Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U002955

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 30-08-2024

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Пісклова Поліна Валеріївна
2. Polina Pisklova

Кваліфікація: 105

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-6815-6381

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 105

Назва наукової спеціальності: Прикладна фізика та наноматеріали

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Дата захисту: 05-09-2024

Спеціальність за освітою: прикладна фізика та наноматеріали

Місце роботи здобувача: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 6793

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 29.41.01

Тема дисертації:

1. Взаємодія J-агрегатів ціанінових барвників, сформованих у тонких плівках та пористих матеріалах
2. Interaction of J-aggregates of cyanine dyes formed in thin films and porous materials

Реферат:

1. Значну увагу дослідників з усього світу привертають ціанінові барвники через свої досить унікальні оптичні властивості, такі як дуже вузькі спектральні смуги поглинання та люмінесценції, досить високі значення коефіцієнтів екстинкції та квантового виходу, що в свою чергу значно залежать від оточуючого середовища, а також їх здатність до агрегації. Такі супрамолекулярні комплекси, в залежності від умов, можуть формуватися у вигляді нелюмінесцентних агрегатів з додатковою гіпсохромною смугою (H-смугою), так званих H-агрегатів, або у вигляді люмінесцентних агрегатів з додатковою батохромною смугою (J-смугою), так званих J-агрегатів. А в деяких випадках у спектрах можуть з'являтися обидві H- і J-смуги. Значним внеском у дослідження природи ціанінових барвників стало відкриття, що електронні збудження агрегатів цих барвників являють собою екситони Френкеля, що в свою чергу дає розуміння про те, що H- і J-смуги мають екситонну природу внаслідок делокалізації електронних збуджень окремих молекул уздовж

впорядкованого молекулярного ланцюжку. І лише від геометрії впакування молекул в агрегаті залежить зсув екситонної смуги відносно смуги мономерів у певне положення, або наявності у спектрі двох смуг одночасно. Також, слід зазначити, що для ціанінових барвників процес агрегації є типовим саме у основному стані, а ось формування ексимерів для них не є характерною особливістю. З точки зору прикладного використання більш цікавими є саме люмінесцентні J-агрегати, що часто відносять до супрамолекулярних систем або молекулярних нанокластерів. Саме завдяки своїм унікальним оптичним властивостям вони знайшли широке застосування у якості світлозбираючих комплексів та фотосенсібілізаторів у фотоніці та оптоелектроніці, як ефективні люмінесцентні зонди для біології та медицини тощо. Також між ціаніновими барвниками можна досягти ефективного безвипромінювального перенесення енергії, що може знайти дуже широке використання у прикладних задачах, таких як створення сонячних елементів по типу «комірки Гретцеля». Дуже легке маніпулювання спектральними властивостями J-агрегатів можливе завдяки їх природі агрегації, що відбувається за рахунок нековалентної взаємодії, а значить гарантує так звану метастабільність, тобто сильну залежність їх структури та оптичних властивостей від зовнішнього впливу, мікрооточення. Але в свою чергу це обмежує широке практичне застосування J-агрегатів через можливість неконтрольованого погіршення їх оптичних властивостей. Отже, питання формування J-агрегатів у більш «жорсткому» середовищі, такому як тонкі полімерні плівки та нанопористі матриці, де можна зберегти корисні унікальні властивості агрегатів, забезпечити їх більшу фотостабільність і максимально знизити ймовірність їх пошкодження або руйнування є досить актуальним як з фундаментальної точки зору, так і з прикладного використання. Дисертаційна робота присвячена дослідженню механізмів формування та взаємодії J-агрегатів декількох ціанінових барвників у різних наноструктурованих середовищах, таких як тонкі полімерні плівки та пористі матриці TiO2. В дисертаційній роботі досліджувалися ціанінові барвники, молекули яких можуть утворювати J-агрегати: аніонні барвники TDBC (1,1'-дисульфобутил-3,3'-діетил-5,5',6,6'-тетрахлорбензімідазоло-карбоціанін натрію) та TCC (3,3'-дисульфобутил-5,5'-дихлоротіакарбоціанін триетиламонію), а також катіонний барвник PIC (1,1'-діетил-2,2'-ціанін йодид, псевдоізоціанін). Через детальне спектроскопічне дослідження агрегації ціанінового барвника TCC виявлено, що на відміну від типових J-агрегатів зі структурою «риб'яча кістка», оптична взаємодія між H- та J-смугами в ціаніновому барвнику TCC повністю відсутня. Як наслідок, з'являється можливість керувати процесами переважної J-агрегації цього барвника при певних умовах мікрооточення. 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. Вперше досліджено, що розведення агрегатів TCC призводить до наявності H-смуги навіть при дуже низьких концентраціях барвника, тоді як J-смуга зникає. Можна зробити припущення, що J-агрегати TCC формуються з H-димерів, які спочатку утворюються у водних розчинах. Встановлено, що структура J-агрегатів TCC може змінюватися на двовимірну острівцевоподібну при їх формуванні у наноструктурованих матеріалах на відміну від квазі-одновимірної стрижнеподібної морфології, характерної для даних J-агрегатів у розчинах. Для покращення фотостабільності J-агрегатів проведено осадження з газової фази тонких металевих плівок на одношарові J-агрегати TDBC у плівках PDDA, що призводить до збільшення статичного безладу J-агрегатів, але суттєво не впливає на їх люмінесценцію. Ця методика у майбутньому може бути удосконалена та використана для покращення фотостабільності інших J-агрегатів.

2. Cyanine dyes attract considerable attention of researchers from all over the world due to their rather unique optical properties, such as very narrow absorption and luminescence spectral bands, rather high values of extinction coefficients and quantum yields, which in turn are significantly dependent on the surrounding environment, as well as their ability to aggregation. Such supramolecular complexes, depending on the conditions, can be formed in the form of non-luminescent aggregates with an additional hypsochromic band (H-band), so-called H-aggregates, or in the form of luminescent aggregates with an additional bathochromic band (J-band), so-called J-aggregates. And in some cases, both H- and J- bands may appear in the spectra. A significant contribution to the study of the nature of cyanine dyes was the discovery that the electronic excitations of aggregates of these dyes are Frenkel excitons, which in turn gives insight into the fact that the H- and J-bands have an excitonic

nature due to the delocalization of electronic excitations of individual molecules along an ordered molecular chain. And the shift of the exciton band relative to the band of monomers to a certain position, or the presence of two bands in the spectrum at the same time, depends only on the geometry of the packing of the molecules in the aggregate. Also, it should be noted that for cyanine dyes the aggregation process is typical in the ground state, but the formation of excimers is not a characteristic feature for them. From the point of view of applied use, luminescent J-aggregates, which are often referred to as supramolecular systems or molecular nanoclusters, are more interesting. Thanks to their unique optical properties, they have found wide application as light-harvesting complexes and photosensitizers in photonics and optoelectronics, as effective luminescent probes for biology and medicine etc. Also, efficient non-radiative energy transfer can be achieved between cyanine dyes, which will be very widely used in applied tasks, such as the creation of solar cells of the "Grätzel cell"-type. Very easy manipulation of the spectral properties of J-aggregates is possible due to their nature of aggregation, which occurs due to non-covalent interaction, which means that it guarantees the so-called metastability, that is, a strong dependence of their structure and optical properties on the external influence, microenvironment. But in turn, this limits the wide practical application of J-aggregates due to the possibility of uncontrolled deterioration of their optical properties. Therefore, the question of the formation of J-aggregates in a «harder» environment, such as thin polymer films and nanoporous matrices, where it is possible to preserve the useful unique properties of the aggregates, ensure their greater photostability, and maximally reduce the probability of their damage or destruction, is quite relevant from a fundamental point of view sight, as well as from applied use. The dissertation is devoted to the study of the mechanisms of formation and interaction of J-aggregates of several cyanine dyes in various nanostructured media, such as thin polymer films and porous TiO2 matrices. The dissertation investigated cyanine dyes whose molecules can form J-aggregates: anionic dyes TDBC (1,1'-disulfobutyl-3,3'-diethyl-5,5',6,6'-tetrachlorobenzimidazolo-carbo-cyanine sodium) and TCC (3,3'-disulfobutyl-5,5'-dichlorothiacarbocyanine triethyl-ammonium), as well as cationic dye PIC (1,1'-diethyl-2,2'-cyanine iodide, pseudoisocyanine). Through a detailed spectroscopic study of the aggregation of TCC cyanine dye, it was found that, unlike typical J-aggregates with a "herringbone" structure, the optical interaction between H- and J-bands in TCC cyanine dye is completely absent. As a result, it becomes possible to control the processes of predominant J-aggregation of this dye under certain conditions of the microenvironment. The obtained experimental results on controlling the spectral characteristics of J-aggregates can be used in the purposeful development of new materials with controlled optical properties based on organic compounds. For the first time, dilution of TCC aggregates has been shown to result in the presence of the H-band even at very low dye concentrations, while the J-band disappears. It can be assumed that J-aggregates of TCC are formed from H-dimers, which are initially formed in aqueous solutions. It was established that the structure of TCC J-aggregates can change to a two-dimensional island-like one during their formation in nanostructured materials, in contrast to the quasi-one-dimensional rod-like morphology characteristic of these J-aggregates in solutions.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- P. V. Pisklova, I. Y. Ropakova, I. I. Bespalova, 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, 2023

- I.Yu. Ropakova, P.V. Pisklova, I.I. Bespalova, 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, 2022
- P. Pisklova, I. Ropakova, I. Bespalova, 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, 2023

Наукова (науково-технічна) продукція: матеріали; методи, теорії, гіпотези

Соціально-економічна спрямованість: економія матеріалів

Охоронні документи на ОПІВ:

Винаходи, корисні моделі, промислові зразки

Патент на корисну модель № 151180 України, МПК (2022.01): C01G 23/00. Спосіб створення багатошарового плівкового композиційного наноструктурованого матеріалу на основі оксиду титану / І.І. Беспалова, І.Ю. Ропакова, П.В. Пісклова, Ю.І. Пазюра, С.Л. Єфімова, О.В. Сорокін; заявник та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – № u202106947; заявл. 06.12.2021; опубл. 15.06.2022, Бюл. 24.

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами: 0117U000989; 0122U002636

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Сорокін Олександр Васильович
2. Oleksandr V. Sorokin

Кваліфікація: д. ф.-м. н., старший науковий співробітник, 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-5990-4416

Додаткова інформація: член-кореспондент НАН України

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Гламазда Олександр Юрійович

2. Oleksandr J. Glamazda

Кваліфікація: д. ф.-м. н., с.д., 01.04.07

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-3048-8732

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Вєркіна Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03534601

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 47, Харків, Харківський р-н., 61103, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Лосицький Михайло Юрійович

2. Mykhaylo Losytskyy

Кваліфікація: к. ф.-м. н., 01.04.05

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-3721-5606

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, Київ, 01033, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Тупіцина Ірина Аркадіївна

2. Irina A. Tupitsyna

Кваліфікація: к. т. н., с.д., 05.02.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-6763-1806

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Семінько Владислав Вікторович
2. Vladyslav V. Seminko

Кваліфікація: д. ф.-м. н., с.д., 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-3958-9161

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Лисецький Лонгін Миколайович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Лисецький Лонгін Миколайович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Сорокін Олександр Васильович
Реєстратор	УкрІНТЕІ

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності

Юрченко Тетяна Анатоліївна