

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Вербицького Анатолія Борисовича «Фотоелектронні процеси у молекулярних композитних структурах на основі органічних напівпровідників», що подається на здобуття наукового ступеня доктора фіз.-мат.наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Дисертація А.Б.Вербицького присвячена проблемі дослідження молекулярних композитів, що безсумнівно є актуальною задачею як з наукової точки зору, так і з точки зору потенціалу практичного застосування досліджуваних структур. У дисертації розв'язано наукову проблему з'ясування фізичних засад створення композитних систем на основі широкого класу барвників, вуглецевих нанотрубок, поліаценів та експериментально показано перспективи їх практичного застосування у різних галузях науки та техніки.

Актуальність теми підтверджується зв'язком з темами та проектами, що виконувались у Відділі молекулярної фотоелектроніки Інституту фізики НАН України, зокрема «Дослідження екситонних та електронних процесів у молекулярних композитах» (2012-2016), «Розробка та дослідження нових багатофункціональних матеріалів на основі низьковимірних молекулярних кристалів» (2017-2021), «Вивчення фотоелектронних властивостей нових нанокompозитних матеріалів перспективних для молекулярної електроніки», а також науковий гранту НАТО 984189 (2012-2014) «Нові макромолекулярні комплекси для швидкого детектування небезпечних речовин» у рамках Програми НАТО «Наука заради миру та безпеки».

Серед основних результатів треба відмітити наступні:

Вперше продемонстровано створення іонних комплексів вуглецеві нанотрубки - органічний барвник з чутливим та селективним фотолюмінесцентним відгуком.

Вперше 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 – завдяки агрегації цис-ізомерів молекул барвника на поверхні нанотрубок (перший тип) та «вільних» агрегатів, утворених з транс-ізомерів молекул барвника (другий тип).

Експериментально показано можливість створення фоточутливих полімерних композитів на основі різних модифікованих карбазольних полімерів та поліметинових барвників з довгим поліметиновим ланцюгом з фоточутливістю до 1,4 мкм, що є дуже гарним показником для органічних сполук.

Експериментально виявлено 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 поліенового стану.

Щодо практичного значення отриманих результатів:

Вперше створені іонні комплекси вуглецеві нанотрубки – органічний барвник з чутливим та селективним фотолюмінесцентним відгуком зі значно підсиленим випромінюванням з екситонних рівнів вуглецевих нанотрубок дозволили створити надчутливий сенсор нанотрубок, які є потенційними забруднювачами навколишнього середовища. Гранична чутливість даного сенсора є порядку одиниць нанограм на мл, що відповідає рівню кращих світових стандартів.

Вперше виявлена додаткова фотолюмінесценція барвника у видимій області завдяки агрегації на поверхні вуглецевих нанотрубок дозволила візуалізувати окремі нанотрубки, що може бути використано у галузях, де така візуалізація є важливою, наприклад, у біології та медицині.

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.

Отримані під час виконаних досліджень наукові результати, як фундаментальні, так і прикладні, розширюють уявлення про процеси, що відбуваються у молекулярних композитних матеріалах. Одержані знання дозволяють проводити подальшу оптимізацію різних композитних систем.

Докторська дисертація А.Б.Вербицького є завершеною науковою працею і оформлена у вигляді наукової доповіді у відповідності до Вимог до оформлення дисертації, затверджених наказом МОН України № 40 від 12 січня 2017 року. Основні наукові результати дисертації опубліковано в 24 статтях у провідних наукових фахових виданнях та одному розділі монографії. 14 статей, що містять основні наукові результати дисертації, опубліковані в журналах Q1 та Q2, передбачених чинним Наказом МОН України №1220 від 23.09.2019р. «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», дисертаційна робота Вербицького А.Б. складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг становить 440 сторінок, у тому числі 122 сторінки основного тексту, 62 рисунки, 2 таблиці, список використаних джерел із 109 найменувань та додатки на 270 сторінках.

В “**Анотації**” дається загальна характеристика роботи, у “**Вступі**” зазначається актуальність проблеми, обґрунтовується мета та предмет досліджень, викладено наукову новизну, практичне значення, використані експериментальні методики, а також зв’язок з науковими програмами, планами, темами. Описано особистий внесок здобувача та апробація результатів роботи.

У **першому розділі** запропоновано нову концепцію створення іонних сенсорних комплексів вуглецевих нанотрубок – органічного барвника з чутливим та селективним відгуком у фотолюмінесцентному сигналі. Ці комплекси утворюються за рахунок кулонівського притягання між окремими молекулами барвника, що мають незкомпенсований заряд, та вуглецевими нанотрубками. Показано, що фотолюмінесцентне збудження барвника може бути передане до нанотрубок, що приводить до сильного та селективного

підсилення світлового випромінювання (до 6 разів) з екситонних рівнів вуглецевих нанотрубок.

У другому розділі виявлено, що діоксоториновий барвник зв'язується з нанотрубками та утворює наноструктуровані комплекси через π - π взаємодію гідрофобного спряженого каркасу, спрямованого до водного середовища з гідрофільними групами. Взаємодія між діоксоториновим барвником та нанотрубками відкриває новий спосіб проектування ефективних та настроюваних оптичних зондів не тільки завдяки чутливості, але й селективності до нанотрубок різних діаметрів.

У третьому розділі досліджено спектри поглинання та фотовольтаїчний відгук тонких плівок тетрацену, напилених у вакуумі на різні підкладки при кімнатній температурі, а також тетраціанхінодиметану, гетероструктур та композитів тетрацен/тетраціанхінодиметан, гетероструктур тетратіотетрацену з фулереном C_{60} . Також вивчено вплив кисню на фотоелектричні властивості бар'єрних структур на основі пентацену, композитів та гетероструктур фулерену з рідкими кристалами та полімерами.

У четвертому розділі запропоновано напрямки створення полімерних композитів на основі поліметинових барвників. Ці композити є фоточутливими у практично всьому видимому діапазоні та мають максимум фоточутливості, що знаходиться у ближній ІЧ-області, близько до максимуму потоку фотонів сонячного світла.

У п'ятому розділі показано, що плівки Ni-місткої металорганічної сполуки можуть бути основою для створення двошарових структур з фулереном, фоточутливих в широкому спектральному діапазоні від 400 до 1000 нм. Ці структури можуть бути застосовані для фотовольтаїчних елементів з розширеною областю фоточутливості. Дослідження структур на основі ксерогелю оксиду ванадію показали, що вони можуть бути використані для розширення області фоточутливості у короткохвильову сторону та розробки полімерних композитів фоточутливих у широкій спектральній області.

У шостому розділі на основі виконаних фотонних та квантово-хімічних досліджень 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. Перший несиметричний шлях приводить до поліетинового стану, а другий – до донорно-акцепторного полієнового стану. Отримані результати забезпечують важливі знання для майбутнього проектування нових фотонних комплексів із потенційним застосуванням у вигляді надшвидких фотонних систем, молекулярних сенсорів, оптоелектронних перемикачів, тощо.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків дисертації та повнота викладу в наукових публікаціях не підлягає сумніву тому що, результати представлено у 50 роботах, у тому числі у 25 статтях 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 квартилів (Q1 та Q2) за класифікацією SCImago Journal and Country Rank, 3 статті у журналах третього квартилю (Q3), 1 – четвертого квартилю (Q4), а також 1 розділ у колективній монографії. Шість статей опубліковано у журналах, які на даний момент індексуються у базах даних Web of Science Core Collection та Scopus та входять до квартилів Q3 та Q4, але на момент публікації не оцінювались, **апробація** роботи проходила на багатьох наукових конференціях міжнародного рівня (25 публікацій).

В дослідженнях були використані сучасні, добре апробовані та сучасні експериментальні методи. Аналіз результатів здійснено з використанням сучасних програмних засобів та теоретичних підходів. Все вищезгадане забезпечує **обґрунтованість** та **достовірність** одержаних результатів та сформульованих на їх основі висновків.

Особистий внесок здобувача в опубліковані зі співавторами наукові праці за темою дисертаційної роботи вбачається таким, що свідчить про цілковиту здатність Вербицького А.Б. отримувати наукові результати сучасними фізичними методами (як експериментальними, так і розрахунковими),

аналізувати отримані дані та формулювати наукові висновки та положення, що публікуються у вигляді наукових статей у міжнародних виданнях.

Дисертація **«Фотоелектронні процеси у молекулярних композитних структурах на основі органічних напівпровідників»**, як кваліфікаційна наукова праця, оформлена для наукової доповіді, підготовлена здобувачем самостійно. Використані в дисертації та в наукових публікаціях ідеї та результати досліджень інших науковців мають відповідні посилання.

На етапі попередньої експертизи дисертації було здійснено перевірку на відсутність академічного плагіату.

Зроблені в роботі висновки добре узгоджуються з літературними даними. Все вищезазначене вказує на відсутність ознак фабрикації або фальсифікації в проведених дослідженнях та на відповідність дисертації вимогам академічної доброчесності.

Реферат дисертації повністю відповідає її змісту та адекватно передає основні наукові результати дисертанта.

Високо оцінюючи новизну, наукове та практичне значення отриманих в рамках докторської дисертації Вербицького А.Б. результатів, хотілося б надати наступні зауваження та рекомендації, які виникли при аналізі дисертації:

1. Неповне (занадто скорочене) викладення деяких розділів, особливо 1 та 2, що змушує звертатися до оригінальних публікацій автора, для отримання повного розуміння тих чи інших тверджень чи висновків;
2. Величезна кількість спектроскопічного матеріалу, який важко сприймається та піддається аналізу. Не вистачає, структурних досліджень для підтвердження деяких висновків, наприклад, щодо агрегації барвника у композиті з нанотрубками та у інших розділах, де іде мова про утворення агрегатів.
3. Деякі результати які подаються як «структурні», більш коректно назвати «морфологічними», наприклад результати електронної мікроскопії на рис 3.3.;

4. Не всюди сповна пояснена мотивація певних досліджень, зокрема, викладених у розділі 4. На початку розділу зазначено, що «Перша з вищезазначених проблем практично вирішена, але, щоб вирішувати інші, необхідно шукати нові матеріали», однак не наведено чіткого переліку проблем 1,2,3 ...;
5. Деякі публікації досить давні, виникає питання чи зберегли отримані там результати актуальність;
6. Неповний список скорочень, що трапляються у тексті, наприклад відсутні таку скорочення як ІТО, DOB-719, TSNQ;
7. Наявні опечатки, неточності тощо, що не впливають на розуміння змісту. Наявні деякі терміни які не можна з упевненістю віднести до загальноприйнятих, такий як «фотонапівпровідники», наприклад. Можливо вони є звичними у більш вузькій науковій спільноті фотофізики молекулярних систем.
8. Висновок 3 до Розділу 1 та с.63: «Уперше виявлено унікальне явище утворення резонансних J-агрегатів на зовнішній поверхні CNT з ефективною передачею енергії від агрегату барвника до нанотрубки. ... Крім утворення J-агрегатів на CNT, утворюються також вільні агрегати барвника (без CNT),» - не зрозуміло що саме є новим і унікальним - чи факт співіснування адсорбованих і вільних агрегатів, чи факт формування адсорбованих агрегатів.
9. З викладеного на с. 50 не зрозуміло чи необхідною умовою підсилення ФЛ нанотрубок є кулонівська взаємодія між ними та молекулами барвника (тобто наявність електричного поля), чи це лише її вплив опосередкований, а безпосередньою причиною підсилення є зменшення відстані нанотрубка-молекула в результаті такої взаємодії.
10. Запропоновано селективне оптичне виявлення нанотрубок за допомогою іонних комплексів очевидно має прикладний потенціал, але наскільки така селективність зберігається в присутності таких структурно близьких до нанотрубок об'єктів як частково відновлений оксид графену ? З огляду на масовість дослідження цього матеріалу в останні роки, ймовірність

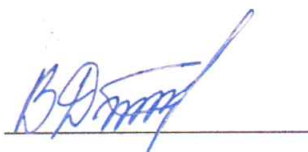
забруднення ним оточуючого середовища є не менш актуальним ніж для нанотрубок.

Не дивлячись на зауваження, за обсягом та якістю проведених досліджень, за ступенем актуальності обраної теми, новизною та обґрунтованістю наукових положень та висновків, за достовірністю отриманих наукових результатів та повнотою їх висвітлення в наукових публікаціях дисертаційна робота **«Фотоелектронні процеси у молекулярних композитних структурах на основі органічних напівпровідників»** є завершеною науково-дослідницькою роботою, яку виконано на високому науковому рівні із застосуванням сучасних експериментальних методів і повністю відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня доктора фіз.-мат. наук, зокрема п.7 та 9 Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктор наук, затвердженого постановою Кабінетів Міністрів України від 17 листопада 2021 року №1197, а її автор, Вербицький Анатолій Борисович, заслуговує присудження йому наукового ступеня **доктора фізико-математичних наук за спеціальністю за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.**

Член-корреспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Джаган Володимир Миколайович**, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, в.о. заступника директора з наукової роботи.

20.05.2026

Дата



Підпис

