпульс «зондування», який фіксує зміни, що відбулися в досліджуваному середовищі під дією імпульсу «збудження» протягом заданого часового інтервалу. На рис. 2.1. наведено принцип методики «збудження - зондування».



Рисунок 2.1 – Принцип методики «збудження-зондування»

Кожен спектр, отриманий при послідовній зміні часової затримки між імпульсами «збудження» та «зондування», містить інформацію про перебіг динаміки перехідних швидкоплинних фотоіндукованих хімічних процесів у відповідні моменти часу.

Блок-схему з експериментальної реалізації методики «збудженнязондування» [52] наведено на рис 2.2.



Рисунок 2.2 – Блок-схема експериментальної установки з реалізації методики «збудження-зондування»: 1 – фемтосекундний лазер, 2 – випромінювання «збудження», 3 – випромінювання «зондування», 4 – лінія затримки, 5 – зразок, 6 – детектор

Зокрема, на базі ЦККП «Лазерний фемтосекундний комплекс» при Інституті фізики НАН України також створено експериментальну установку для реалізації методики «збудження-зондування» з метою дослідження швидкоплиних процесів в наноматеріалах [110], зокрема енергообміну між електронною і фононною підсистемами в острівцевих плівках міді, виявлення «швидких» каналів релаксації електронних збуджень в напівпровідникових наночастинках, релаксації електронних збуджень у фуллеренах.

# 2.1.2 Експериментальна установка для дослідження швидкоплинних процесів у розчинах фотохромних молекул

Для дослідження динаміки циклізації розчинів фотохромних молекул ДАЕ створену в ЦККП «Лазерний фемтосекундний комплекс» при Інституті фізики НАН України експериментальну установку з реалізації методики «збудженнязондування» було модернізовано системою прокачки крізь кварцову кювету у режимі, коли кожен імпульс «збудження» опромінює оновлений об'єм молекул (рис. 2.3) [111].



Рисунок 2.3 – Блок-схема модернізованої експериментальної установки для дослідження процесу циклізації розчинів фотохромних молекул ДАЕ:
1 – фемтосекундний Ті:Sapphire лазер Mira Optima 900 F, 2 – регенеративний підсилювач, 3 – світлоподільна пластинка, 4 - лінія затримки Physik Instrumente, M-531.DD; 5, 6 – механічні затвори, 7 – кристал Sapphire, 8 – світлоподільна пластинка, 9 – опорний канал «зондування», 10 – лінія генерації випромінювання третьої гармоніки (EKSMA Optics), 11 – система прокачки розчину молекул ДАЕ крізь кварцову кювету, 12 – спектрометр Imaging Spectrograph SP-2500i

На рис. 2.4 наведено зовнішній вигляд експериментальної установки для дослідження процесу циклізації розчинів фотохромних молекул ДАЕ.



Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд експериментальної установки методики «збудження-зондування» створеної в ЦККП «Лазерний фемтосекундний комплекс» при Інституті фізики НАН України

Зміну оптичної густини розчинів досліджуваних зразків визначають за формулою [112]:

$$OD = \log(\frac{I_{33}^{O\Pi} - I_{36yg}^{O\Pi}}{I_{33}^{OCH} - I_{36yg}^{OCH}}) (\frac{I_{30Hg}^{O\Pi} - I_{\phi oH}^{O\Pi}}{I_{30Hg}^{OCH} - I_{\phi oH}^{OCH}})$$
(2.1)

де I<sub>33</sub><sup>осн</sup> – інтенсивність основного каналу випромінювання «зондування» при одночасному опроміненні випромінюванням «збудження» та «зондування»;

I<sub>33</sub><sup>оп</sup> – інтенсивність опорного каналу «зондування» при аналогічних умовах;

I<sup>осн</sup><sub>збуд</sub> – інтенсивність випромінювання «збудження» без опромінення випромінюванням «зондування»;

I<sup>оп</sup><sub>збуд</sub> – інтенсивність опорного каналу «зондування» при аналогічних умовах; I<sup>осн</sup><sub>зонд</sub>– інтенсивність основного каналу випромінювання «зондування»;  $I_{30hd}^{on}$  – інтенсивність опорного каналу випромінювання «зондування»;  $I_{\phi o h}^{och}$  – інтенсивність фонового випромінювання основного каналу;  $I_{\phi o h}^{on}$  – інтенсивність фонового випромінювання опорного каналу.

Як джерело «збудження» використовували випромінювання третьої гармоніки (λ = 266 нм) титан-сапфірового лазера (Ti:Sapphire) лазера, що відповідає діапазону поглинання ВФ молекул ДАЕ та ініціює процес циклізації. Блок-схему лінії генерації випромінювання третьої гармоніки наведено на рис. 2.5.



Рисунок 2.5 – Схема лінії генерації випромінювання третьої гармоніки: 1 – кристал ВВО для генерації другої гармоніки, 2 – пластинка для компенсації затримки групової швидкості, 3 – фазова пластинка нульового порядку, 4 – кристал ВВО для генерації третьої гармоніки

Як джерело «зондування» для дослідження динаміки швидкоплинних процесів у розчинах молекул ДАЕ використовували випромінювання суперконтинууму в діапазоні  $\lambda = 530$  нм ÷ 610 нм, представлене на рис. 2.6, згенероване фемтосекундними лазерними імпульсами в кристалі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Рисунок 2.6 – Спектр суперконтинууму в діапазоні  $\lambda = 530$  нм ÷ 610 нм

Часове розділення імпульсів збудження і зондування реалізовувалося за рахунок використання моторизованої лінії затримки 4 (рис. 2.3) з мінімальним апаратним кроком 0,67 фс. Для визначення величини середньої потужності (до 10 Вт) використовували вимірювач потужності лазерного випромінення Field Master GS-LM-10 (Coherent, USA). Спектри пропускання реєстрували спектрометром 12 (рис. 2.3), технічні характеристики, якого дозволяли одночасно реєструвати два інформаційні канали: опорне випромінювання «зондування» та основне випромінювання «зондування». Процес вимірювань було автоматизовано за використання програмно-апаратного забезпечення, розробленого співробітниками комплексу. Це дозволило скоротити час одного циклу вимірювань, збільшити точність та значно спростити обробку отриманих результатів.

Вплив випромінювання «збудження» (λ = 266 нм) зумовлював збільшення у розчині кількості 3Ф молекул ДАЕ, що призводило, в свою чергу, до зменшення інтенсивності ефективного сигналу. З метою вирішення даної проблеми було розроблено систему прокачки крізь кварцову кювету з внутрішньою товщиною d = 2 мм. Це дало змогу проводити вимірювання у режимі, коли кожен імпульс «збудження» опромінював оновлений об'єм молекул. Робочі характеристики перистальтичного насосу: розхід Q = 2 мл/с, частота оновлення розчину v = 1 кГц. Схематичне зображення перебігу процесу циклізації молекул ДАЕ при прокачці розчину крізь кварцову кювету наведено рис. 2.7.



Рисунок 2.7 – Схема руху розчину молекул ДАЕ у системі прокачки для дослідження процесу циклізації: 1 – галогеновою лампою Schott KL 1500 LC; 2 – буферна ємність; 3 – перистальтичний насос Peristaltic Dosing pump AB12; 4 – блок живлення перистальтичного насосу; 5 – проточна кварцова кювета з трубками

Як видно з рис. 2.7, після проходження крізь проточну кювету розчин молекул ДАЕ надходив до буферної ємністі, у якій опромінювання галогеновою лампою Schott KL 1500 LCD ( $\lambda = 400$  нм ÷ 2500 нм, P = 150 BT), що в свою чергу, викликало зворотній процес циклореверсії – перемикання 3Ф у ВФ молекул. Дослідження проводилися при кімнатній температурі —  $22 \pm 0.2^{\circ}$ С.

Результати дослідження динаміки процесу циклізації розчинів фотохромних молекул ДАЕ методами фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання наведено у Розділі 3. Впровадження вище зазначеної модернізації експериментальної установки створеної на базі ЦККП «Лазерний фемтосекундний комплекс» при Інституту фізики НАН України відкрило можливості для проведення нового типу досліджень - динаміки швидкоплинних процесів розчинів фотохромних молекул методами фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання, згідно розробленого протоколу наведеного нижче.

## 2.1.3 Протокол дослідження динаміки циклізації розчинів фотохромних молекул

У результаті проведених досліджень динаміки циклізації розчинів фотохромних молекул було відпрацьовано наступний протокол:

Перший етап. Підготовка розчинів молекул ДАЕ різної концентрації з розчинниками різної полярності:

1.1 Визначення маси досліджуванного зразка для отримання розчину необхідної концентрації та об'єму для молекул з молекулярною масою розраховують за формулою:

$$\mathbf{m} = \mathbf{C} \times \mathbf{M} \times \mathbf{V} \tag{2.2}$$

де т – маса зразка;

V – об'єм розчину;

М – молекулярна маса молекули.

Для прикладу молекулярна маса молекули M(CF5-YhPhT) складає 576,74 г/моль.

1.2 Переведення розчинів молекул визначеної концентрації в 3Ф або ВФ (повністю), УФ випромінюванням або випромінюванням видимого діапазону довжин хвиль, відповідно, що можна перевірити за спектрами поглинання.

1.3 Аналіз спектрів поглинання з метою оцінки:

- діапазону довжин хвиль випромінювання за якого відбувається/замикання розмикання фотохромних молекул;

- впливу полярності розчинника.

1.4 Дослідження процесу замикання фотохромних молекул при збудженні неперервними джерелами випромінювання: галогеновою та ртутною лампами, а також напівпровідниковими світлодіодними джерелами.

Другий етап. Підготовка до експерименту для реалізації методики «збудження-зондування» на модернізованій установці (рис. 2.3):

2.1 Проведення у тестовому режимі прокачки проточної кювети.

2.2 Визначення залежності швидкості прокачки розчину від параметрів кювети та трубок системи прокачки (рис. 2.7), а також розходу перистальтичного насосу Peristaltic Dosing pump AB12.

2.3 Критерієм вибору необхідної швидкості прокачки має бути швидкість за якої кожен імпульс «збудження» опромінює оновлений об'єм молекул.

2.4 Реєстрація спектрів поглинання: проточної кювети, розчинника, розчинів фотохромних молекул при прокачці крізь проточну кювету.

2.5 Визначення потужності випромінювання «збудження» та «зондування». У даному дослідженні «збудження» проводилося 3-ою гармонікою Ті:Sapphire лазера  $\lambda = 266$  нм, потужністю P = 2 мBt ÷ 4 мBt.

2.6 Забезпечення стабільного спектру СК та неперервного контролю.

2.7 Знаходження точки нульової затримки між випромінюванням «збудження» та «зондування».

2.8 Отримання максимального просторового перекриття пучків «збудження» та «зондування» у проточній кюветі шляхом юстування.

2.9 Задання початкової величини часової затримки в межах -1000 фс ÷ 3000 фс між випромінюванням «збудження» та «зондування» з кроком 100 фс.

Третій етап. Дослідження динаміки проходження реакції замикання кільця фотохромних молекул в полярних/неполярних розчиниках:

3.1 Опромінення розчинів фотохромних молекул випромінюванням «збудження», довжина хвилі якого має відповідати максимуму поглинання ЗФ або ВФ досліджуваної молекули.

3.2 Опромінення молекули випромінюванням «зондування» суперконтиниуумом через відповідні проміжки часу, які контролюються лінією часової затримки.

3.3 Реєстрація серії спектрів поглинання молекулами випромінювання «зондування» протягом часу, який є необхідним для повного проходження реакції перемикання ВФ↔ЗФ.

3.4 Аналіз отриманих результатів.

2.2 Визначення квантового виходу розчинів фотохромних молекул

#### 2.2.1 Методика визначення квантового виходу

Метод оптичної спектрофотометрії дозволяє визначити продукти фотоіндукованої хімічної реакції, охарактеризувати їх спектри поглинання та дослідити кінетику реакції.

При розробці функціональних матеріалів на базі фотохромних молекул необхідним є використання джерел випромінювання з робочим діапазоном 240 нм ÷ 2000 нм. Такий широкий спектр випромінювання можуть забезпечити напівпровідникові джерела.

У порівнянні з традиційними джерелами випромінювання напівпровідникові діоди мають більшу довговічність, високу енерговіддачу і вузький спектр випромінювання. Також, ці джерела випромінювання є

стабільними та за їх використання можливо варіювати як довжину хвилі випромінювання, так і прецизійно змінювати густину потужності випромінювання.

На кафедрі біомолекулярної оптики університету Людвіга-Максиміліана (Мюнхен, Німеччина) розроблено сучасну методику на базі напівпровідникових джерел випромінювання для дослідження кінетики та визначення квантового фотохімічних та фотокаталітичних процесів [113, 114].

Дана експериментальна методика полягає у визначенні квантового виходу, а саме кількості перетворених молекул до кількості поглинутих фотонів:

$$\Phi = N_{A} \cdot h \cdot c \frac{V}{\varepsilon_{\text{prod}} \cdot d \cdot P_{\text{abs}} \cdot \lambda_{\text{LED}}} \frac{\Delta OD}{\Delta t}, \qquad (2.3)$$

де Ф – квантовий вихід;

h – стала Планка;

с – швидкість світла;

N<sub>A</sub> – число Авогадро;

V – об'єм зразка;

Р – потужність поглинутого випромінювання;

λ<sub>LED</sub> - довжина хвилі збудження;

є<sub>prod</sub> – коефіцієнт молярної екстинкції продукту;

*d* – товщина кювети.

Ефективність створеної методики для визначення квантового виходу хімічної та фотохімічної реакцій підтверджено чисельними дослідженнями фоточутливих хімічних сполук та має ряд суттєвих переваг порівняно з методом стандартної хімічної актинометрії [115, 116].

Зовнішній вигляд та блок-схему компактної портативної оптичної установки на базі напівпровідникових джерел випромінювання [114] розробленої в університеті Людвіга-Максиміліана (Мюнхен, Німеччина)

наведено на рис. 2.8. Аналогічні установки можна використовувати в умовах лабораторії хімічного синтезу.



Рисунок 2.8 – (а) Зовнішній вигляд та (б) блок-схема експериментальної установки для визначення квантового виходу фотохімічної реакції [114]:

1 – джерело УФ випромінювання (напівпровідниковий світлодіод),

2 – захисний блок, 3 - кварцовий об'єктив, 4 – діафрагма, 5 – кювета,

6-магнітна мішалка, 7-фотоелемент в якості оптичного детектора,

## 8 – мультиметр

Ключові переваги даної методики полягають в тому, що послідовна серія експериментів дозволяє визначити оптимальну довжину хвилі, потужність, тривалість опромінювання та відповідно підвищити ефективність фотохімічної реакції. Оптичні характеристики та квантовий вихід процесу циклізації у розчинах молекул ДАЕ, отримані при використанні напівпровідникових джерел з різними довжинами хвиль складають основу для дослідження динаміки фотохімічної реакції методом фемтосекундної лазерної спектроскопії.

## 2.2.2 Експериментальна установка для визначення квантового виходу фотохімічної реакції

Для дослідження оптичних характеристик та квантового виходу процесу циклізації молекул ДАЕ в Інституті фізики НАН України було створено прототип компактної портативної оптичної установки на базі напівпровідникових та ртутних газорозрядних джерел випромінювання [114], зовнішній вигляд, якої представлено на рис. 2.9, що дозволило використовувати оптимальну довжину хвилі випромінювання в залежності від характерної смуги поглинання досліджуваних сполук.



Рисунок 2.9 – Зовнішній вигляд створеного напівпровідникового джерела

Створений прототип експериментальної установки (рис. 2.9) оснащено оптичними кварцовими елементами та термічними радіаторами з анодованого чорного алюмінію, що сприяє підвищенню його ефективності.

Можливості установки дозволяють проводити дослідження фотоіндукованих хімічних процесів на довжинах хвиль, які відповідають максимумам спектрів поглинання молекул ДАЕ з різними структурними модифікаціями, а також керувати потужністю напівпровідникових джерел випромінювання, що в свою чергу, значно спрощує аналіз результатів фотохімічних досліджень. Розроблену установку укомплектовано набором напівпровідникових джерел випромінювання, робочі характеристики, яких наведено у табл. 2.1.

N⁰	Робочі характеристики джерел випромінювання				
	Довжина	хвилі,	Мін. потужність,	Макс.потужність,	
	НМ		мВт/см <sup>2</sup>	мВт/см <sup>2</sup>	
1	266		0,1	1,0	
2	280		0,1	0,8	
3	340		0,4	7,6	
4	365		0,4	19,9	
5	385		0,4	20,4	

Таблиця 2.1 Робочі характеристики напівпровідникових джерел

Напівпровідникове джерело УФ випромінювання на довжині хвилі λ = 340 нм є оптимальним для дослідження фуран-вмісних похідних молекул ДАЕ робочі характеристики, якого наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 Робочі характеристики напівпровідникового джерела на довжині хвилі  $\lambda = 340$  нм при I = 500 мА

N⁰	Характеристики УФ джерела (λ= 340 нм)	Значення
		характеристик
1	Довжина хвилі, нм	340
2	Максимальна густина потужності	7,6
	випромінювання, мВт/см <sup>2</sup>	
3	Напруга, В	4,3
4	Спектральна ширина, нм	11,0
5	Кут випромінювання, градусів	110,0
6	Термічна стійкість, °С/Вт	8,3

мінімізації втрат потужності та ефективного Для фокусування випромінювання напівпровідникових джерел було розроблено короткофокусні (3 см ÷ 5 см) кварцові оптичні системи. Для їх виготовлення обрали два типи матеріалів: скло КУ-1 та скло КВ. Скло КУ-1: кварцове, оптичне, прозоре в УФ та видимій частинах спектру, смуги поглинання в області  $\lambda = 170$  нм ÷ 250 нм відсутні, тоді як інтенсивне поглинання спостерігається в діапазоні  $\lambda = 2600$  нм ÷ 2800 нм. Скло КВ кварцове: оптичне, прозоре в УФ та видимій частинах спектру, смуги поглинання спостерігаються в області  $\lambda = 170 \div 250$  нм та  $\lambda = 2600 \div 2800$  нм.

## 2.3 Дослідження оптичних характеристик розчинів систем фотохромні молекули - наночастинки

Дослідження оптичних характеристик розчинів молекул ДАЕ C5F-TSC та молекул ДАЕ C5F-MTSC у ВФ або ЗФ за різної концентрації ДАЕ з Au HЧ проводили методом оптичної спектрофотометрії.

3Φ ДАЕ Розчини УΦ молекул отримували за використання випромінювання ртутної лампи ПРК-4. Набір оптичних фільтрів, зокрема УФС5 пропускання  $\lambda = 270$  нм ÷ 100 нм забезпечував шириною вилілення 3 випромінювання на довжині хвилі  $\lambda = 365$  нм.

Розчини ВФ молекул ДАЕ отримували шляхом опромінення розчинів випромінюванням видимого діапазону довжин хвиль, що забезпечувалося напівпровідниковими діодними джерелами або галогеновою лампою Schott KL 1500 LCD ( $\lambda = 400$  нм ÷ 2500 нм, P = 150 Вт). На рис. 2.10 наведено типову блок-схему експериментальної установки для дослідження оптичних характеристик розчинів систем фотохромні молекули - наночастинки.

Водно-етанольні розчини молекул C5F-TSC та C5F-MTSC (з концентрацією 4:1) отримували з попередньо опромінених УФ/видимим світлом етанольних розчинів молекул. Спектри поглинання розчинів молекул ДАЕ та систем ДАЕ-Аu НЧ реєстрували в УФ та видимій області за допомогою спектрофотометра 6 (рис. 2.10). В одному плечі якого знаходилася кварцова кювета з контрольним розчином, а в другому плечі поетапно розміщували кювети з досліджуваними розчинами різних концентрацій. Довжина оптичного шляху кварцевої кювати становила 1 см.



Рисунок 2.11 – Блок-схема експериментальної установки для дослідження оптичних характеристик систем фотохромні молекули - наночастинки: 1 – блок живлення; 2 – джерело УФ випромінювання ПРК-4; 3 – кварцовий об'єктив; 4 – оптичний фільтр (УФС5); 5 – кварцова кювета з досліджуваним розчином; 6 – магнітна мішалка; 7 – вимірювач потужності, 8 – спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 35; 9 – персональний комп'ютер

З метою уникнення можливих неконтрольованих фотохімічних реакцій під дією природного або штучного освітлення розчини зберігалися у оптичному чорному ящику. 2.4 Характеризація наночастинок золота та систем фотохромні
 молекули - наночастинки методом трансмісійної електронної мікроскопії

Методом трансмісійної електронної мікроскопії визначено розмір та морфологію синтезованих наночастинок Au та охарактеризовано формування їх агрегатів при взаємодії з молекулами похідними ДАЕ.

Дослідження виконувалися на базі Центру колективного користування електронними мікроскопами ЦККЕМ НАН України створеного на базі лабораторії електронної мікроскопії Інституту ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України з використанням приладу JEM-1230 (JEOL, Japan) з прискорюючою напругою 80 кВ та роздільною здатністю 0,2 нм.

Мікроскоп дає можливість проводити дослідження в широкому діапазоні збільшень 20 ÷ 600000, обладнаний енергодисперсійним спектрометром Oxford X MAX-80T, який дозволяє проводити локальне визначення хімічного складу досліджуваного зразка, та цифровою фотокамерою, що дає можливість збереження інформації, окрім фотоплівки 6×9 см, у цифровому вигляді. Перед проведенням досліджень один мікролітр розчину наносили на мідну сітку з вуглецевим покриттям і висушували. Для визначення розподілу НЧ за розмірами використовували програму ІтаgeJ.

Синтез Au HЧ проводили відповідно до цитратного методу Туркевича [117] в лабораторії фотоніки оксидних наносистем Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. Водний розчин HAuCl4 з концентрацією  $C = 2,5 \times 10^{-4}$  моль×л<sup>-1</sup> в об'ємі 19 мл нагрівали до температури кипіння в колбі Ерленмейера. Потім додавали 1 мл водного розчину цитрату натрію  $(C = 8,5 \times 10^{-4} \text{ моль×л}^{-1}).$ 

Колір розчину змінювався від прозорого, через світло-фіолетовий (2 хв), до червоного кольору протягом 5 хв після додавання цитрату. В оптичному спектрі водного розчину стабілізованих Au HЧ зареєстровано характерну смугу поглинання локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) з

максимумом на довжині хвилі  $\lambda_{max} = 519$  нм. Функцію розподілу частинок за розмірами, а саме гідродинамічний середній діаметр (d = 22 нм) синтезованих Au HЧ, визначали методом динамічного розсіювання світла (ДРС) з використанням лазерного кореляційного спектрометру Zeta Sizer Nano S (Малверн, Великобританія), оснащеного корелятором (Multi Computing Correlator Type 7032 CE) в об'ємі 1 мл при 25°С.

Дзета-потенціал Au HЧ у розчині вимірювали за використання методу електрофоретичного розсіювання світла. На вказаному вище приладі, він складав Z = - 28,7 мВ. Дзета-потенціал виникає за участі цитратної оболонки і забезпечує довготривалу стабільність НЧ.

Для отримання розчинів систем фотохромні молекули – наночастинки, колоїдні системи Au HЧ, синтезовані за вище наведеною процедурою, змішували з етанольними розчинами молекул ДАЕ у ВФ та 3Ф, а саме C5F-TSC та C5F-MTSC. Об'ємне співвідношення водно-етанольних розчинів V(H<sub>2</sub>O):V(EtOH) складало 4:1 для обох модифікацій молекул ДАЕ. Всі зразки розчинів було одержано в однакових умовах. Концентрацію фотохромних молекул C<sub>ДАЕ</sub> в розчинах змінювали в діапазоні від  $1 \times 10^{-7}$  M до  $1 \times 10^{-5}$  M.

Результати досліджень характеризації Au HЧ та систем фотохромні молекули - наночастинки методом трансмісійної електронної мікроскопії наведено у Розділі 4.

#### 2.5 Висновки до Розділу 2

1. 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.

2. Розроблено прототип компактної портативної оптичної установки на базі напівпровідникових та ртутних газорозрядних джерел випромінювання для дослідження оптичних характеристик розчинів фотохмроних молекул ДАЕ та розчинів систем фотохромні молекули – наночастинки золота.

## 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТРУКТУРНИХ МОДИФІКАЦІЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДАЕ З ОПТИМІЗОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ

3.1 Оптичні характеристики розчинів молекул ДАЕ

Вихідними матеріалами для данного дослідження були розчини фотохромних молекул нового типу: фуран-вмісні ДАЕ із оптимізованою структурою (рис.3.1, а) та терфенілтіазол-вмісні ДАЕ (рис. 3.1, б). Основні етапи та деталі процесу синтезу цих молекул описано в роботі [42].



Рисунок 3.1 – Структурні формули (а) фуран-вмісних похідних: C5F-TSC та C5F-YnPhT та (б) терфенілтіазол-вмісних похідних: TBD та TBD-O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH

У даній роботі методом оптичної спектрофотометрії досліджено їх оптичні характеристики молекул ДАЕ. Спектри поглинання етанольних розчинів молекул C5F-YnPhT та C5F-TSC у 3Ф та ВФ наведено на рис. 3.2 та відповідно на рис. 3.3.



Рисунок 3.2 – Спектр поглинання розчинів молекул C5F-YnPhT в етанолі у ВФ та 3Ф за концентрації  $C_{\text{ДАЕ}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 



Рисунок 3.3 – Спектр поглинання розчинів молекул C5F-TSC в етанолі у ВФ та ЗФ за концентрації  $C_{\text{ДАЕ}} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 

Функціональні периферійні замісники (-R-) фуран-вмісних похідних ДАЕ модифіковано ацетил-вмісними групами, які містять фоточутливе бензольне кільце (YhPhT), або тіосемікарбазонними групами (TSC).

Опромінення ВФ молекули ультрафіолетовим випромінюванням ( $\lambda = 240 \text{ нм} \div 340 \text{ нм}$ ) ініціює процес циклізації молекули – формування ковалентного зв'язку між двома реакційними атомами карбону (С-С зв'язок) в фотохромному ядрі, що супроводжується зміною спектру, а саме характерної смуги поглинання ЗФ в діапазоні  $\lambda = 450 \text{ нм} \div 700 \text{ нм}$ . Опромінення ЗФ молекули видимим випромінюванням ( $\lambda = 450 \text{ нм} \div 750 \text{ нм}$ ) ініціює зворотній процес циклореверсії молекули – розривання С-С зв'язку у фотохромному ядрі молекули, при цьому смуга поглинання ЗФ молекули повністю зникає, з незначним зсувом положення смуг у короткохвильовій області довжин хвиль ( $\lambda = 200 \text{ нм} \div 380 \text{ нм}$ ).

## 3.2. Динаміка циклізації розчинів фуран-вмісних молекул ДАЕ з ацетилововмісними периферійними групами

Процеси циклізації розчинів молекул ДАЕ в етанолі досліджено методом фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного Як поглинання. «збудження» випромінювання використовували випромінювання третьої гармоніки ( $\lambda = 266$  нм) Ti:Sapphire лазера, а як випромінювання «зондування» –  $(\lambda = 520 \text{ HM} \div 720 \text{ HM})$ генерацію суперконтинууму В кристалі  $Al_2O_3$ фемтосекундними лазерними імпульсами. Опис експериментальної установки для дослідження швидкоплинних процесів у розчинах фотохромних молекул ДАЕ представлено в Розділі 2.1.1.

У результаті дослідження спектрів поглинання розчинів ВФ молекул C5F-YnPhT зареєстровано збільшення значення оптичної густини та формування

смуги поглинання, характерної для 3Ф молекул C5F-YnPhT в області довжин хвиль 540 нм ÷ 600 нм протягом перших 0,8 пс (рис. 3.4, а). Час наростання оптичної густини, що відповідає зміні оптичної густини в межах 10% до 90% складає 0,4 пс.

У діапазоні 0,8 пс ÷ 2,8 пс зареєстровано незначні флуктуації оптичної густини. З аналізу спектрів поглинання отримано часовий профіль циклізації молекул C5F-YnPhT на довжині хвилі «зондування» λ = 550 нм (рис. 3.4, б).



Рисунок 3.4 – (а) Спектри оптичної густини розчинів молекул C5F-YnPhT;
(б) нормований часовий профіль процесу циклізації розчинів молекул C5F-YnPhT отриманий на довжині хвилі «зондування» λ = 550 нм

З урахуванням результатів реконволюції експоненціальної функції та функції відгуку приладу апроксимовано експериментальні дані та визначено часову константу процесу, що складає щонайменше 0,20 пс. Результати цього етапу досліджень опубліковано в роботах [66, 104].

На рис. 3.5 наведено спектри поглинання розчинів молекул C5F-YnPhT в області довжин хвиль 540 нм ÷ 600 нм, отримані методами оптичної спектрофотометрії та фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання.



Рисунок 3.5 – Спектри поглинання (пунктирні лінії) розчину 3Ф молекул C5F-YnPhT ( $C_{\text{ДАЕ}} = 1 \times 10^{-5}$  M) та спектри оптичної густини (суцільні лінії) розчину молекул C5F-YnPhT ( $C_{\text{ДАЕ}} = 5 \times 10^{-5}$  M) отримані в діапазоні 0 пс ÷ 1,2 пс

Спектр поглинання розчину молекул C5F-YnPhT у фотостаціонарній 3Ф з концентрацією C =  $1 \times 10^{-5}$  M отримано методом оптичної спектрофотометрії в результаті УФ опромінення розчину молекул ВФ в кварцовій кюветі товщиною l = 10 мм. Спектр оптичної густини розчину молекул C5F-YnPhT з

концентрацією C =  $5 \times 10^{-5}$  M отримано методом фемтосекундної лазерної спектроскопії наведеного поглинання під впливом фемтосекундних УФ імпульсів ( $\lambda = 266$  нм) при прокачці розчину крізь кварцову кювету товщиною d = 2 мм. Спектр оптичної густини молекул ДАЕ співпадає з спектром поглинання молекул у фотостаціонарній 3Ф ДАЕ (Рис.3.5). Отже, смуга поглинання  $\Delta\lambda=540$  нм ÷ 600 нм сформована протягом перших 1 пс ÷ 2 пс є характерною смугою поглинання 3Ф молекул ДАЕ.

Відповідно до результатів іншими науковими групами, отриманих для схожого типу молекул ДАЕ [68,75], зміна оптичної густини в області довжин хвиль 540 нм  $\div$  600 нм протягом перших 1 пс  $\div$  2 пс, відбувається внаслідок фотоіндукованого перерозподілу електронної густини – процесу  $\pi$ - $\pi$ -кон'югації між атомами вуглецю С-С в фотохромному ядрі молекули ДАЕ. Циклізація молекул ДАЕ є комплексним та багатоетапним процесом [63, 74] в діапазоні від кількох сотень фемтосекунд до десятків пікосекунд, що починається із збудження ВФ молекул ДАЕ, подальшого перерозподілу електронної густини в фотохромному ядрі та утворення С-С зв'зку (кон'югації  $\pi$ - $\pi$  систем) та завершується довготривалою релаксацію молекул ДАЕ.

Для опису процесу циклізації фуран-вмісних молекул ДАЕ проведено квантово-механічні розрахунки електронної структури ізольованої молекули ДАЕ методом нестаціонарної теорії функціонала густини з залежністю від часу (TD-DFT/B3LYP/6-31+G(d)). Теоретичні розрахунки виконано науковою групою відділу теорії квантових процесів у наносистемах Інституту теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України в рамках спільних досліджень [66].

Розраховано енергетичні стани молекули ДАЕ. Переходи між станами відповідають за утворення характерних смуг поглинання ЗФ та ВФ молекул. Як видно з рис. 3.6, розраховані спектри поглинання ізольованої молекули ДАЕ добре узгоджуються із експериментально отриманими спектрами поглинання молекул у розчині.



Рисунок 3.6 – Розраховані та експериментально виміряні спектри поглинання розчинів молекул C5F-YnPhT

Як видно з рис. 3.6, у спектрі поглинання ЗФ молекули C5F-YnPhT є три характерні смуги:

- *А* в області довжин хвиль  $\lambda = 450$  нм ÷ 650 нм;

- *В* та *С* в області довжин хвиль  $\lambda = 240$  нм ÷ 300 нм.

В спектрі поглинання ВФ молекули C5F-YnPhT є дві характерні смуги: В1 та C1 в області довжин хвиль 240 нм ÷ 300 нм.

Незначний зсув розрахованого спектру поглинання 3Ф молекули C5F-YnPhT в довгохвильову область довжин хвиль в порівнянні з експериментально виміряним спектром 3Ф молекули C5F-YnPhT можна пояснити ефектами взаємодії молекул ДАЕ з молекулами розчинника та міжмолекулярною взаємодією, які не враховуються в TD-DFT розрахунках.

Розраховані поверхні потенціальної енергії основного  $S_0$  та першого збудженого стану  $S_1$  молекули C5F-YnPhT представлені на рис. 3.7.



Рисунок 3.7 – Поверхні потенціальної енергії S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> станів молекули C5F-YnPhT розраховані методом TD-DFT/B3LYP/6-31+G(d). Стрілками показано циклізацію ВФ молекули при «збудженні» на довжині хвилі λ = 266 нм (чорна стрілка) та на довжині хвилі λ = 340 нм (сіра стрілка)

Положення енергетичних рівнів  $S_n$  та  $S_{n-1}$  розраховано при відстані 3,58 Å між атомами вуглецю С-С в фотохромному ядрі для ВФ молекули. Шляхом розрахунків визначено, що енергетичний бар'єр між збудженими станами  $S_1$  ВФ та ЗФ молекули складає ~ 0,77 еВ (17,8 ккал/моль). Як видно з рис. 3.7, для ВФ молекули найменше значення енергій основного стану  $S_0$  відповідає відстані 3,58 Å, тоді як для ЗФ молекули – 1,53 Å.

На рис. 3.8 наведено енергетичні діаграми НОМО та LUMO для ВФ та 3Ф C5F-YnPhT. Як видно, різниця між енергіями НОМО (вища зайнята молекулярна орбіталь, B3MO) та LUMO (найнижча вакантна молекулярна орбіталь, HBMO) складає  $\Delta E = 3,91$  еВ для ВФ молекули та  $\Delta E = 2,23$  еВ для 3Ф молекули. Отримані значення пояснюють характерні смуги поглинання (рис. 3.2) для ВФ

молекули з максимумом на довжині хвилі  $\lambda = 311$  нм, або  $\Delta E = 3,98$  eB та для 3Ф молекули з максимумом на довжині хвилі  $\lambda = 550$  нм, або  $\Delta E = 2,25$  eB. Розрахунки підтверджують наявність стійкого бар'єру потенціальної енергії ~ 3 eB, який розділяє BФ і 3Ф в основному стані S<sub>0</sub>, що пояснює термостабільність молекул ДАЕ у розчині [11].



Рисунок 3.8 – Енергетичні діаграми НОМО та LUMO для ВФ та ЗФ фотохромної молекули C5F-YnPhT

Результати розрахунків для аналогічних дифурилетен-вмісних молекул ДАЕ з різними функціональними групами представлено в роботі [42]. Таким чином, відповідно до розрахунків викладених у роботах [42, 66] слідує, що заміна атомів сульфуру (тіофен-вмісні молекули ДАЕ) у фотохромному ядрі атомами кисню (фуран-вмісні молекули ДАЕ) не має суттєвого впливу на висоту та форму перемикаючого бар'єру між ВФ та 3Ф у основному стані. Отже, подальше пояснення отриманих експериментальних результатів (рис. 3.4) можна зробити в рамках існуючої теорії опису циклізації для схожого типу фотохромних молекул.

В цілому процес циклізації молекул ДАЕ можна розглядати як комплексний та багатостапний процес [74-76]. Перша стадія пов'язана з переходом ВФ молекули з основного стану S<sub>1</sub>до збудженого стану ВФ молекули

 $(S_1, S_{n-1}, S_n)$ , в залежності від довжини хвилі збудження. Під час цього процесу відбувається перерозподіл електронної густини з периферійних груп до фотохромного ядра, згідно рис. 3.8 (перехід ВФ молекул НОМО — LUMO + n).

Під час другої стадії, коли ВФ молекули перебуває у збудженому електронному стані, внутрішнє перетворення збудженої ВФ молекули відбувається протягом сотень фемтосекунд, відстань між атомами вуглецю С-С у фотохромному ядрі молекули зменшується та відбувається кон'югації  $\pi$ - $\pi$  систем. На цій стадії, ймовірно, відбувається релаксація збудженої ВФ молекули вздовж відповідної поверхні потенційної енергії до перехідного стану (рис. 3.7).

У роботі [118] показано, що форма енергетичної кривої з більшою кривизною призводить до швидшої релаксації збудженої ВФ молекули до перехідного стану, та відповідно до швидшого утворення ЗФ молекули. Для певного типу молекул на цьому етапі процесу циклізації спостерігається поступовий зсув максимуму спектра поглинання протягом перших сотень фемтосекунд після імпульсу збудження у видимому діапазоні довжин хвиль [74].

Для молекул C5F-YnPhT такого спектрального зсуву не зафіксовано у видимому діапазоні довжин хвиль протягом перших 1 пс  $\div$  2 пс (рис. 3.4, а). Ймовірно, цей проміжний етап, а саме електронна релаксація збудженої ВФ молекули відбувається протягом перших двох сотень фемтосекунд для фуранвмісних молекул ДАЕ, що наближається до межі роздільної здатності експериментальної установки при тривалості фемтосекундного лазерного імпульсу t = 150 фс. Відстань між атомами вуглецю у фотохромному ядрі молекул зменшується до ~ 2,5 Å, що близько до перехідного бар'єру.

Після цього відбувається фотоіндукований процес циклізації – утворення зв'язку у фотохромному ядрі молекули, що призводить до збільшення поглинання у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 540$  нм ÷ 600 нм протягом 0,2 пс ÷ 0,8 пс після впливу імпульсу «збудження»  $\lambda = 266$  нм (рис. 3.4, а). Фінальна третя стадія – LUMO → HOMO перехід, полягає у перерозподілі електронної густини між фотохромним ядром і периферійними групами ЗФ молекули.

## 3.3 Динаміка циклізації розчинів молекул фуран-вмісних ДАЕ з тіосемікарбазоними периферійними групами

У результаті дослідження спектрів поглинання розчинів ВФ молекул C5F-TSC зареєстровано збільшення значення оптичної густини в області довжин хвиль  $\Delta \lambda = 540$  нм ÷ 600 нм протягом перших 1,6 пс (рис. 3.9, а).



Рисунок 3.9 – (а) Спектри оптичної густини розчинів молекул C5F-TSC; (б) нормований часовий профіль процесу циклізації розчинів молекул C5F-TSC, отриманий на довжині хвилі «зондування» λ = 580 нм

Час наростання оптичної густини, що відповідає зміні оптичної густини в межах 10 % до 90 % складає 1,1 пс. У діапазоні 1,6 пс ÷ 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. 3.9, б). З урахуванням результатів реконволюції експоненціальної функції функції відгуку та приладу апроксимовано експериментальні дані (рис. 3.9, б) та визначено часову константу процесу, що складає щонайменше 0,50 пс. Результати цього етапу досліджень опубліковано в роботі [69].

Як видно з рис. 3.10, у часовому проміжку процесу циклізації 3 пс ÷ 5 пс зареєстровано поступове зменшення значення оптичної густини, що вказує на процес релаксації 3Ф молекул C5F-TSC та збуджених молекул ВФ у розгорнутій конформації. Цей результат добре узгоджується з результатами отриманими іншими науковими групами [75, 76].

Квантово-механічні розрахунки електронної структури ізольованої молекули C5F-TSC наведено в роботі [44].



Рисунок 3.10 – Спектри оптичної густини розчинів молекул C5F-TSC

Після 300 пс (рис. 3.10) значення оптичної густини не зменшується, що означає завершення процесу релаксації. Профіль процесу релаксації апроксимовано експоненційною функцією та визначено константу процесу, що складає t = 68 пс [69]. Часовий профіль релаксації розчинів молекул отриманий на довжині хвилі «зондування»  $\lambda = 550$  нм наведено на рис. 3.11.



Рисунок 3.11 – Часовий профіль релаксації розчинів молекул C5F-TSC

Оскільки, стійкість 3Ф молекули C5F-TSC за відсутності зовнішнього опромінювання у видимому діапазоні є ключовою властивістю молекул ДАЕ, релаксація молекули до рівня оптичної густини характерної для ВФ молекули ДАЕ не відбувається.

3.4 Процедура визначення часових констант циклізації молекул ДАЕ

У роботах [66, 75], для визначення часової константи процесу циклізації нормовані експериментальні дані апроксимували згорткою експоненційної

функції (3.1) та функції G(t) Гауса (3.2), яка представляє собою функцію відгуку приладу:

$$Exp(x) = \begin{cases} A_1, x < x_0 \\ A_2 - A_3 e^{-\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)}, x \ge x_0 \end{cases}$$
$$y(x) = Exp(t) \otimes G(t), \qquad (3.1)$$

де А<sub>1</sub>, А<sub>2</sub>, А<sub>3</sub>- значення оптичної густини;

х<sub>0</sub> – нульове положення;

dx – часова константа, яка відповідає зміні оптичної густини в 2,7 рази.

Функція Гауса визначається наступним виразом:

$$G(t) = e^{-(\frac{t}{2c^2})^2},$$
 (3.2)

де  $c = \frac{FWHM}{2,35482};$ 

FWHM =  $\sqrt{2} \times 150 \text{ } \text{\phic} = 212 \text{ } \text{\phic}.$ 

Враховуючи, що значення тривалості фемтосекундного лазерного імпульсу складає 150 фс, нижня межа очікуваної ширини на половині висоти згортки імпульсів «збудження» та «зондування» буде дорівнювати 212 фс.

З аналізу реконволюції експоненційної функції та функції відгуку приладу (3.1) отримано, що часова константа процесу циклізації буде дорівнювати щонайменше 0,2 фс, при цьому статистична похибка складає 15%.

Отримана величина часової константи є лише верхньою межею реального значення в рамках умови, що тривалість імпульсу третьої гармоніки та тривалість імпульсу суперконтиниууму на заданій довжині хвилі складають 150 фс.

Досліджуваний процес можна також описати з використанням сигмоїдальної функції – функції Больцмана (3.3) та отримати час наростання
оптичної густини, який показує зміну величини оптичної густини від 10% до 90%:

Boltz(x) = 
$$\frac{A_1 - A_2}{(1 + e^{(\frac{x - x_1/2}{dx})})} + A_2,$$
 (3.3)

де A<sub>1</sub> – початкове значення оптичної густини;

А<sub>2</sub> – фінальне значення оптичної густини;

х<sub>1/2</sub> – значення на половині оптичної густини;

dx – параметр, який характеризує нахил кривої.

У результаті апроксимації нормованих експериментальних данних, а саме часового профілю процесу циклізації розчинів молекул C5F-YnPhT сигмоїдальною функцією визначено, що час наростання оптичної густини складає щонайменше 0,4 фс.

На рис. 3.12 наведено часовий профіль циклізації молекул C5F-YnPhT в розчині та апроксимовані часові профілі отримані при реконволюції експериментальних даних експоненційною та сигмоїдальною функціями з функцією відгуку приладу.



Рисунок 3.12 – Нормований часовий профіль процесу циклізації молекул C5F-YnPhT та апроксимація експериментальних результатів експоненційною та сигмоїдальною функціями

Для більш точного визначення часової константи процесу циклізації необхідно проведення подальших вимірювань із застосуванням фемтосекундних лазерних імпульсів тривалості ≤ 10 фс.

# 3.5 Порівняльний аналіз впливу структурних модифікацій ДАЕ на динаміку їх циклізації

Методом оптичної спектрофотометрії досліджено оптичні характеристики терфенілтіазол-вмісних похідних (з атомом сульфуру) молекул ДАЕ. Структура з тіазол-вмісним фотохромним ядром з функціональними периферійними групами (-R-) на сьогоднішній день є однією з найбільш вдалих синтезованих структур молекул ДАЕ.

Опромінювання ВФ молекули ультрафіолетовим випромінюванням ( $\lambda = 240 \text{ нм} \div 380 \text{ нм}$ ) ініціює процес циклізації молекули – формування ковалентного зв'язку між двома реакційними атомами карбону (С-С зв'язок) в фотохромному ядрі, що супроводжується зміною спектру, а саме характерної смуги поглинання ЗФ в діапазоні  $\lambda = 480 \text{ нм} \div 720 \text{ нм}.$ 

Опромінювання  $3\Phi$  молекули видимим випромінюванням ( $\lambda = 480$  нм ÷ 720 нм) ініціює зворотній процес циклореверсії молекули – розривання С-С зв'язку у фотохромному ядрі молекули, при цьому смуга поглинання  $3\Phi$  молекули повністю зникає, з незначною зміною положення смуг у короткохвильовій області довжин хвиль ( $\lambda = 240$  нм ÷ 380 нм).

Спектри поглинання розчинів молекул ТВD наведено на рис. 3.13, а) та TBD-O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH з асиметричним периферійним алкіл-тіольним замісником (O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH) в етанолі наведено на рис. 3.13, б).

74



Рисунок 3.13 – Спектри поглинання розчинів молекул (а) ТВD та (б) ТВD-O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH з асиметричним алкіл-тіольним замісником (O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH) в етанолі

У результаті дослідження розчинів ВФ молекул ТВD та TBD-O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH з асиметричним периферійним 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. Час наростання оптичної густини, що відповідає зміні оптичної густини складає 0,7 пс та 1,1 пс, відповідно. Нормовані часові профілі процесу циклізації молекул отримано на довжині хвилі «зондування» λ=580 нм (рис. 3.14), результати опубліковані в роботі [119].



Рисунок 3.14 – Нормовані часові профілі процесу циклізації розчинів терфенілтіазол-вмісних молекул ТВD та ТВD-O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH

На рис. 3.15 наведено нормовані часові профілі процесу циклізації розчинів молекул C5F-TSC та C5F-YhPhT.



Рисунок 3.15 – Нормовані часові профілі процесу циклізації розчинів фуранвмісних молекул C5F-TSC та C5F-YhPhT

З аналізу реконволюції експоненціальної функції та функції відгуку приладу визначено константи процесу циклізації молекул ДАЕ з різними типами структурних модифікацій фотохромного ядра та периферійних замісників, які наведено в табл. 3.1.

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

Таблиця 3.1 – Константи процесу циклізації молекул ДАЕ

Результати наведені в табл.3.1 отримано в субпікосекундному часовому діапазоні. Визначено, що молекули нового типу C5F-YhPhT проявляють найкоротший оптичний відгук серед досліджених молекул.

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

#### 3.6 Квантовий вихід циклізації молекул ДАЕ

Методом оптичної спектрофотометрії досліджено квантовий вихід циклізації молекул C5F-TSC в розчині етанолу. Ці дослідження виконано в уні-

верситеті Людвіга-Максиміліана (Німеччина) [114].

Для дослідження квантового виходу процесу циклізації молекул ДАЕ застосовано напівпровідникові джерела з довжинами хвиль випромінювання  $\lambda = 266$  нм та  $\lambda = 340$  нм, оскільки саме ці довжини хвилі знаходяться в межах поглинання ВФ молекули C5F-TSC.

На рис. 3.16 наведено спектри поглинання розчинів молекул C5F-TSC з концентрацію  $C_{\text{ДAE}} = 5,0 \times 10^{-5}$  М в етанолі при УФ опроміненні на довжині хвилі  $\lambda = 266$  нм з тривалістю від 2 хв до 54 хв.



Рисунок 3.16 – Спектри поглинання етанольних розчинів молекул C5F-TSC з концентрацію  $C_{\text{ДAE}} = 5,0 \times 10^{-5}$  М при різному часі УФ опромінювання на довжині хвилі  $\lambda = 266$  нм

Під впливом УФ випромінювання зареєстровано збільшення величини поглинання в області довжин хвиль:  $\Delta \lambda = 450$  нм ÷ 700 нм та  $\Delta \lambda = 370 \div 450$  нм та зменшення величини поглинання в області довжин хвиль  $\Delta \lambda = 300 \div 370$  нм.

На рис. 3.17 наведено часові профілі поглинання розчинів молекул C5F-TSC з концентрацію  $C_{\text{ДAE}} = 5,0 \times 10^{-5}$  М в етанолі при УФ опроміненні на довжині хвилі  $\lambda = 266$  нм на максимумах поглинання ВФ та ЗФ молекули, які відповідають довжинам хвиль  $\lambda_{B\Phi} = 330$  нм,  $\lambda_{3\Phi} = 365$  нм,  $\lambda_{3\Phi} = 578$  нм.



Рисунок 3.17 – Часові профілі поглинання етанольних розчинів молекул C5F-TSC отримані на довжинах хвиль, що відповідають максимумам поглинання: λ<sub>BΦ</sub> = 330 нм; λ<sub>3Φ</sub> = 365 нм; λ<sub>3Φ</sub> = 578 нм при УФ опроміненні на довжині хвилі λ = 266 нм

На рис. 3.18 наведено спектри поглинання етанольних розчинів молекул C5F-TSC з концентрацію  $C_{\text{ДAE}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$  при УФ опроміненні на довжині хвилі 340 нм з тривалістю від 2 хв до 38 хв.

Внаслідок впливу УФ випромінювання зареєстровано збільшення величини поглинання в області довжин хвиль:  $\Delta \lambda = 450$  нм ÷ 700 нм та  $\Delta \lambda = 370$  нм ÷ 450 нм та зменшення величини поглинання в області довжин хвиль  $\Delta \lambda = 300$  нм ÷ 370 нм.



Рисунок 3.18 – Спектри поглинання розчинів молекул C5F-TSC з концентрацію  $C_{\text{ДAE}} = 5,0 \times 10^{-5}$  М при опроміненні на довжині хвилі  $\lambda = 340$  нм

На рис. 3.19 наведено часові профілі поглинання етанольних розчинів молекул C5F-TSC з концентрацію  $C_{\text{ДAE}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$  при УФ опроміненні на довжині хвилі  $\lambda = 340$  нм на відповідних максимумах поглинання ВФ та ЗФ молекули:  $\lambda_{B\Phi} = 329$  нм;  $\lambda_{3\Phi} = 364$  нм;  $\lambda_{3\Phi} = 578$  нм.



Рисунок 3.19 – Часові профілі поглинання розчинів молекули C5F-TSC отримані на довжинах хвиль, що відповідають максимумам поглинання ВФ та ЗФ молекули: λ<sub>BΦ</sub> = 329 нм; λ<sub>3Φ</sub> = 364 нм; λ<sub>3Φ</sub> = 578 нм

при опроміненні на  $\lambda = 340$  нм

Для визначення величини квантового виходу використано формулу [114]:

$$\Phi = N_A \cdot h \cdot c \frac{V}{\varepsilon_{\text{prod}} \cdot d \cdot P_{\text{abs}} \cdot \lambda_{\text{LED}}} \frac{\Delta OD}{\Delta t}, \qquad (3.4)$$

де Ф – квантовий вихід;

h – стала Планка;

с – швидкість світла;

N<sub>A</sub> – число Авогадро;

V – об'єм зразка;

P<sub>abs</sub> – потужність поглинутого випромінювання;

λ<sub>LED</sub> – довжина хвилі збудження;

ε<sub>prod</sub> – коефіцієнт молекулярної екстинції продукту (3Ф молекули);

d – товщина кювети.

Потужність поглинутого випромінювання P<sub>abs</sub> отримано за наступною формулою:

$$P_{abs} = P_{ref} \times (1 - 10^{-OD(\lambda_{B\Phi})}), \qquad (3.5)$$

де P<sub>ref</sub> – потужність джерела випромінювання на довжині хвилі збудження λ<sub>LED</sub> до опромінювання зразка;

 $OD(\lambda_{B\Phi})$  – величина поглинання на довжині хвилі ВФ молекули.

Значення необхідні, для визначення величини квантового виходу процесу циклізації молекул C5F-TSC в етанольному розчині, наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Параметри експерименту, використані для визначення величини квантового виходу процесу циклізації молекул C5F-TSC в розчині

		п	Коефіцієнт	Коефіцієнт	Потужність
Модифіка Тип	Дов	молекулярної	молекулярної	випроміню	
ція	розчин	жина	екстиций	екстиций	рация
молекули ника	ника	хвилі	скетинци	СКСТИНЦП	ваппл,
	IIIIKu		субстрату (ВФ)	продукту (ЗФ)	P <sub>ref</sub>
		НМ	л/моль×см	л/моль×см	мкВт
C5F-TSC	EtOH	266	67780	20460	286
		340	67780	20460	292

Таким чином, квантовий вихід циклізації молекул ДАЕ залежить від обраної довжини хвилі збудження в межах поглинання ВФ молекули:

- при збуджені процесу на довжині хвилі λ = 266 нм квантовий вихід циклізації молекул складає 20%,
- при збуджені процесу на довжині хвилі λ = 340 нм квантовий вихід циклізації молекул складає 48%,

Отримані результати зведено у табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Визначені значення квантового виходу циклізації молекул ДАЕ

Модифікація молекули	Тип розчинника	Довжина хвилі, нм	Фотохімічний квантовий вихід процесу циклізації, %
C5F-TSC	EtOH	266	20
		340	48

На рис. 3.20 наведено часові профілі поглинання розчинів молекул C5F-TSC з концентрацію  $C_{\text{ДAE}} = 5,0 \times 10^{-5}$  M в етанолі отримані на довжинах хвиль, що відповідають максимумам поглинання ВФ та 3Ф молекули:  $\lambda_{B\Phi} = 330$  нм та  $\lambda_{3\Phi} = 578$  нм при УФ опроміненні на довжинах хвиль  $\lambda = 266$  нм та  $\lambda = 340$  нм.



Рисунок 3.20 – Часові профілі поглинання розчинів молекул C5F-TSC отримані на довжинах хвиль, що відповідають максимумам поглинання ВФ та  $3\Phi$  молекули:  $\lambda_{B\Phi} = 330$  нм та  $\lambda_{3\Phi} = 578$  нм при УФ опромінюванні на довжинах хвиль:  $\lambda = 266$  нм та  $\lambda = 340$  нм

Таким чином, як видно з рис. 3.16, поглинання етанольних розчинів ВФ молекул C5F-TSC в 2,4 рази більше на довжині хвилі  $\lambda = 340$  нм порівняно із значенням поглинанням на довжині хвилі  $\lambda=266$  нм (рис. 3.20). У випадку збудження ВФ молекули ДАЕ УФ випромінюванням на  $\lambda = 266$  нм молекула збуджується на більш високий енергетичний рівень (Sn), що обумовлює зменшення квантового виходу процесу циклізації.

### 3.7 Висновки до Розділу 3

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

«збудження-зондування» досліджено вплив 2. Метолом структурних модифікацій фотохромного ядра (-O-; -S-) та функціональних замісників: ацетилово-вмісних (YhPhT), тіосемікарбазонних (TSC) та алкіл-тіольного (O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH)), на динаміку процесу циклізації розчинів молекул діарилетенів. Визначено, що часові константи процесу циклізації в субпікосекундному часовому діапазоні для фуран-вмісних (-О-) молекул з ацетилово-вмісними групами C5F-YhPhT складають щонайменше 0,20 пс та для молекул з тіосемікарбазонними C5F-TSC – 0,50 пс; тоді як для терфенілтіазол-вмісних (-S-) похідних TBD – 0,35 пс та терфенілтіазол-вмісних похідних з алкіл-тіольним замісником TBD-O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH – 0,46 пс. Таким чином, визначено, що молекули фуран-вмісних похідних з ацетилово-вмісними функціональними групами C5F-YhPhT проявляють найкоротший оптичний відгук серед досліджених молекул.

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

4. 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 C5F-TSC: при збуджені 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 більш високий енергетичний рівень (S<sub>n</sub>), що обумовлює зменшення квантового виходу процесу циклізації.

84

# 4 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМ ФОТОХРОМНІ МОЛЕКУЛИ - НАНОЧАСТИНКИ

4.1 Оптичні характеристики систем фотохромні молекули - наночастинки

Оптичні характеристики водно-етанольних розчинів систем фотохромні молекули - наночастинки на основі фотохромних молекул ДАЕ (C5F-TSC, C5F-MTSC) та Au HЧ досліджено методом оптичної спектрофотометрії. Такі органонеорганічні гібридні системи у розчині можуть бути охарактеризовані та використані в подальшому для нанесення на цільову поверхню для використання їх як молекулярних елементів оптоелектронних пристроїв.

На рис. 4.1 представлено структурні формули периферійних груп TSC та МTSC при взаємодії з Au HЧ.



Рисунок 4.1 – Структурні формули периферійних груп TSC та MTSC при взаємодії молекул ДАЕ з Au HЧ. Периферійні замісники молекули C5F-MTSC модифіковано додатковою метильною групою (CH<sub>3</sub>)

Спектр оптичної густини колоїдних розчинів Au HЧ з максимумом характерної смуги локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) на довжині хвилі λ = 519 нм наведено на рис. 4.2.



Рисунок 4.2 – Спектр оптичної густини розчинів Au HU з максимумом ЛППР на  $\lambda = 519$  нм. На вставці, CEM знімок сформованих Au HU

Методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) визначено розмір сформованих Au HЧ, діаметр яких складав 15 нм÷20 нм (рис. 4.2, вставка). Стабільність наночастинок золота забезпечувалася негативним зарядом цитратної оболонки, яка попереджувала агрегацію наночастинок у колоїдних розчинах.

Значення концентрації молекул ДАЕ є одним з факторів впливу на стабільність розчинів систем фотохромні молекули - наночастинки. На рис. 4.3 наведено оптичні характеристики водно-етанольних розчинів систем фотохромні молекули - наночастинки, а саме ВФ фотохромних молекул C5F-MTSC за різних концентрацій ( $C_{\text{ДAE}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; 5.0×10<sup>-5</sup> M; 1.0×10<sup>-6</sup> M) та

86

Au HЧ ( $C_{Au} = 2,0 \times 10^{-4}$  M). Спектри оптичної густини контрольних розчинів ВФ молекул C5F-MTSC показано на рис. 4.3 пунктирними лініями.



Рисунок 4.3 – Спектри оптичної густини водно-етанольних розчинів систем молекули C5F-MTSC у ВФ та Au HЧ за різних концентрацій молекул ДАЕ  $C_{C5F-MTSC}:1,0\times10^{-5}$  M; 5,0×10<sup>-5</sup> M; 1,0×10<sup>-6</sup> M (суцільні лінії). Спектри оптичної густини контрольних розчинів молекули C5F-MTSC ( $C_{C5F-MTSC}:1,0\times10^{-5}$  M; 5,0×10<sup>-5</sup> M; 1,0×10<sup>-6</sup> M) та розчину Au HЧ  $C_{Au} = 2,0\times10^{-4}$  M (пунктирні лінії)

Як видно з рис. 4.3, що внаслідок взаємодії Au HЧ з ВФ молекул C5F-MTSC, у спектрах зареєстровано зміщення максимумів ЛППР у довгохвильову область довжин хвиль та розширення смуг ЛППР в залежності від концентрації молекул ДАЕ в розчині. При найменшій концентрації C = 1,0×10<sup>-6</sup> M молекул ДАЕ в розчині, максимум смуги ЛППР знаходиться на довжині хвилі  $\lambda = 524$  нм, отже зміщення складає  $\Delta \lambda = 5$  нм в порівнянні зі спектром контрольного розчину Au HЧ ( $\lambda = 519$  нм, C<sub>Au</sub> = 2,0×10<sup>-4</sup> M). При найбільшій концентрації C = 1,0×10<sup>-5</sup> M молекул ДАЕ в розчині, максимум смуги оптичної густини ЛППР знаходиться на довжині хвилі  $\lambda = 621$  нм, отже зміщення складає  $\Delta \lambda = 102$  нм в порівнянні зі спектром оптичної густини контрольного розчину Au HЧ. Ця смуга оптичної густини відповідає збудженню ЛППР та є характерним явищем для агрегованих Au HЧ за рахунок зв'язування Au HЧ з молекулами ДАЕ [20, 21].

Зміна спектрів оптичної густини досліджуваних систем супроводжувалась помітною зміною кольору розчинів від червоного (контрольний розчин Au HЧ) до фіолетового (розчин систем фотохромні молекули C5F-MTSC та Au HЧ), наведено на рис. 4.4.



Рисунок 4.4 – Фотографії контрольного розчину Au HЧ та розчину систем молекули C5F-MTSC та Au HЧ (C<sub>C5F-MTSC</sub> = 1,0×10<sup>-5</sup> M)

На рис. 4.5 наведено оптичні характеристики водно-етанольних розчинів систем фотохромні молекули - наночастинки, а саме розчинів ЗФ молекул C5F-MTSC за різних концентрацій ( $C_{AAE} = 1.0 \times 10^{-5}$  M;  $5.0 \times 10^{-5}$  M;  $1.0 \times 10^{-6}$  M) та розчинів наночастинок Au HЧ ( $C_{Au} = 2.0 \times 10^{-4}$  M). У спектрах оптичної густини зареєстровано формування смуги ЛППР з плечем у довгохвильовій області та максимумами, що зміщуються в залежності від концентрації молекул ДАЕ:

за концентрації  $C = 5,0 \times 10^{-6} M$  максимум ЛППР знаходиться на

довжині хвилі  $\lambda = 532$  нм, зміщення складає  $\Delta \lambda = 13$  нм;

- за концентрації  $C = 1,0 \times 10^{-5} M$  максимум ЛППР знаходиться на довжині хвилі  $\lambda = 535$  нм, зміщення складає  $\Delta \lambda = 15$  нм.

Як слідує з рис. 4.3. та рис. 4.5, оптичні характеристики водно-етанольних розчинів систем фотохромні молекули - наночастинки на основі C5F-MTSC у 3Ф відрізняються від оптичних характеристик розчинів систем отриманих на основі молекул C5F-MTSC у ВФ. Отже, молекули ДАЕ у ЗФ взаємодіють з Au HЧ інакше ніж молекули ДАЕ у ВФ.



Рисунок 4.5 – Спектри оптичної густини водно-етанольних розчинів систем молекули C5F-MTSC у 3Ф з Au HЧ за різних концентрацій молекул ДАЕ  $C_{C5F-MTSC}$  :1,0×10<sup>-5</sup> M, 5,0×10<sup>-5</sup> M; 1,0×10<sup>-6</sup> M (суцільні лінії). Спектри оптичної густини розчинів молекул C5F-MTSC ( $C_{C5F-MTSC}$  :1,0×10<sup>-5</sup> M, 5,0×10<sup>-5</sup> M; 1,0×10<sup>-6</sup> M) та розчину Au HЧ  $C_{Au} = 2,0\times10^{-4}$  M (пунктирні лінії)

Аналіз спектрів оптичної густини систем ВФ та ЗФ молекули C5F-MTSC з Аи НЧ показав, що ці спектри суттєво відрізняються від суми спектрів окремих компонентів розчинів за різних концентрацій. Таким чином, отримані спектри вказують, що розчини гібридних систем характеризуються сильною взаємодією між окремими складовими.

Потрібно зауважити, що для гібридних систем за концентрації молекул C5F-MTSC,  $C = 5,0 \times 10^{-6}$  M, відбувалася повна агрегація наночастинок, що супроводжувалося утворенням темно-синього осаду у розчині. Для того, щоб в подальшому уникнути утворення осаду необхідно зменшити концентрацію молекул ДАЕ у розчині.

На рис.4.6 наведено спектри оптичної густини водно-етанольних розчинів систем молекули C5F-MTSC у ВФ з Au HЧ за різних концентрацій молекул ДАЕ  $(C_{C5F-MTSC} = 0.7 \times 10^{-6} \text{ M}; 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}; 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}).$ 



Рисунок 4.6 – Спектри оптичної густини водно-етанольних розчинів систем молекули C5F-MTSC у ВФ з Аи НЧ за різних концентрацій молекул ДАЕ (C<sub>C5F-MTSC</sub> = 0,7×10<sup>-6</sup> M; 1,0×10<sup>-6</sup> M; 3,0×10<sup>-6</sup> M) (суцільні лінії). Спектр оптичної густини розчину Аи НЧ (пунктирна лінія)

Спектри оптичної густини водно-етанольних розчинів систем молекули C5F-MTSC у 3 $\Phi$  з Au HЧ отримані за різних концентрацій молекул ДАЕ (C<sub>C5F-MTSC</sub> = 0,7×10<sup>-6</sup> M; 1,0×10<sup>-6</sup> M; 3,0×10<sup>-6</sup> M) представлено на рис.4.7.



Рисунок 4.7 – Спектри оптичної густини водно-етанольних розчинів систем молекули C5F-MTSC у 3 $\Phi$  з Au HЧ отримані за різних концентрацій молекул ДАЕ (C<sub>C5F-MTSC</sub> = 0,7×10<sup>-6</sup> M; 1,0×10<sup>-6</sup> M; 3,0×10<sup>-6</sup> M) (суцільні лінії). Спектр оптичної густини контрольного розчину Au HЧ (пунктирна лінія)

Як видно з рис.4.7, при зменшенні концентрації молекул ДАЕ у розчині до  $C = 0.7 \times 10^{-6}$  M, під час взаємодії C5F-MTSC у ВФ з Au HЧ та C5F-MTSC у ЗФ з Au HЧ не зафіксовано зростання величини оптичної густини в області довжин хвиль  $\lambda = 600$  нм ÷ 700 нм – розчини систем зберігали червоне забарвлення. У системах C5F-MTSC у ВФ з Au HЧ за концентрації ДАЕ у розчинах ( $C = 3.0 \times 10^{-6}$  M), смуга ЛППР на довжині хвилі 634 нм поступово зникала внаслідок повної агрегації Au HЧ та утворення синьо-сірого осаду, що унеможливлювало їх аналіз методом TEM. На відміну від систем C5F-MTSC у ЗФ з Au HЧ за концентрації

ДАЕ у розчинах (C =  $3,0 \times 10^{-6}$  M), в яких не зафіксовано значне зміщення смуги ЛППР в довгохвильову область та утворення осаду.

На рис.4.8 наведено ТЕМ-знімки систем C5F-MTSC у  $3\Phi$  з Au HЧ отриманих з водно-етанольних розчинів за концентрації  $C_{C5F-MTSC} = 3,0 \times 10^{-6}$  M молекул ДАЕ.



Рисунок 4.8 – ТЕМ-знімки систем C5F-MTSC у 3Ф з Au HЧ отриманих з водно-етанольних розчинів за концентрації молекул ДАЕ C<sub>C5F-MTSC</sub> = 3,0×10<sup>-6</sup> M у різних масштабах: 0,2 мкм та 50 нм

3 ТЕМ-знімків на рис.4.8 видно, що 3Ф молекул C5F-MTSC сприяє утворенню ланцюговоподібних структур та великих ансамблей Au H4. Розчини систем молекул C5F-MTSC у 3Ф з Au H4 отримані за концентрації молекул C<sub>C5F-MTSC</sub> =  $3,0 \times 10^{-6}$  M зберігали стабільність з максимумом оптичної густини на довжині хвилі  $\lambda = 531$  нм та характерне фіолетове забарвлення.

На рис. 4.9 наведено оптичні характеристики водно-етанольних розчинів систем фотохромні молекули - наночастинки на основі ВФ молекул C5F-TSC за різних концентрацій  $C_{\text{ДAE}} = 0.7 \times 10^{-6} \text{ M}; 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}; 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}.$ 



Рисунок 4.9 – Спектри оптичної густини водно-етанольних розчинів систем молекули C5F-TSC у ВФ з Au HЧ отримані за різних концентрацій молекул ДАЕ ( $C_{C5F-TSC} = 0.7 \times 10^{-6}$  M;  $1.0 \times 10^{-6}$  M;  $3.0 \times 10^{-6}$  M) (суцільні лінії). Спектр оптичної густини контрольного розчину Au HЧ (пунктирна лінія)

З рис. 4.9 видно, що в спектрах оптичної густини водно-етанольних розчинів систем ВФ молекули C5F-TSC та Au HЧ:

- за концентрації  $C = 0,7 \times 10^{-6}$  М максимум ЛППР знаходиться на довжині хвилі  $\lambda = 524$  нм зміщення ЛППР складає  $\Delta \lambda = 5$  нм;
- за концентрації C =  $3,0 \times 10^{-6}$  М максимум ЛППР знаходиться на довжині хвилі  $\lambda = 546$  нм зміщення ЛППР складає  $\Delta \lambda = 27$  нм.

Також, зареєстровано зростання значення оптичної густини в області довжин хвиль  $\lambda = 550$  нм ÷ 650 нм .

Отже, як видно з рис.4.9, молекули C5F-TSC у ВФ з концентрацію  $C_{C5F-TSC} = 3,0 \times 10^{-6}$  М у розчині також призводили до агрегації НЧ, але не настільки сильної, порівняно з розчинами молекул C5F-MTSC у ВФ (рис. 4.6) з такою ж концентрацію молекул.

На рис. 4.10 представлено оптичні характеристики водно-етанольних

розчинів систем фотохромні молекули - наночастинки на основі ЗФ молекул C5F-TSC за різних концентрацій  $C_{C5F-TSC} = 0.7 \times 10^{-6} \text{ M}; 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}; 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}.$ 



Рисунок 4.10 – Спектри оптичної густини водно-етанольних розчинів систем молекули C5F-TSC у 3 $\Phi$  з Au HЧ отримані за різних концентрацій молекул ДАЕ (C<sub>C5F-TSC</sub> = 0,7×10<sup>-6</sup> M, 1,0×10<sup>-6</sup> M; 3,0×10<sup>-6</sup> M) (суцільні лінії). Спектр оптичної густини контрольного розчину Au HЧ (пунктирна лінія)

3 рис. 4.10 видно, що в спектрах оптичної густини водно-етанольних розчинів систем 3Ф молекули C5F-TSC та Au HЧ:

- за концентрації молекул C =  $0,7 \times 10^{-6}$  М максимум ЛППР знаходиться на довжині хвилі  $\lambda = 521$  нм зміщення ЛППР складає  $\Delta \lambda = 2$  нм,
- за концентрації молекул C =  $3,0 \times 10^{-6}$  М максимум ЛППР знаходиться на довжині хвилі  $\lambda = 537$  нм зміщення ЛППР складає  $\Delta \lambda = 27$  нм.

Також, зареєстроване на рис. 4.10 зростання значення оптичної густини розчинів систем ЗФ молекули C5F-TSC та Au HЧ в області довжин хвиль  $\lambda = 550$  нм ÷ 650 нм є незначним порівняно із спектрами (рис. 4.9) систем на основі ВФ молекул C5F-TSC та Au HЧ.

Отже, визначено оптимальну концентрацію молекул ДАЕ, яка складає  $C = 1,0 \times 10^{-6}$  М, необхідну для збереження стабільності систем ДАЕ та Au HЧ у водно-етанольних розчинах з об'ємним співвідношенням V(H<sub>2</sub>O):V(EtOH) – 4:1. Результати опубліковано в роботі [120].

Розмір та морфологію систем фотохромні молекули - наночастинки, отриманих на основі розчинів з оптимальною концентрацією молекул ДАЕ  $(C = 1,0 \times 10^{-6} \text{ M})$ , досліджено методом ТЕМ. Результати наведено у підрозділі 4.3.

4.2 Вплив полярності розчинника на оптичні характеристики

Методом оптичної спектрофотометрії визначено вплив полярності розчинника на оптичні характеристики – спектри поглинання розчинів молекул C5F-TSC та C5F-MTSC. Молекули C5F-TSC та C5F-MTSC мають однакове фотохромне ядро та схожі периферійні групи. Периферійні замісники молекули C5F-MTSC модифіковано додатковою метильною групою (CH<sub>3</sub>), зв'язаною через атом сульфуру, на відміну від молекул C5F-TSC.

На початковому етапі необхідно було підібрати розчинник для дослідження оптичних характеристик розчинів систем фотохромні молекули - наночастинки при взаємодії молекул ДАЕ (C5F-TSC, C5F-MTSC) та Au HЧ. Як розчинник було використано етанол та водно-етанольну суміш. Полярність розчинника визначалася об'ємним співвідношенням води до етанолу V(H<sub>2</sub>O):V(EtOH) – 4:1.

Спектри поглинання розчинів молекул C5F-TSC за концентрації  $C_{\text{ДAE}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$  в етанолі та водно-етанольній суміші наведено на рис. 4.11

Внаслідок впливу УФ випромінювання відбувається циклізація ВФ молекул ДАЕ та формується характерна смуга поглинання ЗФ молекул ДАЕ у

95

видимому діапазоні довжин хвиль  $\Delta \lambda = 450$  нм ÷ 700 нм в обох розчинниках. Зворотній процес циклореверсії ЗВ форми молекул ДАЕ було індуковано випромінюванням у видимому діапазоні довжин хвиль  $\Delta \lambda = 500$  нм ÷ 700 нм, що призводить до відновлення вихідного спектру ВФ молекул ДАЕ.



Рисунок 4.11 – Спектри поглинання етанольних та водно-етанольних розчинів молекул C5F-TSC за концентрації молекул C<sub>ДАЕ</sub> = 1,0×10<sup>-5</sup> M. На вставці представлено структурну формулу периферійної групи TSC

У розчині етанолу (1,69 D, EtOH) максимум поглинання 3Ф молекул C5F-TSC зареєстровано на  $\lambda_{max} = 580$  нм, тоді як для молекул C5F-MTSC –  $\lambda_{max} = 575$  нм. У більш полярному розчині води/етанолу (1.81 D, H<sub>2</sub>O/EtOH), спостерігається зменшення величини поглинання та зміщення максимумів поглинання 3Ф обох молекул на  $\Delta \lambda = 5$  нм, що відповідає  $\lambda_{max}$ (C5F-TSC) = 575 нм та  $\lambda_{max}$ (C5F-MTSC) = 570 нм.

Спектри поглинання розчинів молекул C5F-MTSC за концентрації  $C_{\text{ДAE}} = 1,0 \times 10^{-5}$  M в етанолі та водно-етанольній суміші наведено на рис. 4.12



Рисунок 4.12 – Спектри поглинання етанольних та водно-етанольних розчинів молекул C5F-MTSC за концентрації молекул C<sub>ДAE</sub> = 1,0×10<sup>-5</sup> M. На вставці представлено структурну формулу периферійної групи MTSC

На рис. 4.13 представлено залежність величини поглинання на довжині хвилі λ = 580 нм від концентрації молекул C5F-TSC в розчині етанолу.



Рисунок 4.13 – Поглинання розчинів молекул C5F-TSC в розчині етанолу в залежності від концентрації молекул ДАЕ на довжині хвилі λ = 580 нм

Як видно з рис. 4.13, при збільшенні концентрації молекул ДАЕ в розчині лінійно зростає величина поглинання ЗФ молекули.

Результати представлені на рис. 4.11 та рис. 4.12 свідчать, що процес циклізації молекул C5F-TSC та C5F-MTSC відбувається в 2 рази ефективніше в етанолі, ніж у водно-етанольній суміші, що проявляється у більшому значенні величини поглинання 3Ф при однаковій концентрації [120]. У розчині етанолу молекула ДАЕ у збудженому стані переважно стабілізується у планарній конформації, яка є близькою до 3Ф молекули. У водно-етанольному розчині молекули ДАЕ переважно стабілізуються у розгорнутій конформації [121-123].

Методом оптичної спектрофотометрії визначено, що водно-етанольна суміш може бути використана як розчинник для дослідження систем фотохромні молекули - наночастинки. При адсорбції молекул на поверхні наночастинок має значення їх орієнтація. Розгорнута конформація переважає у більш полярному розчиннику. Тому використання саме водно-етанольних розчинів має ряд переваг, а саме:

- незначна кількість етанолу, що додається до водного розчину НЧ, ініціює мінімальну агрегацію НЧ;
- призводить до зв'язування молекули з двома Au HЧ, оскільки, периферійні групи TSC та MTSC є більш віддаленими у просторі (за рахунок розгорнутої конформації).

## 4.3 Вплив периферійних груп молекул ДАЕ на процеси агрегації

#### наночастинок золота

Проведено порівняльний аналіз впливу TSC та MTSC груп молекул на процеси агрегації Au HЧ при взаємодії з ВФ та ЗФ молекул ДАЕ у водноетанольних розчинах [120]. На рис. 4.14 наведено ТЕМ-знімки та розподіли агрегатів за кількістю НЧ систем ВФ та 3Ф молекул: C5F-MTSC та C5F-TSC з Au HЧ за концентрації молекул  $C_{\text{ДAE}} = 1,0 \times 10^{-6}$  М.



Рисунок 4.14 – (а, б) ТЕМ-знімки та (в, г) розподіли агрегатів за кількістю НЧ систем ВФ та ЗФ молекул: (а, в) C5F-MTSC та (б, г) C5F-TSC з Au HЧ за концентрації молекул C<sub>ДAE</sub> = 1,0×10<sup>-6</sup> M

Як видно з рис. 4.14, при взаємодії Au HY з C5F-TSC характерно утворення в 4 рази більших агрегатів (до 80 HY), тоді як при взаємодії Au HY з C5F-MTSC – до 20 HY, що пов'язано з більш вираженими донорними властивостями TSC груп [120].

На рис. 4.15 наведено ТЕМ-знімки розчинів та розподіли агрегатів за кількістю НЧ систем ВФ та ЗФ молекули C5F-TSC та Au HЧ за концентрації розчинів  $C_{\text{ДАЕ}} = 3,0 \times 10^{-6} \text{ M}.$ 



(a)

C5F-TSC (ВФ) + Au НЧ





Рисунок 4.15 – (а) ТЕМ-знімки та (б) розподіли агрегатів за кількістю НЧ систем ВФ та 3Ф молекули C5F-TSC та Au HЧ за концентрації розчинів

 $C_{\text{ДAE}} = 3,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 

Як видно з рис. 4.15, а), при взаємодії Au HЧ з молекулами C5F-TSC у ВФ формуються численні агрегати розміром від 40 НЧ до 80 НЧ, в той же час для закритої форми такі ансамблі формувались у кількості до 20 НЧ ÷ 30 НЧ (рис. 4.15, б)).

При взаємодії з Au HЧ у водно-етанольних розчинах, ВФ обох типів молекул (C5F-TSC, C5F-MTSC) ініціює утворення більших агрегатів (до 80 НЧ), а отже сильнішу агрегацію Au HЧ, ніж ЗФ молекули (рис. 4.14; рис. 4.15).

Периферійні групи молекул ДАЕ у ВФ рознесені у просторі (розміщуються «з різних боків» відносно фотохромного ядра), на відміну від ЗФ молекули. Тобто, ймовірність взаємодії однієї молекули з двома різними НЧ збільшується, що поясняє більш виражену агрегацію за участю ВФ молекули, відповідно до спектрів поглинання (рис. 4.6; рис. 4.9) та ТЕМ-знімків (рис. 4.14; рис. 4.15).

При порівнянні TSC та MTSC периферійних груп варто брати до уваги їх здатність донувати електрони при утворенні зв'язку. Адсорбція TSC груп може відбуватись за участю атомів сульфуру та нітрогену. Тоді як адсорбція MTSC груп може відбуватись за участі атомів нітрогену, при цьому сульфур не бере участі у формуванні зв'язку. Таким чином, у розчинах систем фотохромні молекули - наночастинки існує виражена різниця як у оптичних характеристиках (рис. 4.9; рис. 4.10), так і у процесах їх взаємодії з Au HЧ (рис. 4.14) в залежності як від структури периферійних груп (C5F-TSC, C5F-MTSC, рис. 4.1), так і від форми (ВФ, ЗФ) молекул.

Також, визначено оптимальну концентрацію молекул ДАЕ в розчині, яка є необхідною для формування стабільних розчинів систем. Для водно-етанольних розчинів V(H2O):V(EtOH) з об'ємними співвідношеннями 4:1 оптимальна концентрація становить  $C_{\text{ДAE}} = 1,0 \times 10^{-6}$  М.

101

1. 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 фотохромні молекули - наночастинки.

2. Визначено оптимальну концентрацію молекул діарилетенів, необхідну для збереження стабільності систем фотохромні молекули - наночастинки, яка що для водно-етанольних розчинів V(H<sub>2</sub>O):V(EtOH) з об'ємними співвідношеннями 4:1 становить C = 1,0×10<sup>-6</sup> M.

3. Методами оптичної спектрофотометрії та трансмійсійної електронної мікроскопії досліджено оптичні характеристики систем фотохромні молекули - наночастинки в розчинах. Визначено, що при взаємодії молекул C5F-TSC характерно утворення в 4 рази більших агрегатів наночастинок золота (до 80 наночастинок) в порівнянні з молекулами C5F-MTSC (до 20 наночастинок), пов'язано більш вираженими TSC 3 донорними властивостями ЩО периферійних груп.

# ВИСНОВКИ ДО ДИСЕРТАЦІЇ

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.

3. Методом «збудження-зондування» досліджено вплив структурних модифікацій фотохромного ядра та функціональних замісників: ацетилововмісних, 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 терфеніазол-вмісних похідних складають щонайменше 0,35 пс та терфеніазолвмісних 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) зв'язків між фотохромним ядром та функціональними групами, фотохімічна активність замісників.

103

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 збуджені 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 квантовий вихід процесу циклізації молекуле збуджується на вищий енергетичний рівень (S<sub>n</sub>), 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 характеристик систем фуран-вмісних оптичних молекул діарилетенів - наночастинок золота. Визначено оптимальну концентрацію діарилетенів, необхідну для молекул збереження стабільності системи фотохромні молекули - наночастинки, що складає C = 1,0×10<sup>-6</sup> M для водноетанольних 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, шо лля 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 тіосемікарбазонних вираженими донорними властивостями функціональних груп.

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

104

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Irie, M. (2013) New Frontiers in Photochromism, 1 ed., Springer Japan.

2. Bandara, H. M. D., and Burdette, S. C. (2012) Photoisomerization in different classes of azobenzene, *Chemical Society Reviews* 41, 1809-1825.

3. Merino, E. (2011) Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials, *Chemical Society Reviews* 40, 3835-3853.

4. Waldeck, D. H. (1991) Photoisomerization dynamics of stilbenes, *Chemical Reviews* 91, 415-436.

5. Cantrill, S. J., Rowan, S. J., and Stoddart, J. F. (1999) Rotaxane Formation under Thermodynamic Control, *Organic Letters* 1, 1363-1366.

6. Schaudel, B., Guermeur, C., Sanchez, C., Nakatani, K., and Delaire, J. A. (1997) Spirooxazine- and spiropyran-doped hybrid organic–inorganic matrices with very fast photochromic responses, *Journal of Materials Chemistry* 7, 61-65.

7. Berkovic, G., Krongauz, V., and Weiss, V. (2000) Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches, *Chemical Reviews* 100, 1741-1754.

8. Yokoyama, Y. (2000) Fulgides for Memories and Switches, *Chemical Reviews* 100, 1717-1740.

9. Nakamura, S., and Irie, M. (1988) Thermally irreversible photochromic systems. A theoretical study, *The Journal of Organic Chemistry* 53, 6136-6138.

10. Irie, M., Fukaminato, T., Matsuda, K., and Kobatake, S. (2014) Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators, *Chemical Reviews* 114, 12174-12277.

11. Nakatani, K., Piard, J., Yu, P., and Métivier, R. (2016) Introduction: Organic Photochromic Molecules, *Photochromic Materials*, 1-45.

12. Irie, M. (2010) Photochromism of diarylethene molecules and crystals, *Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci* 86, 472-483. 13. Zhang, J., and Tian, H. (2018) The Endeavor of Diarylethenes: New Structures, High Performance, and Bright Future, *Advanced Optical Materials* 6, 1701278.

14. Irie, M. (2015) Discovery and development of photochromic diarylethenes, *Pure and Applied Chemistry* 87, 617-626.

15. Li, X., Zou, Q., and Ågren, H. (2015) Photochromic Diarylethenes with Heterocyclic Aromatic Rings: Correlation between Thermal Bistability and Geometrical Characters of Transition States, *The Journal of Physical Chemistry A* 119, 9140-9147.

16. Irie, M. (2002) Diarylethenes with Heterocyclic Aryl Groups, In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 1: Main Photochromic Families* (Crano, J. C., and Guglielmetti, R. J., Eds.), 207-222, Springer US, Boston, MA.

17. Sponza, A. D., Liu, D., Chen, E. P., Shaw, A., Diawara, L., and Chiu, M. (2020) Synthesis strategies for non-symmetric, photochromic diarylethenes, *Organic & Biomolecular Chemistry* 18, 7238-7252.

18. Yamaguchi, T., Fujita, Y., Nakazumi, H., Kobatake, S., and Irie, M. (2004) Photochromic properties of diarylethene derivatives having chryso[b]thiophene rings, *Tetrahedron* 60, 9863-9869.

19. Tatsumi, Y., Kitai, J.-i., Uchida, W., Ogata, K., Nakamura, S., and Uchida, K. (2012) Photochromism of 1,2-Bis(2-thienyl)perfluorocyclopentene Derivatives: Substituent Effect on the Reactive Carbon Atoms, *The Journal of Physical Chemistry A* 116, 10973-10979.

20. Chen, K. J., Laurent, A. D., and Jacquemin, D. (2014) Strategies for Designing Diarylethenes as Efficient Nonlinear Optical Switches, *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 4334-4345.

21. Nakamura, S., Uchida, K., and Hatakeyama, M. (2013) Potential Energy Surfaces and Quantum Yields for Photochromic Diarylethene Reactions, *Molecules* 18, 5091–5103.

22. Kitai, J.-i., Kobayashi, T., Uchida, W., Hatakeyama, M., Yokojima, S., Nakamura, S., and Uchida, K. (2012) Photochromism of a Diarylethene Having an Azulene Ring, *The Journal of Organic Chemistry* 77, 3270-3276.

23. Morimoto, M., Sumi, T., and Irie, M. (2017) Photoswitchable Fluorescent Diarylethene Derivatives with Thiophene 1,1-Dioxide Groups: Effect of Alkyl Substituents at the Reactive Carbons, *Materials* 10.

24. Liu, G., Liu, M., Pu, S., and Fan, C. (2011) Synthesis, photochromism and holographic optical recording of a novel diarylethene bearing a pyrrole unit, *Journal of Physics: Conference Series* 276, 012179.

25. Pu, S., Wang, R., Liu, G., Liu, W., Cui, S., and Yan, P. (2012) Photochromism of new unsymmetrical diarylethene derivatives bearing both benzofuran and thiophene moieties, *Dyes and Pigments* 94, 195-206.

26. Herder, M., Schmidt, B. M., Grubert, L., Patzel, M., Schwarz, J., and Hecht, S. (2015) Improving the fatigue resistance of diarylethene switches, *J Am Chem Soc* 137, 2738-2747.

27. Mendive-Tapia, D., Perrier, A., Bearpark, M. J., Robb, M. A., Lasorne, B., and Jacquemin, D. (2014) New insights into the by-product fatigue mechanism of the photoinduced ring-opening in diarylethenes, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 18463-18471.

28. Irie, M. (2000) Diarylethenes for Memories and Switches, *Chemical Reviews* 100, 1685-1716.

29. Ishibashi, Y., Umesato, T., Kobatake, S., Irie, M., and Miyasaka, H. (2012) Femtosecond Laser Photolysis Studies on Temperature Dependence of Cyclization and Cycloreversion Reactions of a Photochromic Diarylethene Derivative, *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 4862-4869.

30. Takami, S., Kobatake, S., Kawai, T., and Irie, M. (2003) Extraordinarily High Thermal Stability of the Closed-ring Isomer of 1,2-Bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)perfluorocyclopentene, *Chemistry Letters* 32, 892-893.

31. Nakashima, T., Atsumi, K., Kawai, S., Nakagawa, T., Hasegawa, Y., and Kawai, T. (2007) Photochromism of Thiazole-Containing Triangle Terarylenes, *European Journal of Organic Chemistry*, 3212-3218.

32. Kitagawa, D., Sasaki, K., and Kobatake, S. (2011) Correlation between Steric Substituent Constants and Thermal Cycloreversion Reactivity of Diarylethene Closed-Ring Isomers, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 84, 141-147.

33. Dulić, D., Kudernac, T., Pužys, A., Feringa, B. L., and van Wees, B. J. (2007) Temperature Gating of the Ring-Opening Process in Diarylethene Molecular Switches, *Advanced Materials* 19, 2898-2902.

34. Yun, C., You, J., Kim, J., Huh, J., and Kim, E. (2009) Photochromic fluorescence switching from diarylethenes and its applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 10, 111-129.

35. Ai, Q., Pang, S., and Ahn, K. H. (2016) Photoswitchable "Turn-on" Fluorescence Diarylethenes: Substituent Effects on Photochemical Properties and Electrochromism, *Chemistry* 22, 656-662.

36. Fukaminato, T., Tanaka, M., Doi, T., Tamaoki, N., Katayama, T., Mallick, A., Ishibashi, Y., Miyasaka, H., and Irie, M. (2010) Fluorescence photoswitching of a diarylethene-perylenebisimide dyad based on intramolecular electron transfer, *Photochemical & Photobiological Sciences* 9, 181-187.

37. Jeong, Y.-C., Park, D. G., Lee, I. S., Yang, S. I., and Ahn, K.-H. (2009) Highly fluorescent photochromic diarylethene with an excellent fatigue property, *Journal of Materials Chemistry* 19, 97-103.

38. Pu, S., Zheng, C., Le, Z., Liu, G., and Fan, C. (2008) Substituent effects on the properties of photochromic diarylethenes, *Tetrahedron* 64, 2576-2585.

39. Irie, M., Sakemura, K., Okinaka, M., and Uchida, K. (1995) Photochromism of Dithienylethenes with Electron-Donating Substituents, *The Journal of Organic Chemistry* 60, 8305-8309.

40. Briechle, B. M., Kim, Y., Ehrenreich, P., Erbe, A., Sysoiev, D., Huhn, T., Groth, U., and Scheer, E. (2012) Current-voltage characteristics of single-molecule
diarylethene junctions measured with adjustable gold electrodes in solution, *Beilstein J* Nanotechnol 3, 798-808.

41. Kim, Y., Hellmuth, T. J., Sysoiev, D., Pauly, F., Pietsch, T., Wolf, J., Erbe, A., Huhn, T., Groth, U., Steiner, U. E., and Scheer, E. (2012) Charge Transport Characteristics of Diarylethene Photoswitching Single-Molecule Junctions, *Nano Letters* 12, 3736-3742.

42. Sysoiev, D., Fedoseev, A., Kim, Y., Exner, T. E., Boneberg, J., Huhn, T., Leiderer, P., Scheer, E., Groth, U., and Steiner, U. E. (2011) Synthesis and Photoswitching Studies of Difurylperfluorocyclopentenes with Extended  $\pi$ -Systems, *Chemistry – A European Journal* 17, 6663-6672.

43. Sysoiev, D., Yushchenko, T., Scheer, E., Groth, U., Steiner, U. E., Exner, T. E., and Huhn, T. (2012) Pronounced effects on switching efficiency of diarylcycloalkenes upon cycloalkene ring contraction, *Chemical Communications* 48, 11355-11357.

44. Barone, V., Cacelli, I., Ferretti, A., and Visciarelli, M. (2014) Electron Transport Properties of Diarylethene Photoswitches by a Simplified NEGF-DFT Approach, *The Journal of Physical Chemistry B* 118, 4976-4981.

45. Li, J., Speyer, G., and Sankey, O. F. (2004) Conduction Switching of Photochromic Molecules, *Physical Review Letters* 93, 248302.

46. Rullière, C. (2005) *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*, Springer, New York.

47. Diels, J.-C., and Rudolph, W. (2006) 5 - Ultrashort Sources I: Fundamentals, In *Ultrashort Laser Pulse Phenomena (Second Edition)* (Diels, J.-C., and Rudolph, W., Eds.), 277-339, Academic Press, Burlington.

48. Ахманов С.А., В. В. А., Чиркин А.С. (1988) Оптика фемтосекундных лазерных импульсов, М.: Наука.

49. Денисов, Е. Т., Саркисов, О.М.,.Лихтенштейн, Г.И (2000) *Химическая кинетика*, М.: Химия.

50. Wang, Q. Z., Ho, P. P., and Alfano, R. R. (2016) Supercontinuum Generation in Condensed Matter, In *The Supercontinuum Laser Source: The Ultimate White Light* (Alfano, R. R., Ed.), 33-100, Springer New York, New York, NY.

51. Alfano, R. R. (2006) The supercontinuum laser source : fundamentals with updated references.

52. Baskin, J. S., and Zewail, A. H. (2001) Freezing Atoms in Motion: Principles of Femtochemistry and Demonstration by Laser Stroboscopy, *Journal of Chemical Education* 78, 737.

53. Dantus, M. (2001) Ultrafast Probing and Control of Molecular Dynamics: Beyond the Pump-Probe Method, *Femtochemistry*, 169-187.

54. 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, *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 11941-11952.

55. 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, *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 11261-11271.

56. Megerle, U., Pugliesi, I., Schriever, C., Sailer, C. F., and 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.

57. Riedle, E., and Wenninger, M. (2020) Time resolved spectroscopy in photocatalysis, In *Chemical Photocatalysis* (König, B., Ed.), 443-502, De Gruyter.

58. Ward, C. L., and Elles, C. G. (2012) Controlling the Excited-State Reaction Dynamics of a Photochromic Molecular Switch with Sequential Two-Photon Excitation, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3, 2995-3000.

59. Norrish, R. G. W., and Porter, G. (1949) Chemical Reactions Produced by Very High Light Intensities, *Nature* 164, 658-658.

60. Porter, G. N., and Norrish, R. G. W. (1950) Flash photolysis and spectroscopy. A new method for the study of free radical reactions, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 200, 284-300.

61. Murata, R., Yago, T., and Wakasa, M. (2011) Cyclization Reaction of Diarylethene through the Triplet Excited State, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 84, 1336-1338.

62. Zewail, A. H. (1988) Laser Femtochemistry, Science 242, 1645.

63. Hania, P. R., Telesca, R., Lucas, L. N., Pugzlys, A., van Esch, J., Feringa, B. L., Snijders, J. G., and Duppen, K. (2002) An Optical and Theoretical Investigation of the Ultrafast Dynamics of a Bisthienylethene-Based Photochromic Switch, *The Journal of Physical Chemistry A* 106, 8498-8507.

64. Ern, J., Bens, A., Martin, H. D., Mukamel, S., Schmid, D., Tretiak, S., Tsiper, E., and Kryschi, C. (2000) Femtosecond reaction dynamics of a photochromic dithienylethene derivative, *Journal of Luminescence* 87-89, 742-744.

65. Ishibashi, Y., Katayama, T., and Miyasaka, H. (2013) Ultrafast Dynamics and Mechanisms of One-Photon and Multiphoton Photochromic Reactions, In *New Frontiers in Photochromism* (Irie, M., Yokoyama, Y., and Seki, T., Eds.), 225-246, Springer Japan, Tokyo.

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

67. Jean-Ruel, H., Gao, M., Kochman, M. A., Lu, C., Liu, L. C., Cooney, R. R., Morrison, C. A., and Miller, R. J. D. (2013) Ring-Closing Reaction in Diarylethene Captured by Femtosecond Electron Crystallography, *The Journal of Physical Chemistry B* 117, 15894-15902.

68. Pontecorvo, E., Ferrante, C., Elles, C. G., and Scopigno, T. (2014) Structural Rearrangement Accompanying the Ultrafast Electrocyclization Reaction of a Photochromic Molecular Switch, *The Journal of Physical Chemistry B* 118, 6915-6921.

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

70. Tamai, N., and Miyasaka, H. (2000) Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems, *Chemical Reviews* 100, 1875-1890.

71. Tamai, N., Saika, T., Shimidzu, T., and Irie, M. (1996) Femtosecond Dynamics of a Thiophene Oligomer with a Photoswitch by Transient Absorption Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry* 100, 4689-4692.

72. Mori, K., Ishibashi, Y., Matsuda, H., Ito, S., Nagasawa, Y., Nakagawa, H., Uchida, K., Yokojima, S., Nakamura, S., Irie, M., and Miyasaka, H. (2011) One-Color Reversible Control of Photochromic Reactions in a Diarylethene Derivative: Three-Photon Cyclization and Two-Photon Cycloreversion by a Near-Infrared Femtosecond Laser Pulse at 1.28 μm, *Journal of the American Chemical Society* 133, 2621-2625.

73. Bertarelli, C., Gallazzi, M. C., Stellacci, F., Zerbi, G., Stagira, S., Nisoli, M., and De Silvestri, S. (2002) Ultrafast photoinduced ring-closure dynamics of a diarylethene polymer, *Chemical Physics Letters 359*, *278-282*.

74. Hania, P. R., Pugzlys, A., Lucas, L. N., de Jong, J. J. D., Feringa, B. L., van Esch, J. H., Jonkman, H. T., and Duppen, K. (2005) Ring Closure Dynamics of BTE-Based Photochromic Switches: Perfluoro- versus Perhydrocyclopentene Derivatives, *The Journal of Physical Chemistry A* 109, 9437-9442.

75. Ishibashi, Y., Fujiwara, M., Umesato, T., Saito, H., Kobatake, S., Irie, M., and Miyasaka, H. (2011) Cyclization Reaction Dynamics of a Photochromic Diarylethene Derivative as Revealed by Femtosecond to Microsecond Time-Resolved Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 4265-4272.

76. Hamdi, I., Buntinx, G., Perrier, A., Devos, O., Jaïdane, N., Delbaere, S., Tiwari, A. K., Dubois, J., Takeshita, M., Wada, Y., and Aloïse, S. (2016) New insights into the photoswitching mechanisms of normal dithienylethenes, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 28091-28100.

77. Woodward, R. B., and Hoffmann, R. (1971) 5 - Theory of Electrocyclic Reactions, In *The Conservation of Orbital Symmetry* (Woodward, R. B., and Hoffmann, R., Eds.), 38-64, Academic Press.

78. Aloïse, S., Sliwa, M., Pawlowska, Z., Réhault, J., Dubois, J., Poizat, O., Buntinx, G., Perrier, A., Maurel, F., Yamaguchi, S., and Takeshita, M. (2010) Bridged Photochromic Diarylethenes Investigated by Ultrafast Absorption Spectroscopy: Evidence for Two Distinct Photocyclization Pathways, *Journal of the American Chemical Society* 132, 7379-7390.

79. Aloise, S., Yibin, R., Hamdi, I., Buntinx, G., Perrier, A., Maurel, F., Jacquemin, D., and Takeshita, M. (2014) The photochemistry of inverse dithienylethene switches understood, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 26762-26768.

80. Russew, M. M., and Hecht, S. (2010) Photoswitches: from molecules to materials, *Adv Mater* 22, 3348-3360.

81. Klajn, R., Stoddart, J. F., and Grzybowski, B. A. (2010) Nanoparticles functionalised with reversible molecular and supramolecular switches, *Chemical Society Reviews* 39, 2203-2237.

82. Nishi, H., Asahi, T., and Kobatake, S. (2009) Light-Controllable Surface Plasmon Resonance Absorption of Gold Nanoparticles Covered with Photochromic Diarylethene Polymers, *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 17359-17366.

83. Natali, M., and Giordani, S. (2012) Molecular switches as photocontrollable "smart" receptors, *Chemical Society Reviews* 41, 4010-4029.

84. Margulies, D., Felder, C. E., Melman, G., and Shanzer, A. (2007) A Molecular Keypad Lock: A Photochemical Device Capable of Authorizing Password Entries, *Journal of the American Chemical Society* 129, 347-354.

85. Zhang, C., Pu, S., Sun, Z., Fan, C., and Liu, G. (2015) Highly Sensitive and Selective Fluorescent Sensor for Zinc Ion Based on a New Diarylethene with a Thiocarbamide Unit, *The Journal of Physical Chemistry B* 119, 4673-4682.

86. Pu, S., Tang, H., Chen, B., Xu, J., and Huang, W. (2006) Photochromic diarylethene for two-photon 3D optical storage, *Materials Letters* 60, 3553-3557.

87. Zhang, Z., Wang, W., Jin, P., Xue, J., Sun, L., Huang, J., Zhang, J., and Tian, H. (2019) A building-block design for enhanced visible-light switching of diarylethenes, *Nature Communications* 10, 4232.

88. Leydecker, T., Herder, M., Pavlica, E., Bratina, G., Hecht, S., Orgiu, E., and Samorì, P. (2016) Flexible non-volatile optical memory thin-film transistor device with over 256 distinct levels based on an organic bicomponent blend, *Nature Nanotechnology* 11, 769-775.

89. Andréasson, J., Pischel, U., Straight, S. D., Moore, T. A., Moore, A. L., and Gust, D. (2011) All-Photonic Multifunctional Molecular Logic Device, *Journal of the American Chemical Society* 133, 11641-11648.

90. Uchida, K., Saito, M., Murakami, A., Nakamura, S., and Irie, M. (2003) Non-Destructive Readout of the Photochromic Reactions of Diarylethene Derivatives Using Infrared Light, *Advanced Materials* 15, 121-125.

91. Gemayel, M. E., Börjesson, K., Herder, M., Duong, D. T., Hutchison, J. A., Ruzié, C., Schweicher, G., Salleo, A., Geerts, Y., Hecht, S., Orgiu, E., and Samorì, P. (2015) Optically switchable transistors by simple incorporation of photochromic systems into small-molecule semiconducting matrices, *Nature Communications* 6, 6330.

92. Kim, D., Jeong, H., Lee, H., Hwang, W.-T., Wolf, J., Scheer, E., Huhn, T., Jeong, H., and Lee, T. (2014) Flexible Molecular-Scale Electronic Devices Composed of Diarylethene Photoswitching Molecules, *Advanced Materials* 26, 3968-3973.

93. Morimoto, M., and Irie, M. (2010) A Diarylethene Cocrystal that Converts Light into Mechanical Work, *Journal of the American Chemical Society* 132, 14172-14178.

94. Szaciłowski, K. (2012) Molecular Logic Gates, Infochemistry, 249-322.

95. Chen, H., Cheng, N., Ma, W., Li, M., Hu, S., Gu, L., Meng, S., and Guo, X. (2016) Design of a Photoactive Hybrid Bilayer Dielectric for Flexible Nonvolatile Organic Memory Transistors, *ACS Nano* 10, 436-445.

96. Feringa, B. L. (2007) The Art of Building Small: From Molecular Switches to Molecular Motors, *The Journal of Organic Chemistry* 72, 6635-6652.

97. Balzani, V., Semeraro, M., Venturi, M., and Credi, A. (2011) Reading and Powering Molecular Machines by Light, *Molecular Switches*, 595-627.

98. Szymański, W., Beierle, J. M., Kistemaker, H. A. V., Velema, W. A., and Feringa,
B. L. (2013) Reversible Photocontrol of Biological Systems by the Incorporation of Molecular Photoswitches, *Chemical Reviews* 113, 6114-6178.

99. Luchita, G., Bondar, M. V., Yao, S., Mikhailov, I. A., Yanez, C. O., Przhonska, O. V., Masunov, A. E., and Belfield, K. D. (2011) Efficient Photochromic Transformation of a New Fluorenyl Diarylethene: One- and Two-Photon Absorption Spectroscopy, *ACS Applied Materials & Interfaces* 3, 3559-3567.

100. Snegir, S. V., Marchenko, A. A., Yu, P., Maurel, F., Kapitanchuk, O. L., Mazerat, S., Lepeltier, M., Léaustic, A., and Lacaze, E. (2011) STM Observation of Open- and Closed-Ring Forms of Functionalized Diarylethene Molecules Self-Assembled on a Au(111) Surface, *The Journal of Physical Chemistry Letters* <u>2</u>, 2433-2436.

101. Snegir, S. V., Yu, P., Maurel, F., Kapitanchuk, O. L., Marchenko, A. A., and Lacaze, E. (2014) Switching at the Nanoscale: Light- and STM-Tip-Induced Switch of a Thiolated Diarylethene Self-Assembly on Au(111), *Langmuir* 30, 13556-13563.

102. Wirth, J., Hatter, N., Drost, R., Umbach, T. R., Barja, S., Zastrow, M., Rück-Braun, K., Pascual, J. I., Saalfrank, P., and Franke, K. J. (2015) Diarylethene Molecules on a Ag(111) Surface: Stability and Electron-Induced Switching, *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 4874-4883.

103. Snegir, S., Mukha, I., Sysoiev, D., Lacaze, E., Huhn, T., and Pluchery, O. (2016) Optically controlled properties of nanoparticles stabilised by photochromic difurylethene-base diarylethenes, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 47, 229-236.

104. Snegir, S. V., Khodko, A. A., Sysoiev, D., Lacaze, E., Pluchery, O., and 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.

105. Stetsenko, M. O., Rudenko, S. P., Maksimenko, L. S., Serdega, B. K., Pluchery, O., and Snegir, S. V. (2017) Optical Properties of Gold Nanoparticle Assemblies on a Glass Surface, *Nanoscale Research Letters* 12, 348.

106. Takahashi, R., Kaneko, S., Fujii, S., and Kiguchi, M. (2014) Photochromic reaction of the diarylethene derivative on Au nanoparticles, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 6, 015006.

107. Russo, R., Fihey, A., Mennucci, B., and Jacquemin, D. (2016) Theoretical Quantification of the Modified Photoactivity of Photochromes Grafted on Metallic Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* 120, 21827-21836.

108. Yamaguchi, H., Matsuda, K., and Irie, M. (2007) Excited-State Behavior of a Fluorescent and Photochromic Diarylethene on Silver Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 3853-3862.

109. Thompson, W. H., Kiefer, P. M., and Hynes, J. T. (2001) Transition State Theory and Reaction Dynamics – An Overview, *Femtochemistry*, 87-96.

110. 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, 45-74.

111. 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.

112. Rullière, C., Amand, T., and Marie, X. (1998) Spectroscopic Methods for Analysis of Sample Dynamics, In *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments* (Rullière, C., Ed.), 203-259, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

113. Schmidhammer, U., Roth, S., Riedle, E., Tishkov, A. A., and Mayr, H. (2005) Compact laser flash photolysis techniques compatible with ultrafast pump-probe setups, *Review of Scientific Instruments* 76, 093111.

116

114. Megerle, U., Lechner, R., König, B., and Riedle, E. (2010) Laboratory apparatus for the accurate, facile and rapid determination of visible light photoreaction quantum yields, *Photochemical & Photobiological Sciences* 9, 1400-1406.

115. Parker, C. A., and Bowen, E. J. (1953) A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate, *Proceedings of the Royal Society of London*. *Series A. Mathematical and Physical Sciences* 220, 104-116.

116. Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E., and Schmidt, R. (2004) Chemical actinometry (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 76, 2105-2146.

117. Turkevich, J., Stevenson, P. C., and Hillier, J. (1951) A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discussions of the Faraday Society* 11, 55-75.

118. Sendler, T., Luka-Guth, K., Wieser, M., Lokamani, Wolf, J., Helm, M., Gemming, S., Kerbusch, J., Scheer, E., Huhn, T., and Erbe, A. (2015) Light-Induced Switching of Tunable Single-Molecule Junctions Advanced Science, *Advanced Science* 2(5).

119. 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.

120. Khodko, A., Kachalova, N., Scherbakov, S., Eremenko, A., and Mukha, I. (2017) Effects of Photochromic Furan-Based Diarylethenes on Gold Nanoparticles Aggregation, *Nanoscale Res Lett* 12, 271.

121. Ishibashi, Y., Umesato, T., Fujiwara, M., Une, K., Yoneda, Y., Sotome, H., Katayama, T., Kobatake, S., Asahi, T., Irie, M., and Miyasaka, H. (2016) Solvent Polarity Dependence of Photochromic Reactions of a Diarylethene Derivative As Revealed by Steady-State and Transient Spectroscopies, *The Journal of Physical Chemistry C* 120, 1170-1177.

122. Vázquez, A., and Nudelman, N. S. (2012) Photokinetics of two novel photochromic diarylethenes derived from benzothiophene, *International Journal of Chemical Kinetics* 44, 736-744.

123. Kobatake, S., Terakawa, Y., and Imagawa, H. (2009) Solvent effect on photochromism of a dithienylperfluorocyclopentene having diethylamino group, *Tetrahedron* 65, 6104-6108.

## ДОДАТОК А

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, I. P., Sysoiev, D. O., Huhn, T., Snegir, S. V. and 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. and Snegir, S. (2017) Ultrafast ring-closing reaction dynamics of a photochromic furan-based difurylethene. *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. and Mukha, I. (2017) Effects of Photochromic Furan-Based Diarylethenes on Gold Nanoparticles Aggregation. *Nanoscale Res Lett*, 12(1), 271.

6. Snegir, S. V., Khodko, A. A., Sysoiev, D., Lacaze, E., Pluchery, O. and 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.

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 derivates. *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 terphenilasole 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 Thiosemicarbanzone 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.