

## Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу *Мультяна Володимира Вікторовича* «**Квадратичний та кубічний нелінійно-оптичні відгуки гармонічних наночастинок ZnO та монокристалів KDP з інкорпорованими наночастинами металооксидів**», представлену на здобуття наукового ступеню кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика.

Дисертаційна робота В.В. Мультяна присвячена встановленню оптичних та нелінійно-оптичних властивостей гармонічних наночастинок (ГНЧ) - нового класу біологічних маркерів, та композитів на основі монокристалів KDP з інкорпорованими наночастинами металооксидів. ГНЧ - це термін, що був недавно введений для позначення нового класу НЧ, які ефективно перетворюють частоту лазерного випромінювання, а саме генерують другу (ДГ), третю (ТГ) та вищі оптичні гармоніки і є перспективними для дослідження біологічних об'єктів. Їх можливість змінювати довжину хвилі збуджуючого випромінювання, здатність візуалізації зображень з відносно великої глибини та фотостабільність при довготривалих спостереженнях роблять їх назамінними при медичних та біологічних дослідженнях. Як біологічні маркери, вони легко ідентифікуються завдяки сигналам їх оптичних гармонік на фоні ФЛ та релеєвського відгуків від компонентів біологічних тканин. Зазвичай ефективну генерацію оптичних гармонік отримують в нелінійно-оптичних кристалах при виконанні умов фазового синхронізму. Внаслідок сильної дисперсії показників заломлення такі умови виконуються у таких кристалах лише в обмеженому діапазоні довжин хвиль збуджуючого лазерного випромінювання та при певних їх орієнтаціях відносно поляризації лазерного пучка накачки. Якщо розмір згаданих кристалів не перевищує одного мікрона, обмеження через невиконання умов фазового синхронізму знімаються, а ефекти запізнення майже не впливають на ефективність

генерації оптичних гармонік, оскільки розмір типової ГНЧ істотно менший за довжину хвилі збудження. Всі вищезначені ефекти досліджувалися дисертантом безпосередньо на ГНЧ та НЧ, інкорпорованих в об'ємні монокристали KDP (дигідрофосфату калію), що безумовно свідчить про **актуальність** цієї дисертаційної роботи.

Слід відзначити, що дана робота виконувалася *в рамках планів науково-дослідних робіт відділу нелінійної оптики* Інституту фізики НАН України.

**Метою** дисертаційної роботи є дослідження оптичних та нелінійно-оптичних властивостей гармонічних НЧ - нового класу біологічних маркерів, та композитів на основі монокристалів KDP з інкорпорованими НЧ металооксидів.

**Об'єктом** пошукових робіт дисертанта було обрано відносно великі наночастинки ZnO (40-150 нм), що отримувалися методом дроблення; маленькі наночастинки ZnO ( $\varnothing < 10$  нм), що були синтезовані методами мокрої хімії, та великі наночастинки ZnO ( $\varnothing > 100$  нм), поверхня яких була функціоналізована малими НЧ ZnO; монокристали ZnO з різною дефектністю  $Zn_{1-x}O_{1-y}$ : ZnO-II ( $x=0.062$ ,  $y=0.060$ ) та ZnO-III ( $x=0.048$ ,  $y=0.051$ ); монокристали KDP:TiO<sub>2</sub> та KDP:HOA з інкорпорованими НЧ TiO<sub>2</sub> та з нанofібрилами HOA, а також кристали KDP з введеними молекулами L-аргініну. **Предметом досліджень** були квадратичний та кубічний нелінійно-оптичні відгуки гармонічних наночастинок ZnO та монокристалів KDP з інкорпорованими в них НЧ металооксидів.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків та цитованої літератури.

**В першому розділі** проаналізовано літературні джерела щодо оптичних та нелінійно-оптичних властивостей ГНЧ та композитів на основі монокристалів KDP. Наведено літературні дані стосовно ефективності генерації оптичних гармонік в наночастинках різного типу та описано підходи для підсилення ефективності генерації гармонік шляхом

функціоналізації поверхні. Проаналізовано шляхи підвищення ефективності перетворення частоти монокристаллами KDP, створюючи композити на їх основі. У *другому розділі* дисертації описані методики виготовлення малих наночастинок ZnO (<10 нм) з використанням різних розчинників на етапі синтезу. Також описано методики підготовки зразків для вимірювання ефективності генерації третьої гармоніки та для мультифотонної мікроскопії. Викладено методи розрахунку фотоіндукованих змін коефіцієнта поглинання, показника заломлення та величини кубічної нелінійно-оптичної сприйнятливості. У цьому ж розділі описано основні принципи мультифотонної мікроскопії для зчитування відгуків від окремих НЧ.

У *третьому розділі* представлено результати характеристики ефективності генерації третьої гармоніки в колоїдних розчинах наночастинок ZnO. Досліджено ефективність генерації третьої гармоніки за впровадженою дисертантом методикою сканування поверхонь розділу у напрямку розповсюдження пучка накачки для колоїдних розчинів гармонічних наночастинок ZnO при збудженні наносекундними лазерними імпульсами з  $\lambda=1064$  нм. У *четвертому розділі* представлені результати характеристики різних типів матеріалів на основі функціоналізованих ZnO НЧ з різними розмірами, а також об'ємних кристалів з різним рівнем дефектності. *П'ятий розділ* присвячений дослідженню ефективності генерації оптичних гармонік в композитних матеріалах на основі монокристалів KDP з інкорпорованими в них наночастинами металооксидів.

В цілому дисертаційну роботу можна охарактеризувати як вдале поєднання теоретичних розрахунків з прецизійними експериментальними вимірюваннями та комплексним застосуванням різних експериментальних методик для вирішення поставленої мети.

*Найбільш вагомими результатами* дисертаційної роботи, на мою думку, є наступні:

1. Вперше отримано усереднену за орієнтацією невідроджену кубічну нелінійно-оптичну сприйнятливість для НЧ ZnO з розмірами 40–150 нм.

2. Досліджено лінійний, квадратичний та кубічний нелінійно-оптичні відгуки синтезованих у різних розчинниках НЧ ZnO з розмірами до 10 нм. Порівняно вплив умов синтезу на ефективність генерації другої гармоніки при фемтосекундному лазерному збудженні на довжині хвилі 800 нм та прояву явищ самовпливу пікосекундних лазерних імпульсів на довжині хвилі 1064 нм.

3. Для пояснення НЛО відгуку наночастинок ZnO проведено діагностику об'ємних монокристалів ZnO з різним ступенем дефектності та досліджено різні типи оптичних відгуків ГНЧ ZnO.

4. Вперше вивчено спектри збудження другої та третьої оптичних гармонік, та фотолюмінесценції окремих НЧ ZnO за методикою мультифотонної мікроскопії при збудженні  $\phi c$  лазерними імпульсами в спектральному діапазоні 710–1300 нм. Досліджено ефективність генерації оптичних гармонік НЧ ZnO ( $< 100$  нм), поверхня яких була функціоналізована малими кристалічними НЧ ZnO ( $< 10$  нм).

Підсумовуючи вищесказане, можна констатувати, що дисертантом отримано цілу низку нових і цікавих результатів, **наукова новизна** яких не викликає сумніву.

Крім того, дисертантом розроблено експериментальний прототип приладу для аналізу перерізу індикатрис пружного розсіювання світла при неперервному лазерному збудженні. Пристрій апробовано на широкому класі об'єктів. Отримано зростання на порядок ефективності генерації другої гармоніки в KDP:НОА в порівнянні з номінально чистим кристалом KDP при збудженні наносекундними лазерними імпульсами на довжині хвилі 1064 нм. Все це свідчить про **практичну цінність** отриманих результатів.

В той же час слід звернути увагу на те, що робота не позбавлена й певних **недоліків**:

1. Не зрозуміло, чому в номінально чистих кристалах KDP при збудженні їх лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 1064 нм втрати на пружне розсіяння перевищують відповідні втрати для KDP:TiO<sub>2</sub> з

інкорпорованими в них НЧ  $\text{TiO}_2$ , хоча здавалося б втрати повинні в останніх зразках зростати.

2. Представлені методики дослідження ефективності генерації оптичних гармонік застосовані лише для НЧ  $\text{ZnO}$ . В роботі не проведено порівняння з іншими ГНЧ. Чим зумовлені та які межі застосування описаних експериментальних методик?

3. На рис. 3.12 назва осі ординат – «нормований сигнал», проте на спектрах ми бачимо різні за інтенсивностями смуги другої та третьої гармонік, тобто не зрозуміло як проводилося нормування спектрів.

4. В таблиці 3.1, в якій приведено порівняння результатів ефективності генерації третьої гармоніки за допомогою методик гіперрелеївського розсіювання та сканування меж розділу, для зразків колоїдних розчинів на основі метанолу не наведені дані для методики гіперрелеївського розсіювання.

5. Дисертаційна робота написана хорошою науковою мовою, проте в ній зустрічаються орфографічні помилки, описки та пропуски даних.

Водночас, вищевказані зауваження не мають принципового характеру і не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи.

Автореферат в повній мірі відображає матеріал, викладений в дисертації. Основні результати дисертації опубліковані у високорейтингових фахових міжнародних та вітчизняних наукових журналах та широко представлені на наукових конференціях. Достовірність отриманих в дисертації результатів забезпечувалась використанням сучасних експериментальних методів дослідження, несуперечністю отриманих результатів, що відповідають сучасним уявленням у даній області і підтверджуються аналізом відповідних літературних джерел. Зроблені в роботі висновки логічно впливають з викладеного в дисертації матеріалу.

Таким чином, дисертація є *закінченою* науковою роботою, що містить нові обґрунтовані результати відносно оптичних та нелінійно-оптичних властивостей гармонічних наночастинок - нового класу біологічних маркерів,

та композитів на основі монокристалів KDP з інкорпорованими наночастинками металооксидів. Дисертаційна робота за значенням і науковою новизною отриманих результатів відповідає всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор **Мультиян Володимир Вікторович** безсумнівно заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика.

Офіційний опонент:  
завідувач відділу «Оптики і спектроскопії»  
ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
доктор фіз.-мат. наук, професор

В.О. Юхимчук

Підпис В.О. Юхимчука засвідчую:  
вчений секретар  
ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
доктор хімічних наук, професор

В.М. Томашик