

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Інституту сцинтиляційних матеріалів
Національної академії наук України,
доктору фізико-математичних наук,
професору
ЛИСЕЦЬКОМУ Лонгіну Миколайовичу

ВІДГУК

офіційного опонента,

кандидата фізико-математичних наук,

асистента кафедри експериментальної фізики фізичного факультету

Київського національного університету імені Тараса Шевченка

ЛОСИЦЬКОГО Михайла Юрійовича

на дисертаційну роботу

ПІСКЛОВОЇ Поліни Валеріївни

«Взаємодія J-агрегатів ціанінових барвників, сформованих у тонких плівках та пористих матеріалах», подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки

Актуальність обраної теми дисертації.

Наноструктуровані матеріали з унікальними оптичними властивостями, зокрема на основі органічних люмінесцентних барвників, широко вивчаються для розробки на їх основі сучасних оптоелектронних та фотонних пристроїв, таких як сонячні елементи, інтегровані фотонні системи та світлодіоди нового покоління. Особливий інтерес викликають J-агрегати ціанінових барвників, які демонструють виняткові оптичні властивості, пов'язані з колективізацією електронних збуджень та утворенням екситонів Френкеля.

Незважаючи на значний потенціал J-агрегатів для розробки нових функціональних матеріалів, їх взаємодія у твердотільних наноструктурованих середовищах, таких як тонкі плівки та пористі матриці, досліджена в літературі недостатньо – відсутнє систематичне комплексне дослідження цієї теми.

Метою дисертаційної роботи Пісклової Поліни Валеріївни є проведення глибокого дослідження взаємодії J-агрегатів ціанінових барвників у тонких плівках та пористих матрицях, зосередивши увагу на впливі таких середовищ на їх оптичні властивості та процеси безвипромінювального перенесення енергії.

Результати цього дослідження сприятимуть розширенню розуміння механізмів формування та взаємодії J-агрегатів у наноструктурованих середовищах. Це відкриє нові шляхи для створення ефективних оптичних матеріалів з покращеними характеристиками, що знайдуть широке застосування у фотоніці та оптоелектроніці.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів.

Дисертаційна робота Пісклової Поліни Валеріївни викладена за класичною схемою і складається з п'яти розділів.

У **першому розділі** дисертаційної роботи наведений огляд літератури з питань за тематикою наукового доробку дисертанта. Розглядаються основні оптичні властивості та структура агрегатів органічних люмінофорів, особливості агрегації ціанінових барвників у наноструктурованих матеріалах. Зроблені висновки щодо вибору мети та завдань дисертаційного дослідження.

У **другому розділі** описані техніки, обладнання, оснащення, що використовувались під час наукового пошуку. Серед них методики формування J-агрегатів у твердотільних зразках, техніка нанесення металевої плівки для стабілізації J-агрегатів, методи спектральних досліджень та інші методи характеризації наноструктур.

Третій розділ дослідження фокусується на дослідженні формування та властивостей J-агрегатів барвника 3,3'-дисульфобутил-5,5'-дихлоротіакарбоціанін триетиламонію (ТСС) у різних середовищах. Дослідження аналізують спектральні та морфологічні характеристики ТСС, виявляючи його здатність до утворення як J-, так і H-агрегатів, а також досліджуючи вплив різних факторів, таких як концентрація,

електроліти, рН та тип середовища (водний розчин, полімерна плівка), на формування та оптичні властивості J-агрегатів. Особлива увага приділяється дослідженню екситонних властивостей J-агрегатів, включаючи довжину когерентності екситонів та час життя. Результати дослідження сприяють розумінню механізмів формування J-агрегатів ТСС та визначають шляхи для оптимізації їх властивостей для розробки нових оптичних матеріалів.

Четвертий розділ дослідження присвячений вивченню взаємодії двох карбоціанінових барвників, TDBC і ТСС, в різних середовищах, зокрема в водних розчинах та багат шарових LbL плівках, утворених полікатіоном PDDA. Дослідження в цьому розділі спрямоване на оптимізацію умов формування зразків для досягнення ефективного перенесення енергії між J-агрегатами, зважаючи на потенційне застосування в тонких плівках для покращення поглинання світла в більш широкому діапазоні спектра.

У **п'ятому розділі** досліджується поведінку J-агрегатів ціанінових барвників в пористих матрицях TiO_2 . Встановлено, що ціанінові барвники ефективно адсорбуються на поверхні TiO_2 , що дозволяє енергії екситонів ефективно переходити між ними. Дисертант зосереджує увагу на тому, що тип заряду на поверхні TiO_2 впливає на тип взаємодії між J-агрегатами: позитивний заряд сприяє взаємодії між TDBC і ТСС, а негативний - між PIC і ТСС, це дає можливість в подальшому створити ефективні фотовольтаїчні пристрої з використанням J-агрегатів, оптимізуючи їх властивості за допомогою підбору типу матриці TiO_2 .

Висновки сформульовані відповідно до поставлених завдань, базуються на результатах комплексних теоретичних і експериментальних досліджень та відповідають основному змісту дисертаційної роботи.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.

Основні результати роботи викладено в 3 статтях, 1 з яких опубліковано в журналі "Chem. Phys. Impact", що входить до 2-го квартилю в базі даних Scopus. Ще одна стаття, яка містить результати 4-го розділу дисертації, опублікована в журналі «Функціональні матеріали», який входить до відповідного переліку журналів, затвердженого МОН. Частина результатів також висвітлено в 3-х додаткових

публікаціях, що включає патент на корисну модель. Широка апробація результатів роботи підтверджується 19-ма тезами представницьких наукових конференцій та міжнародних шкіл, де вони викликали значний інтерес колег науковців.

Значущість дослідження для науки і практики.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розширенні фундаментальних знань про взаємодію J-агрегатів ціанінових барвників у різних середовищах, зокрема, в тонких полімерних плівках та пористих матрицях.

Це дослідження відкриває нові можливості:

1. *Контроль над спектральними властивостями*: Розуміння взаємодії J-агрегатів дозволяє керувати їх спектральними характеристиками, що відкриває шлях для розробки матеріалів з керованими оптичними властивостями для різноманітних застосувань.
2. *Створення нових функціональних матеріалів*: Розроблені методи формування J-агрегатів в полімерних плівках та пористих матрицях відкривають можливості для створення нових люмінесцентних матеріалів з потенціалом застосування в різних галузях.
3. *Покращення стабільності органічних люмінофорів*: Метод осадження тонких металевих плівок, застосований у дослідженні, є перспективним інструментом для підвищення фотостабільності органічних люмінесцентних матеріалів.
4. *Розробка нових матеріалів для перетворення сонячної енергії*: Отримані знання та розроблені підходи мають потенціал для створення нових оптичних матеріалів з ефективним поглинанням та перетворенням сонячної енергії.

Таким чином, результати дисертаційного дослідження Пісклової Поліни Валеріївни відкривають шлях для розробки нових матеріалів з покращеними оптичними властивостями, що може знайти застосування в різних сферах, від фотоніки до сонячної енергетики.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації.

При тому, що робота справляє надзвичайно хороше враження, до тексту дисертації можна поставити ряд запитань:

1. “.. спостерігається посилення Н-смуги при $\lambda_{max}^{H1} = 517$ нм (Рис. 3.2 а). Слід зазначити, що це не призводить до появи нових смуг у спектрах люмінесценції; скоріше це призводить лише до підвищення інтенсивності смуги люмінесценції мономерів” (стор. 74) – треба думати, до підвищення інтенсивності мономерної смуги призводить не поява Н-агрегатів (яким чином?), а паралельне з нею збільшення абсолютної кількості мономерів при підвищенні загальної концентрації барвника?

2. “Визначивши спектральні положення Н- та J-смуг, можна отримати ширину екситонної зони, позначену як W , яка дорівнює $4|J|$ ” (стор. 78) – оскільки нижче в роботі встановлено, що Н- та J-смуги в спектрі поглинання барвника ТСС в воді належать незалежним Н- та J-агрегатам, а не єдиній структурі з більш ніж однією молекулою в елементарній комірниці, відстань між максимумами Н- та J-смуг не обов’язково дорівнює ширині екситонної зони J-агрегату. В той же час, з допомогою встановленої таким чином величини W виконується оцінка довжини делокалізації N_c .

3. “Друга компонента часу життя дуже нагадує випромінювання мономера, вносячи внесок у люмінесценцію J-агрегату на довжині хвилі реєстрації (Рис. 3.2 б).” (стор. 78-79) – оскільки було показано, що з мономерів на агрегати здійснюється безвипромінювальне перенесення енергії електронного збудження, то чи не може друга (довга) компонента часу життя збудженого стану агрегатів бодай частково пояснюватися згаданим перенесенням енергії (збуджений стан мономеру живе якраз майже стільки, як друга компонента часу життя агрегату)?

4. Рис. 3.25 (стор. 111) – візуалізація з допомогою часів життя (FLIM) агрегатів ТСС в LbL-плівці виявляє стрижнеподібні структури. З тексту не зовсім зрозуміло, чому відповідають ці структури – якщо J-агрегатам, то чому їх не видно у люмінесцентній мікроскоп (Рис. 3.26)? В той же час, Н-агрегати не люмінесцентні і не мають бути видні з допомогою FLIM-методу. І ще – яким об’єктам відповідають “маленькі сферичні утворення з більш довгими часами загасання, що видно з їх червоного забарвлення на карті візуалізації” (стор. 112) – адже J-агрегати мають менші часи життя збудженого стану, ніж мономер барвника?

5. Чи можна якось пояснити той результат (стор. 126), що LbL-плівка з трьома шарами агрегатів ТДВС стабільніша, ніж плівка з лише одним шаром (яким би товстим не було захисне полімерне покриття)?

6. При визначенні ширин J-смуг для J-агрегатів TDVC і TCC у композитній плівці (Рис. 4.16 а, стор. 133) – як саме розділяли спектри J-агрегатів двох барвників, щоб визначити ширину смуги на половині висоти?

7. Рис. 4.21 а, стор. 139 – як можна пояснити появу H-смуги TCC при збільшенні відстані між шарами? Адже всередині шару нічого не змінюється?

8. *“У бінарному розчині ДМФА:вода (1:9) барвник L-21 зазвичай демонструє низьку агрегацію, причому мономерна смуга ($\lambda_{max}^{mon} = 567,5$ нм) домінує в спектрі поглинання (Рис. 5.5 а, крива 1), тоді як J-агрегати виявляють лише дуже широку ($\Delta\nu_{FWHM} \sim 845$ см⁻¹) і низькоінтенсивну J-смугу ($\lambda_{max}^J = 678$ нм) [51].”* (стор. 151-152) – в підписі до Рис. 5.5а вказано не просто ДМФА:вода, а ДМФА-вода в присутності ДНК, і таке враження, що в тексті аналізується не той спектр, що наведений на Рис. 5.5а. Інакше, з рисунка 5.5а (якщо в тексті аналізували справді спектр, наведений на цьому рисунку) не зрозуміло, чому J-смуга названа дуже широкою, тоді як напівширина її значно менша за заявлені 845 см⁻¹. Крім того, не зрозуміло, чому для J-смуги на Рис. 5.5а оцінити N_c не вдалося, а для значно менш вираженої J-смуги на Рис. 5.5б – вдалося? Знову ж таки, щодо твердження *“Відносно вузька смуга люмінесценції J-агрегатів L-21 з дуже малим стоксовим зсувом є ознакою того, що велика ширина J-смуги зумовлена скоріше неоднорідністю розподілу агрегатів, ніж великим статичним безладом.”* (стор. 152) – смуга поглинання J-агрегатів на Рис. 5.5а не здається помітно ширшою, ніж відповідна смуга люмінесценції.

Разом з тим, всі наведені запитання носять швидше характер наукової дискусії, аніж недоліків роботи, і жодним чином не зменшують загальне позитивне враження про роботу.

Відсутність порушення академічної доброчесності.

У дисертаційній роботі Пісклової Поліни Валеріївни і її наукових публікаціях не виявлено порушень академічної доброчесності, що підтверджено перевіркою на антиплагіат. У дисертації немає схожості з джерелами, що перевищує 1%. Співпадиння переважно припадають на стандартні словосполучення та формулювання, прийняті у науковому середовищі, та цитування інших авторів,

роботи яких присутні у списку використаних джерел.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів дисертація Пісклової Поліни Валеріївни «Взаємодія J-агрегатів ціанінових барвників, сформованих у тонких плівках та пористих матеріалах» повністю відповідає всім вимогам МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та п. 6 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44, а її автор, Пісклова Поліна Валеріївна, безумовно заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки.

Офіційний опонент:

асистент кафедри експериментальної фізики

фізичного факультету

Київського національного університету

імені Тараса Шевченка,

кандидат фізико-математичних наук

Михайло ЛОСИЦЬКИЙ