



ВИТЯГ

з протоколу № 2 спільного засідання відділу наноструктурних матеріалів ім. Ю.В. Малюкіна та Проблемної ради ІСМА «Фундаментальні процеси в люмінесцентних і сцинтиляційних матеріалах» від «01» липня 2024 року

ПРИСУТНІ: головуєчий на засіданні – завідувач відділу наноструктурних матеріалів ім. Ю.В. Малюкіна, член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор Єфімова Світлана Леонідівна; науковий керівник, член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук Сорокін Олександр Васильович; доктор фізико-математичних наук, професор Лисецький Лонгін Миколайович; доктор фізико-математичних наук Семінько Владислав Вікторович; доктор фізико-математичних наук Ващенко Ольга Валеріївна; доктор технічних наук Беспалова Ірина Ігорівна; кандидат фізико-математичних наук Максимчук Павло Олегович; кандидат фізико-математичних наук Ропаківа Ірина Юріївна; кандидат фізико-математичних наук Вягін Олег Геннадійович; кандидат фізико-математичних наук Губенко Катерина Олександрівна; кандидат фізико-математичних наук Самойлов Олександр Миколайович; кандидат фізико-математичних наук Гранкіна Ірина Ігорівна; кандидат хімічних наук Григорова Ганна Володимирівна; кандидат хімічних наук Боровий Ігор Анатолійович; кандидат хімічних наук Клочков Володимир Кирилович; Асланов Андрій Валерійович; Пазюра Юлія Іванівна; Скрипник Тамара Володимирівна.

Серед присутніх 5 докторів фізико-математичних наук і 6 кандидатів фізико-математичних наук – фахівці зі спеціальності, з якої виконувалась дисертація.

СЛУХАЛИ:

1. Результати дисертаційної роботи аспірантки здобувача ПІСКЛОВОЇ Поліни Валеріївни на тему: «Взаємодія J-агрегатів ціанінових барвників, сформованих у тонких плівках та пористих матеріалах», поданої на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Науковий керівник – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, старший науковий

співробітник відділу наноструктурних матеріалів ім. Ю.В. Малюкіна, заступник директора інституту з наукової роботи СОРОКІН Олександр Васильович.

Тема дисертації затверджена на засіданні Вченої ради Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України (протокол № 12 від 21.12.2020 р.). Уточнену редакцію теми дисертаційного дослідження затверджено на засіданні Вченої ради Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України (протокол № 4 від 18.03.2024 року).

2. Виступ здобувача.

3. Запитання до аспіранта по темі дисертації ставили: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор Єфімова Світлана Леонідівна; доктор фізико-математичних наук Семінько Владислав Вікторович; доктор фізико-математичних наук, професор Лисецький Лонгін Миколайович; кандидат фізико-математичних наук Максимчук Павло Олегович; кандидат хімічних наук Боровий Ігор Анатолійович.

4. Виступ наукового керівника.

5. В обговоренні дисертаційної роботи взяли участь: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор Єфімова Світлана Леонідівна; доктор фізико-математичних наук Семінько Владислав Вікторович; кандидат фізико-математичних наук Максимчук Павло Олегович; доктор фізико-математичних наук Сорокін Олександр Васильович.

УХВАЛИЛИ:

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації ПІСКЛОВОЇ Поліни Валеріївни на тему: «Взаємодія J-агрегатів ціанінових барвників, сформованих у тонких плівках та пористих матеріалах», поданої на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Обґрунтування вибору теми дослідження.

Останнім часом великий інтерес становлять фундаментальні дослідження механізмів формування оптичних властивостей і люмінесценції в наноструктурованих матеріалах різної будови. Цей значний інтерес пов'язаний зі зростаючим попитом на створення сучасних твердотільних матеріалів для ефективних оптоелектронних і фотонних пристроїв таких як, сонячні елементи (СЕ), інтегровані фотонні системи, світлодіоди нового покоління тощо. Особливу роль у розробці цих пристроїв для нанофотоніки відіграють органічні люмінесцентні наноструктурні матеріали на основі органічних барвників.

Одним із класів таких барвників є ціанінові барвники, які здатні до спонтанної агрегації у високовпорядковані супрамолекулярні асоціати, так

звані Н- та J-агрегати. При високих концентраціях ціанінових барвників у розчинах, нанопористих матеріалах і тонких плівках, між J-агрегатами цих барвників може бути реалізовано ефективно безвипромінювальне перенесення енергії, що є важливим для створення люмінесцентних матеріалів з великим стоксовим зсувом.

Дуже вузькі екситонні смуги є перевагою при розробці фотодетекторів з вузьким спектральним відгуком, проте це суттєвий недолік при розробці органічних сонячних елементів. Для подолання цього недоліку пропонується використовувати багатошарові композити на основі J-агрегатів чи J-смуги зсунуті одна відносно одної. Це потребує дослідження взаємодії між J-агрегатами для досягнення найбільшої ефективності таких композитних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Робота виконувалась відповідно до особистого плану аспіранта та тематичних планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем «Створення редокс-активних наноматеріалів з люмінесцентним детектуванням стану активності для біомедичних та технічних застосувань» (шифр «Скавенджер», 2017-2021 рр., № держреєстрації 0117U000989) та «Створення багатофункціональних наноматеріалів з керованими властивостями для біомедичних та технічних застосувань» (шифр «Іммортель», 2022-2024 рр., № держреєстрації 0122U002636), а також у міжнародному проекті 441234705 - W06, «Guided exciton migration in molecular networks coupled to plasmonic particles» за грантом Німецького фонду досліджень (DFG) SFB 1477, який виконувався в Інституті фізики Університету Ростоку (м. Росток, Німеччина). У виконанні вказаних вище НДР здобувач брала участь як аспірант та в якості виконавця, працюючи за сумісництвом.

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є встановлення механізмів взаємодії між J-агрегатами ціанінових барвників TDBC і TCC, зокрема особливостей процесу безвипромінювального перенесення енергії між ними, у тонких полімерних плівках та нанопористих матрицях.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

1. Виявити особливості агрегації ціанінового барвника TCC у гомогенних середовищах (водні розчини) та у середовищах з просторовою обмеженістю (нанопористі TiO₂ матриці, полімерні плівки).
2. Відпрацювати методику формування J-агрегатів TCC та TDBC у полімерних плівках і пористих матрицях.

3. Встановити особливості безвипромінювального перенесення енергії між J-агрегатами ціанінових барвників у тонких полімерних плівках та нанопористих матрицях TiO₂.
4. Визначити умови найефективнішої взаємодії між J-агрегатами різних ціанінових барвників у наноструктурованих матеріалах.

Об'єкт дослідження.

Міжмолекулярна взаємодія ціанінових барвників у наноструктурованих матеріалах та процес безвипромінювального перенесення енергії між ними.

Предмет дослідження.

Люмінесцентні властивості ціанінових барвників у мономерному та агрегатному станах у водних розчинах та наноструктурованих матеріалах.

Методи дослідження.

- методи формування функціональних плівок: метод центрифугування (spin-coating) та метод пошарового нанесення (Layer-by-Layer assembly, LbL);
- методи характеристики наноструктур: спектрофотометрія, стаціонарна люмінесцентна спектроскопія, мікроскопія в поляризованому світлі, лазерна спектроскопія з часовим розділенням, люмінесцентна мікроскопія та мікроспектроскопія, просвічуюча (трансмісійна) електронна мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія.

Наукова новизна дослідження: базується на таких основних положеннях:

1. Показано, що карбоціаніновий барвник ТСС у водних розчинах одночасно утворює Н- і J-агрегати, які не взаємодіють між собою, причому при низьких концентраціях барвника Н-агрегати є домінуючими.
2. Встановлено утворення сферичних агрегатів при руйнуванні стрижнеподібних, що, при порівнянні з раніше отриманими даними, вказує на сферичні агрегати як структурні одиниці при формуванні продовжних стрижнеподібних агрегатів.
3. Визначено умови зсуву рівноваги у водних розчинах ТСС у бік домінування J-агрегатів за рахунок додавання електролітів та підвищення кислотності розчинів. Цей підхід дозволяє формувати J-агрегати ТСС у тонких поліелектролітних плівках з незначним внеском Н-агрегатів.
4. Продемонстровано, що для реалізації ефективного перенесення енергії екситонного збудження між J-агрегатами ТСС і TDBC у шаруватих полімерних плівках та нанопористих матрицях необхідно формувати J-агрегати у окремих шарах, які близько розташовані один до одного.

5. Показано, що поверхневі екситонні поляритони, які утворюються у J-агрегатах, сформованих у наноструктурованих матеріалах, підсилюють ефективність безвипромінювального перенесення енергії між агрегатами.
6. Визначено умови формування високопористих матриць TiO_2 з різним розміром частинок у матрицях (як мікро-, так і наночастинок), та з різним зарядом їх поверхні, що забезпечує необхідні умови для формування J-агрегатів різних ціанінових барвників, а також для перенесення енергії між ними.

Практичне значення отриманих результатів полягає в одержанні нових фундаментальних знань стосовно взаємодії J-агрегатів ціанінових барвників, сформованих у тонких полімерних плівках та пористих матрицях. Отримані експериментальні результати щодо керування спектральними характеристиками J-агрегатів можуть бути використані при цілеспрямованій розробці нових матеріалів з керованими оптичними властивостями на основі органічних сполук. Методи формування J-агрегатів у полімерних плівках та пористих матрицях, що відпрацьовано при виконанні дисертаційної роботи, можуть бути використані при розробці нових люмінесцентних функціональних матеріалів для різноманітних застосувань. Методика покращення стабільності твердих зразків J-агрегатів через осадження тонких металевих плівок з газової фази, що була застосована у цій роботі, може бути використана для покращення фотостабільності органічних люмінофорів. Ідеї та підходи, розвинуті в роботі, можуть бути використані при створенні нових оптичних матеріалів з ефективним поглинанням та перетворенням сонячної енергії. Результати, викладені в дисертаційній роботі, можуть бути застосовані для поглиблення уявлення про мікроскопічну природу екситонних збуджень у молекулярних системах.

Особистий внесок здобувача.

Результати, що складають основний зміст дисертації, отримано особисто, а саме:

- вперше детально досліджено морфологію та люмінесцентні властивості J-агрегатів барвника ТСС, сформованих у різних умовах;
- розроблено механізм покращення фотостабільності твердих зразків J-агрегатів завдяки осадженню тонких металевих плівок з газової фази на одношарові J-агрегати TDVC у полімерних плівках;
- показано, що процес ефективного перенесення енергії екситонного збудження реалізується в шаруватій полімерній плівці, де J-агрегати знаходяться у різних полімерних шарах;
- виявлена немонотонна залежність інтенсивності люмінесценції та часу загасання люмінесценції J-агрегатів при збільшенні відстані між ними;

- визначено оптимальну відстань між J-агрегатами, на якій спостерігається максимальна інтенсивність люмінесценції;
- визначено умови введення ціанінових барвників різного типу до пористих матриць;
- показано, що J-агрегати ціанінових барвників можуть використовуватися для створення композитних систем з двох і більше типів J-агрегатів з ефективним перенесенням енергії між барвниками.

Апробація результатів дослідження.

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на таких міжнародних, вітчизняних конференціях, семінарах і школах: International Conference for Young Professionals in Physics and Technology (ICYPPT-2021), Kharkiv, Ukraine, 2021; II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics, Kharkiv, Ukraine, 2021; International conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021), Lviv, Ukraine, 2021; The Workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications", Koropovo, Ukraine, 2021; XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», Kharkiv, Ukraine, 2021; DAAD German-Ukrainian Autumn Schools "Lessons in Biomedicine Learnt from Nanotechnology and Artificial Intelligence", Kharkiv, Ukraine, 2021; Міжнародної конференції «Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки», Ужгород, Україна, 2022; Siegman International School on Lasers 2022, Chęciny, Poland, 2022; LiMatI GRK Workshop 2022, Malente, Germany, 2022; International conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022), Lviv, Ukraine, 2022; 23^d Annual Conference YUCOMAT 2022, Herceg Novi, Montenegro, 2022; 12th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (IEEE NAP – 2022), Kraków, Poland, 2022; 2nd International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» N&N-2022, Lviv, Ukraine, 2022; Міжнародна конференція молодих учених та аспірантів ІЕФ-2023, Ужгород, Україна, 2023; III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics, Kharkiv, Ukraine, 2023; 9th Summer School Solvation Science 2023, Bochum, Germany, 2023; Siegman International School on Lasers 2023, Dublin, Ireland, 2023; International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2023), Bukovel, Ukraine, 2023; 24th Annual Conference YUCOMAT 2023, Herceg Novi, Montenegro, 2023; 13th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (IEEE NAP – 2023), Bratislava, Slovakia, 2023; The Workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications", Kharkiv, Ukraine, 2023; The Networking Meeting between Collaborative Research Center "Nonlinear Optics down to Atomic Scales" (NOA) and CRC 1477 LiMatI "Light-Matter Interactions at Interfaces" 2024, Rostock, Germany, 2024; The EPS Forum, Berlin, Germany, 2024; 10th Summer School Solvation Science 2024, Bochum, Germany, 2024.

Публікації. За результатами дослідження опубліковано 3 наукові праці: 1 стаття, яка опублікована у науковому фаховому виданні України проіндексованому в базі даних Scopus, 2 статті у іноземних виданнях, проіндексованих в базі даних Scopus та Web of Science Core Collection

Список опублікованих праць за темою дисертації

Статті у наукових фахових виданнях України:

(які входять до переліку МОН України)

1. I.Yu. Ropakova, **P.V. Pisklova**, I.I. Bepalova, I.A. Borovoy, O.G. Viagin, P.V. Mateychenko, S.L. Yefimova and A.V. Sorokin, “Optical spectroscopy of cyanine dyes J-aggregates in porous TiO₂ matrices”, *Funct. Mater.*, vol. 29, no. 4, pp. 494–501, Dec. 2022, doi: 10.15407/fm29.04.494. **Q4**

Статті в іноземних виданнях:

(статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus (крім видань держави, визнаної Верховною Радою України державою-агресором))

1. **P. V. Pisklova**, I. Y. Ropakova, I. I. Bepalova, S. L. Yefimova and A. V. Sorokin, “Interaction between molecular aggregates placed into thin layered films”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 753, no. 1, pp. 61–72, Mar. 2023, doi: 10.1080/15421406.2022.2090058. **Q4**
2. **P. Pisklova**, I. Ropakova, I. Bepalova, S. Kryvonogov, O. Viagin, S. Yefimova and A. Sorokin, “Features of cyanine dyes aggregation on differently charged TiO₂ matrices”, *Chem. Phys. Impact*, vol. 6, p. 100176, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.chphi.2023.100176. **Q2**

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається із вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел із 285 найменувань. Обсяг дисертації – 212 сторінок і включає 103 рисунки, 2 таблиці та 2 додатки.

Характеристика особистості здобувача.

ПІСКЛОВА Поліна Валеріївна перед вступом в аспірантуру отримала фахову університетську підготовку у Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна в бакалавраті за напрямом підготовки «Прикладна фізика» з відзнакою (з 01.09.2014 по 30.06.2018) та магістратурі за спеціальністю «Прикладна фізика та наноматеріали» з відзнакою (з 01.09.2018 по 31.12.2019). В період з 18.09.2018 по 31.10.2020, частково паралельно з навчанням в магістратурі, вона працювала на посаді вчителя фізики та астрономії у Харківській спеціалізованій школі I-III ступенів Харківської міської ради № 132. А з 01.11.2020 вона була зарахована до аспірантури Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України за

спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки.

Паралельно, з виконанням навчальної програми в аспірантурі, ПІСКЛОВА Поліна Валеріївна проводила фундаментальні дослідження згідно обраного напрямку аспірантської підготовки. У період навчання в аспірантурі, працювала на посадах інженера I категорії та в.о. провідного інженера у лабораторії наноструктурних органічних матеріалів Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України. На даний час вона має загальний стаж роботи понад 5 років.

У період навчання в аспірантурі нею було успішно продовжено освоєння методів спектрофотометрії, стаціонарної люмінесцентної спектроскопії та мікроскопії рідин та тонких плівок. У цей же час було освоєно та успішно застосовано хімічні методи формування наноматеріалів, а також фізичні підходи до аналізу наноструктур. В подальшому, для проведення більш детальних досліджень J-агрегатів ціанінових барвників, в рамках міжнародного проекту, ПІСКЛОВА Поліна Валеріївна успішно пройшла навчання та освоїла метод лазерної спектроскопії з часовим розділенням, а також техніку люмінесцентної візуалізації, де контраст базується на тривалості життя окремих люмінофорів, а не на їх спектрах випромінювання – Fluorescence Lifetime Imaging (FLIM).

В період терміну аспірантської підготовки ПІСКЛОВА Поліна Валеріївна показала себе як професійний дослідник, продемонструвала здатність успішно застосовувати високий рівень фахової університетської підготовки та вивчення спеціальних розділів та дисциплін для глибокого осмислення та успішного проведення як фундаментальних, так і експериментальних напрямків наукової діяльності.

Оцінка мови та стилю дисертації. Дисертація виконана фаховою українською мовою, текстове подання матеріалу відповідає стилю науково-дослідної літератури.

У результаті попередньої експертизи дисертації **ПІСКЛОВОЇ Поліни Валеріївни** і повноти публікації основних результатів дослідження

УХВАЛЕНО:

1. Затвердити висновок про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації ПІСКЛОВОЇ Поліни Валеріївни на тему: «Взаємодія J-агрегатів ціанінових барвників, сформованих у тонких плівках та пористих матеріалах».

2. Констатувати, що за актуальністю, ступенем наукової новизни, обґрунтованістю, науковою та практичною цінністю здобутих результатів дисертація Пісклової П.В. відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та

наноматеріали та вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах), затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 р. № 261, а також Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

3. Рекомендувати дисертацію Пісклової П.В. на тему: «Взаємодія J-агрегатів ціанінових барвників, сформованих у тонких плівках та пористих матеріалах» до захисту на здобуття ступеня доктора філософії у разовій спеціалізованій вченій раді за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

4. Рекомендувати вченій раді Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України затвердити такий склад разової спеціалізованої вченої ради:

Голова ради:

Лисецький Лонгін Миколайович, доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник відділу наноструктурних матеріалів імені Ю.В. Малюкіна Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Рецензенти:

Семінько Владислав Вікторович, доктор фізико-математичних наук, старший дослідник, завідувач лабораторії наноструктурних органічних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Тупіцина Ірина Аркадіївна, кандидат технічних наук, старший дослідник, завідувач лабораторії тугоплавких сцинтиляційних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Офіційні опоненти:

Гламазда Олександр Юрійович, доктор фізико-математичних наук, старший дослідник, провідний науковий співробітник відділу молекулярної біофізики Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України.

Лосицький Михайло Юрійович, кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Результати голосування щодо рекомендації до захисту дисертації
Пісклової П.В.:

«За» – 18

«Проти» – немає

«Утримались» – немає

Презентація Пісклової П.В. на 20 стор. додається.

Головуючий на засіданні

завідувач відділу наноструктурних
матеріалів ім. Ю.В. Малюкіна,
член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор

Світлана ЄФІМОВА

Секретар засідання

науковий співробітник
відділу наноструктурних
матеріалів ім. Ю.В. Малюкіна,
кандидат фізико-математичних наук

Ірина РОПАКОВА

16 липня 2024 р.