

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу «ФОТОЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ У МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПОЗИТНИХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ» Вербицького Анатолія Борисовича, подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - Фізика твердого тіла
04 – Фізичні науки

Актуальність теми виконаної роботи. Актуальність обраної дисертантом теми не викликає жодних сумнівів – створення композитних систем на основі широкого класу барвників, вуглецевих нанотрубок, поліаценів та перспективи їх практичного застосування у різних галузях науки та техніки, у першу чергу, у молекулярній фотоелектроніці, зокрема, як сенсорів та фоточутливих шарів, є нагальною та важливою.

Ця робота є частиною фундаментальних досліджень, які проводяться у Відділі молекулярної фотоелектроніки Інституту фізики Національної Академії наук України у рамках бюджетних та грантових тем відділу: 1.4.1 В /69 (2001-2003) «Дослідження процесів колективних взаємодій у молекулярних системах на основі рідинних кристалів» (№ держ. реєстр. 0101U000354). 1.4.1.В/109 (2004-2006) «Дослідження фотоелектронних властивостей нанокластерних структур на основі органічних композитних матеріалів» (№ держ. реєстр. 0104U000683). 1.4.1 В/134 (2007-2011) «Фотоелектроніка багатофункціональних молекулярних нанокомпозитів» (№ держ. реєстр. 0107U002347). 1.4. В/162 (2012-2016) «Дослідження екситонних та електронних процесів у молекулярних композитах» (№ держ. реєст. 0112U002609). 1.4. В/186 (2017-2021) «Розробка та дослідження нових багатофункціональних матеріалів на основі низьковимірних молекулярних кристалів» (№ держ. реєст. 0117U002610). 1.4 В/209. (2022-2026) «Вивчення фотоелектронних властивостей нових нанокомпозитних матеріалів перспективних для молекулярної електроніки», (№ держ. реєст.

0122U000900). Грант INTAS 00-506 (2001-2003) «Гнучкі сонячні елементи на основі спряжених полімерів/поліоксометалатів». Науковий грант НАТО 984189 (2012-2014) «Нові макромолекулярні комплекси для швидкого детектування небезпечних речовин» (SfP 984189, Macrosensor). У рамках Програми НАТО «Наука заради миру та безпеки».

Оцінка змісту дисертації, її завершеність. Кваліфікаційна робота Вербицького А.Б. складається зі Анотації, Вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг становить 440 сторінок, у тому числі 154 сторінки основного тексту з 62 рисунками, 2 таблицями, списком використаних джерел із 109 найменувань.

У **вступі** висвітлено актуальність теми дисертаційної роботи, включаючи аналіз проблем, пов'язаних із темою, формулювання мети та завдань дослідження. Розділ містить інформацію про об'єкти, предмети та методи досліджень, а також висвітлено наукові та практичні досягнення з підкресленням їх новизни та значущості.

У **першому розділі** представлено нову концепцію створення іонних сенсорних комплексів вуглецевих нанотрубок – органічного барвника з чутливим та селективним відгуком у фотолюмінесцентному сигналі. Уперше виявлено унікальне утворення резонансних J-агрегатів на зовнішній поверхні вуглецевих нанотрубок з ефективною передачею енергії від агрегату барвника до нанотрубки..

Другий розділ містить інформацію про процеси взаємодії діоксаборинових барвників з аліфатичними амінами та вуглецевими нанотрубками, що відкриває новий спосіб проектування ефективних та настроюваних оптичних зондів не тільки завдяки чутливості, але й селективності до нанотрубок різних діаметрів.

Третій розділ присвячено результатам досліджень структури, оптичних та фотовольтаїчних властивостей тонких плівок, гетеоструктур та композитів на основі поліаценів, їх похідних та фулерену C₆₀. Також вивчено вплив кисню на фотоелектричні властивості бар'єрних структур на основі

пентацену, композитів та гетероструктур фулерену з рідкими кристалами та полімерами.

Четвертий розділ містить результати досліджень оптичних та фотоелектричних властивостей плівок та полімерних композитів на основі поліметинових барвників, fotocутливих у ближній ІЧ-області і експериментально підтверджено можливість збільшення fotocутливості таких композитів у короткохвильову сторону.

У **п'ятому розділі** представлені результати досліджень полімерних композитів, fotocутливих у широкій спектральній області на основі ксерогелю оксиду ванадію та Ni металорганічної сполуки та електролюмінесцентних композитних структур мероціанінового барвника. Показано, що плівки Ni-місткої металорганічної сполуки можуть бути основою для створення двошарових структур з фулереном, fotocутливих в широкому спектральному діапазоні від 400 до 1000 нм.

У **шостому розділі** розглянуто шляхи релаксації збуджених станів у поліметинових барвниках, вплив термінальних груп на релаксацію збуджених станів поліметинових барвників катіонного типу. Показано наявність трьох релаксаційних шляхів для симетричних поліметинових барвників у збудженому стані: одного симетричного шляху із збереженням симетрії для електронної структури та двох несиметричних шляхів із різними порушеннями симетрії.

Достовірність та наукова обґрунтованість висновків та рекомендацій у цьому дослідженні базуються на ретельному аналізі обширних даних, використанні перевірених теоретичних моделей та узгодженні результатів із експериментальними та теоретичними даними інших вчених. Основні висновки та результати кваліфікаційної роботи аргументовані з відповідною повнотою, враховуючи експериментальні та теоретичні дані, здобуті за допомогою передового обладнання та сучасних дослідницьких методів. Важливою характеристикою є застосування ряду сучасних методів, включаючи спектроскопію поглинання, фотовольтаїчну

модуляційну спектроскопію, стаціонарну та часороздільну люмінесцентну спектроскопію, низькотемпературні вимірювання. Отримані результати інтерпретовані з використанням сучасних уявлень у галузі природничих наук. Достовірність наукових результатів також забезпечена співставленням одержаних експериментальних даних з даними, які були одержані в роботах інших авторів та опубліковані в сучасній науковій літературі.

Основні результати дисертації опубліковано у 50 роботах, в тому числі 25 статей у наукових виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України та у наукових періодичних закордонних виданнях, зокрема, 18 з них у виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та Scopus (з них 14 статей робіт у виданнях, що входять до перших двох кuartилів (Q1 та Q2) за класифікацією SCImago Journal and Country Rank, 3 статті у журналах третього кuartилю (Q3), 1 – четвертого кuartилю (Q4), а також 1 розділ у колективній монографії та у 25 роботах, що видані за матеріалами конференцій. Шість статей опубліковано у журналах, які на даний момент індексуються у базах даних Web of Science Core Collection та Scopus та входять до кuartилів Q3 та Q4, але на момент публікації не оцінювались. 7 наукових статтях, з них 1 у науковому фаховому виданні України та 6 – у наукових періодичних виданнях іноземних держав та України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних.

Здобуті результати були представлені та обговорені на численних вітчизняних та міжнародних конференціях.

Дисертація є завершеною науковою працею, а її оформлення відповідає встановленим вимогам МОН України.

Відсутність порушення академічної доброчесності. Кваліфікаційне дослідження є самостійною науковою працею автора. Висновки, рекомендації та пропозиції, що характеризують наукову новизну кваліфікаційного дослідження, одержані автором особисто. При

використанні праць інших вчених для аргументації актуальних положень дослідження вказано посилання на відповідні праці.

Новизна дисертаційного дослідження.

Вперше показано, що фотолюмінесцентне збудження барвника може бути передане до вуглецевих нанотрубок, що приводить до сильного та селективного підсилення світлового випромінювання з екситонних рівнів вуглецевих нанотрубок, а також уперше експериментально зафіксовано додаткову фотолюмінесценцію барвника у видимій області завдяки агрегації на поверхні вуглецевих нанотрубок. Вперше продемонстровано одночасне утворення двох типів агрегатів барвника у композиті з нанотрубками – одного типу завдяки агрегації цис-ізомерів молекул барвника на поверхні нанотрубок та другого типу «вільних» агрегатів, утворених з транс-ізомерів молекул барвника, детально досліджено фізичні характеристики обох типів агрегатів.

За допомогою часорозділеної флуоресцентної спектроскопії при низьких температурах експериментально підтверджено наявність трьох релаксаційних шляхів збуджених станів для симетричних поліметинових барвників: одного симетричного шляху із збереженням симетрії для електронної структури та двох несиметричних шляхів із різними порушеннями симетрії: перший несиметричний механізм приводить до поліметинового стану, а другий – до донорно-акцепторного полієнового стану.

Практичне значення результатів дослідження. Створені фоточутливі полімерні композити на основі різних полімерів та поліметинових барвників з максимумом фоточутливості в області максимального потоку фотонів сонячного світла (750-800 нм) можуть бути використані як матеріали для органічних сонячних елементів, а з фоточутливістю до 1,4 мкм – як детектори ІЧ-випромінювання.

Вперше продемонстровані іонні комплекси вуглецеві нанотрубки – органічний барвник з чутливим та селективним фотолюмінесцентним

відгуком зі значно підсиленням випромінюванням дозволили створити надчутливий сенсор вуглецевих нанотрубок, які є потенційними забруднювачами навколишнього середовища. Гранична чутливість даного сенсора є порядку одиниць нанограм на мл, що є на рівні кращих світових стандартів. Вперше виявлена додаткова фотолюмінесценція барвника у видимій області завдяки агрегації на поверхні вуглецевих нанотрубок дозволяє візуалізувати окремі нанотубки, що можна використати у галузях, де така візуалізація є важливою, наприклад, у біології та медицині. У результаті дослідження процесів взаємодії діоксаторинових барвників з аліфатичними амінами та вуглецевими нанотрубками було продемонстровано можливість їх використання як швидкодіючих флуоресцентних сенсорів для амінів та вуглецевих нанотрубок.

Зазначу, що дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні і свідчить про високу фахову та кваліфікаційну підготовку здобувача.

Є деякі зауваження стосовно змісту й оформлення дисертації:

1. Поставлені завдання в авторефераті і дисертації відрізняються кількістю і формулюваннями. В завданнях не згадуються фулерени, в об'єктах дослідження вони присутні.
2. На с.66 стверджується, що досліджувалися 10 діоксаторинових барвників, «найбільш перспективним барвником для застосування як сенсора амінів виявився барвник 4». Яким чином це пов'язано (чи пов'язано взагалі?) з будовою барвника, можливо, наявністю функціональних груп певної природи?
3. На с.73 вказується, що «взаємодія між DOB-719 та SWNT відкриває новий спосіб проектування ефективних та настроюваних оптичних зондів не тільки завдяки чутливості, але й селективності до нанотрубок різних діаметрів». Що автор має на увазі під терміном «різних діаметрів»? З тексту не зрозуміло, чи досліджувалися і порівнювалися нанотрубки різних діаметрів.

4. На с.80 наводиться гетероструктура на основі пентацену і CdSSe. З якою метою обирався саме такий компонент (квантова точка)? Що означає вираз «домішкові центри (комплекси), створені киснем»? Якої хімічної природи ці комплекси? Що відбувається з пентаценом при дії кисню, він окислюється і утворює інші похідні?
5. На рис.29 автореферату або рис.3.10 (с.85 дисертації) криві позначені кольором, а в підписі до рисунків цифрами.
6. На с.86 наведені не зовсім коректні терміни «довгими октилметакрилатними хвостами молекул полімеру» «пентильного хвоста», краще застосовувати термін «спейсер».
7. с. 92 вираз «пластичність посилювалася шляхом зшивання полімерного ланцюга з хвостом октилметакрилату» не є коректним. Вірно – «введенням гнучких ланок октилметакрилату в кополімер».
8. Є плутанина з нумерацією рисунків: с. 15 автореферату – після обговорення рис. 13 йде текст з приводу рис.21б, с. 16 рис.2.3, потім рис.22, с.39 в тексті рис. 46, хоча попередній був рис.38; с.44 - в тексті замість наведеного рис. 46 зустрічається рис. 6.10а, 54в.
9. Зустрічаються різні назви однієї сполуки: індоціанін зелений, індоціан зелений, індоціаніновий зелений.
10. с.100 присутній некоректний вираз «введення атома йоду в полімерний ланцюг ОМА», насправді йод введений в ядро карбазолу.
11. На с.106 стверджується, що «пік зумовлений утворенням комплексу між молекулами барвника та полімеру». Яка природа цього комплексу та за рахунок яких зв'язків він утворюється?

З деяких недоліків даної дисертаційної роботи слід також відмітити: Зустрічаються невдалі терміни (дегідроксусна кислота), технічні помилки (сарфактант), різні позначення – то ГС, то HS; то ФЛ то РІ.

Зауваження, які було зроблено по ходу розгляду дисертації, не мають

кваліфікаційного характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Висновок про відповідність дисертації вимогам положень ДАК МОН України. Дисертаційна робота має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням сучасних фізичних методів дослідження, а також теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення обгрунтовані.

Кваліфікаційна наукова робота Вербицького Анатолія Борисовича «ФОТОЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ У МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПОЗИТНИХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ» за актуальністю, науковою новизною, загальним переліком отриманих результатів, а також їх взаємозв'язком та повнотою їх викладу в журнальних публікаціях і апробацією повністю відповідає кваліфікаційним вимогам до докторських дисертацій, визначених «Порядком присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук» (пп. 7, 8, 9), затвердженим постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 р. № 1197, а також вимогам Міністерства освіти і науки України до докторських дисертацій, а її автор **Вербицький Анатолій Борисович**, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук з галузі знань 04 «Фізичні науки» за спеціальністю 01.04.07 - Фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

завідувачка кафедри хімії

високомолекулярних сполук

Київського національного

університету імені Тараса Шевченка,

доктор хімічних наук, професор

І. Савченко

Ірина САВЧЕНКО

Підпис засв.
Вчений секретар
КАРАУЛЬНА
19.05.21



Ірина Савченко