

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гнапа Богдана Арленовіча "Люмінесцентна спектроскопія міжмолекулярної взаємодії ціанінових барвників DiO, DiI і DiD в нанопористих матрицях SiO<sub>2</sub>", представленої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 - оптика, лазерна фізика.

**Актуальність.** Розвиток нанофотоніки вимагає розробки нових матеріалів, зокрема, нанодисперсних люмінесцентних матеріалів, що виготовляються за простою технологією. Інтерес до наноструктурованих матеріалів пов'язаний як з проявом нових фізичних явищ, які спостерігаються в таких структурах, так і з перспективами створення абсолютно нових матеріалів з широкими функціональними можливостями для різних областей науки, техніки і медицини.

Відомо, що гібридні органіко-неорганічні системи можуть проявляти поліпшені характеристики в порівнянні з їх окремими органічними або неорганічними компонентами. Яскравим прикладом таких систем є композити, складені з лазерно-активних молекул барвників і наночасток різних металів. Впровадження плазмонних наночастинок металів в активні середовища призводить до істотного збільшення в них оптичних процесів, в тому числі і лазерної генерації, що, в свою чергу, відкриває широкі перспективи створення мініатюрних лазерних випромінювачів, перетворювачів частоти, високочутливих сенсорів. Ефекти безвипромінювальної передачі енергії між барвниками, введеними в нанопори золь-гель матриць дозволяють створювати люмінесцентні композитні матеріали з великим стоковим зсувом. На їх основі можуть бути створені активні середовища високоефективних лазерів з керованою довжиною хвилі генерації в заданому спектральному діапазоні.

Ціанінові барвники, які характеризуються вузькими смугами поглинання і люмінесценції, а також значними коефіцієнтами екстинкції і високим квантовим виходом, є перспективним класом барвників для створення нових функціональних матеріалів на базі золь-гель матриць. Але основні закономірності міжмолекулярної взаємодії ціанінових барвників у нанопористих матрицях недостатньо досліджені. Тому, дисертаційна робота, яка присвячена визначенню впливу нанооб'єму пір SiO<sub>2</sub> матриць на люмінесцентні властивості введених в них ціанінових барвників DiI, DiD і DiO в умовах їх взаємодії, є актуальною.

Про те, що тематика роботи належить до пріоритетних напрямів науки говорить і той факт, що дисертаційна робота проводилася відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках ряду держбюджетних НДР, які виконувалися в період 2010-2016 р.р. У цих роботах здобувач брав участь як аспірант і виконавець.

***Дисертаційна робота містить наступні наукові положення:***

- Розроблено методика впровадження поліметинових барвників в нанопористі матриці, що забезпечує оптимальні умови закріплення барвників в порах.

- Вперше здійснено активацію нанопористих кремнеземних матриць низкою ціанінових барвників та досліджені їх випромінювальні властивості в цих умовах. Встановлено значний вплив просторового обмеження мікропор на взаємодію барвників, що приводить до суттєвої модифікації їх спектрально-флуоресцентних характеристик.

- Вперше виявлено вплив послідовності введення ціанінових барвників - донорно-акцепторних пар - в нанопористі матриці на ефективність безвипромінювальної передачі енергії збудження між ними. Встановлено, що найбільша ефективність передачі енергії відбувається в тому випадку, коли першим в матрицю вводиться акцептор, а потім - донор. Це обумовлено неоднаковим впровадженням молекул донора і акцептора в нанопори матриці, а саме більшою кількістю молекул акцептора.

- Встановлено, що перенесення енергії між барвниками, введеними в матриці, більш ефективно у порівнянні з іншими наноструктурованими системами, такими як міцели і ліпосоми, за рахунок зменшеної фрактальної розмірності нанопор  $\text{SiO}_2$  матриць ( $d = 2,74$ ).

- Виявлено формування ексимерів ряду барвників, причому не тільки ціанінових, в умовах їх концентрування в наноб'ємі пір  $\text{SiO}_2$  матриць. Встановлено, що ексимери досліджених в роботі барвників, утворені в  $\text{SiO}_2$  матрицях, мають нетипову для даних систем конфігурацію розорієнтованих димерів, які проявляють батохромну і гіпсохромну смуги в спектрі збудження люмінесценції ексимерів.

Таким чином, дисертаційна робота має достатній ступінь наукової новизни.

***Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації.***

У дисертаційній роботі детально обґрунтовані всі наведені в ній положення і висновки. Достовірність результатів, отриманих в роботі, підтверджується тим, що вони отримані з використанням комплексу різних експериментальних методів, які є добре апробованими в області оптичної спектроскопії, неодноразовим проведенням експериментів, використанням надійних сучасних методів обробки експериментальних даних, а також порівнянням розрахункових результатів з отриманими експериментальними даними. Зокрема, автор розрахував параметри конфігурації ексимерів досліджуваних барвників, встановив фрактальну розмірність нанопор  $\text{SiO}_2$  матриць і визначив її вплив на безвипромінювальне перенесення енергії між ціаніновими барвниками. При проведенні експериментів використовувалися сучасні прилади та обладнання.

**Наукове і практичне значення результатів дисертаційної роботи** полягає, перш за все, в тому, що вони дозволяють глибше зрозуміти основні фізичні процеси переносу енергії між ціаніновими барвниками, а також їх взаємодії, в наноструктурованих середовищах, перш за все - нанопористих кремнеземних матрицях. Результати, пов'язані з безвипромінювальним перенесенням енергії між органічними барвниками, впровадженими в наносистеми з обмеженою геометрією, можуть бути використані для поглиблення уявлень про вплив розмірності систем на процеси перенесення енергії. Отримані експериментальні результати можуть бути дуже корисними при створенні нових матеріалів з керованими оптичними властивостями для потреб нанофотоніки і квантової електроніки, а також пов'язаних галузей науки і техніки. Запропоновані нові методи формування ексимерів в  $\text{SiO}_2$  матрицях можуть бути використаними при розробці нових люмінесцентних функціональних матеріалів для різних застосувань.

**Основні результати дисертації викладені** в 11 наукових публікаціях, з яких 6 статей у спеціалізованих наукових журналах, серед яких половина відноситься до відомих міжнародних журналів (Applied Physics, Journal of Luminescence, Optical Materials) і 5 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях та симпозіумах. Серед опублікованих робіт немає робіт, тотожних за змістом. Кількість і якість опублікованих робіт відповідає встановленим вимогам до кандидатських дисертацій.

#### **Оцінка змісту дисертації.**

Дисертаційна робота містить вступ, чотири розділи і висновки. Її основний матеріал викладено на 115 сторінках.

У **вступі** розкрита актуальність теми, сформульовані мета і завдання дослідження, відзначена наукова новизна і практичне значення отриманих результатів.

**Перший розділ** є аналітичним оглядом літератури за темою дисертації. Тут наведені основні відомості про нанопористі матеріали, поліметинові барвники, різні види агрегації молекул барвників в розчинах і нанопорах.

Розглянуто основні принципи безвипромінювальної передачі енергії збудження між донорно-акцепторними парами барвників в розчинах і нанопорах, а також вплив агрегації барвників на їх спектрально-люмінесцентні властивості. В кінці розділу сформульовані основні завдання, які вирішуються в дисертації.

**Другий розділ** дисертації є методичним. У ньому наведено опис приладів, матеріалів і методів досліджень, що застосовувалися при виконанні роботи. Зокрема, наведено опис методики синтезу  $\text{SiO}_2$  матриць.

У **третьому розділі** наведені результати досліджень впливу просторового обмеження нанопор  $\text{SiO}_2$  матриць на ефекти безвипромінювальної передачі енергії збудження в донорно-акцепторній парі ціанінових барвників. Тут описана методика насичення нанопористих матриць і показано значний вплив послідовності введення барвника-донора і

барвника-акцептора на процеси передачі енергії. Наведено результати досліджень спектрально-люмінесцентних характеристик досліджуваних барвників в середовищах з обмеженою геометрією (міцели ПАР, фосфоліпідні ліпосоми і  $\text{SiO}_2$  матриці). Виявлено істотний вплив неоднорідного розподілу барвників в різних наноструктурованих середовищах на ефекти безвипромінювального перенесення енергії, яке може бути описано параметром фрактальної розмірності.

**Четвертий розділ** присвячений вивченню питань утворення ексимерів різних барвників в порах кремнеземних матриць.

Наведено результати досліджень концентраційних залежностей спектрів люмінесценції часів загасання її барвників, введених в нанопори  $\text{SiO}_2$  матриць. Показано, що в обмеженому об'ємі пор матриць всі досліджені барвники утворюють димери. Використовуючи теорію Каші для розорієнтованих димерів і результати спектральних вимірювань, отриманих в роботі, була встановлена конфігурація ексимерів досліджених барвників.

### **Зауваження по роботі.**

1. В роботі виявлено заміщення одного барвника іншим в порах при їх послідовному введенні в  $\text{SiO}_2$  матриці. Але цей ефект спостерігався тільки для пари барвників DiI і DiD, в той час як в матриці вводилися і інші барвники. Цікаво знати, чи повторюється даний ефект для інших комбінацій барвників?

2. При дослідженні впливу фрактальної розмірності нанопористої системи матриць на безвипромінювальне перенесення енергії між різними барвниками не зрозуміло, чи було враховано вплив формування ексимерів донорів або акцепторів?

3. Дисертація виконана для  $\text{SiO}_2$  матриць з розміром пор 2 нм. Як впливатиме зміна розміру пор на отримані в роботі результати?

4. Не зовсім ясно, чому автор дисертації назвав димери, що утворюються в основному стані ексимерами. Як відомо, класичне визначення ексимерів - це молекули-димери, стійко існуючі тільки в збудженому стані (*excited dimers*). В даній роботі стверджується, що димери з ортогональними дипольними моментами молекул утворюються в основному стані (див., наприклад, стор. 96). При збудженні димеру відбувається поворот дипольного моменту однієї з молекул (збудженої), тобто той же димер тільки з дещо іншою просторовою конфігурацією.

5. В роботі йдеться, що ціанінові барвники володіють інтенсивним поглинанням і високим квантовим виходом люмінесценції. Бажано було б навести конкретні значення перетину поглинання і квантового виходу флуоресценції для використовуваних барвників і їх димерів. Це становить інтерес з точки зору практичного застосування цих структур.

### Висновки.

1. Дисертаційна робота Гнапа Б. А. виконана на актуальну тему, її зміст та отримані результати відповідають паспорту спеціальності 01.04.05 - оптика, лазерна фізика.

2. Дисертація є завершеною роботою, в якій отримані нові науково обґрунтовані результати щодо встановлення механізмів спонтанного випромінювання донорно-акцепторних пар деяких поліметинових барвників в нанопорах кремнеземних матрицях.

3. Дисертаційна робота і автореферат по структурі, змісту та оформленні відповідають встановленим вимогам, що пред'являються до кандидатських дисертацій та авторефератів дисертацій.

4. Результати дисертаційних досліджень досить повно викладені в опублікованих роботах.

5. Автореферат досить повно відображає зміст і основні положення дисертації.

6. Наведені зауваження до дисертації не впливають на основні результати і висновки роботи.

У зв'язку з вище викладеним вважаю, що Гнап Богдан Арленович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 - оптика, лазерна фізика.

Офіційний опонент,  
доктор фіз.-мат. наук, професор



Підпис доктора фіз.-мат. наук,  
професора М.І. Дзюбенка засвідчую:  
вчений секретар ІРЕ ім. О.Я.Усикова  
НАН України, кандидат фіз.-мат. наук

І.Є. Почаніна

«15» лютого 2017 р