

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
по диссертации Тарковского Викентия Викентьевича
«Генерационные характеристики активных сред на красителях в растворах и
твердотельных матрицах при микро- и наносекундном возбуждении»,
представленной к присуждению ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности 01.04.21 – Лазерная физика

Соответствие диссертации специальностям и отрасли науки, по которым она представлена к защите (со ссылкой на область исследования паспорта соответствующей специальности, утвержденного ВАК)

Анализ содержания рукописи диссертации, автореферата и публикаций позволяет сделать вывод о том, что содержание диссертации В.В. Тарковского соответствует паспорту специальности 01.04.21 – лазерная физика, утвержденному приказом Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 4 мая 2019 г. № 128, по следующим пунктам:

- Лазеры на основе органических красителей.
- Физика активных сред (атомных и молекулярных газов, кристаллов и стекол, полупроводников, жидких и полимерных материалов и др.), используемых для усиления и генерации оптического излучения.
- Процессы взаимодействия лазерного излучения с биологическими объектами. Физические основы применения лазеров в медицине и биологии. Механизмы низкоинтенсивной лазерной терапии. Фотодинамическая и фотоактивируемая антибактериальная терапия.
- Технологии, основанные на резонансном взаимодействии лазерного излучения с веществом. Лазерная спектроскопия. Лазерное разделение изотопов.

Актуальность темы диссертации

Все спектральные, энергетические и временные характеристики излучения лазеров на красителях определяются, прежде всего, активной средой. В настоящее время известно более 600 различных красителей, на которых получена генерация в диапазоне от 310 до 1800 нм. Однако, не весь спектральный диапазон перекрыт достаточно высокоэффективными и фотостойкими соединениями. Поэтому поиск новых перспективных сред с хорошими параметрами является актуальной задачей. Целенаправленный поиск новых эффективных и фотостойких лазерных красителей немыслим без детального исследования основополагающих процессов, происходящих в молекулах в процессах возбуждения-девозбуждения. В связи с этим фундаментальной проблемой физики молекул органических красителей является установление взаимосвязи их структуры и спектрально-

люминесцентных, физико-химических и генерационных свойств, а также изучение особенностей их внутри- и межмолекулярных взаимодействий в растворах. Решение этих задач позволит прогнозировать и синтезировать новые высокоэффективные лазерные красители с наперед заданными параметрами с минимальными собственными потерями и высокой фотостабильностью. В диссертации сформулированы основные направления практического использования результатов исследования:

- Использование 2-(юлолидинкумарина-3-ил) бензимидазолий хлорида в качестве эффективного трансформатора излучения в лазере на красителях с ламповой накачкой;
- Использование новых кумариновых красителей для окрашивания полимеров в изделиях для непищевых целей;
- Использование новых кумариновых соединений для возбуждения генерации в титан-сапфировых лазерах при микросекундной когерентной накачке;
- Применение новой активной среды на основе 3-бензимидазолила-7-юлолидина-2-иминокумарина перхлората в селективной лазерной медицине.

Практическая значимость полученных результатов заключается в расширении спектрального диапазона генерации лазеров на красителях новыми высокоэффективными и фотостойкими активными средами, а также возможностью использования новых красителей в смежных областях, в том числе и для окраски полимеров.

Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, включают новые результаты, которые теоретически обоснованы и подтверждены экспериментально. А именно:

Установлена и объяснена аномальная зависимость эффективности генерации от спектрального состава излучения накачки при микросекундном когерентном возбуждении основных наиболее эффективных классов красителей (кумариновых, родаминовых, оксазиновых красителей, DCM, феналемина 160) в растворах и твердотельных матрицах.

В условиях когерентной микросекундной накачки получена генерация у 5 красителей (перилены, феналемины, перилен), внедренных в нанопористое стекло. Определены энергетические и генерационные характеристики таких систем.

В условиях когерентной накачки излучением эксимерного $XeCl$ - впервые получена генерация у 12-ти соединений – производных 3-(2-бензимидазолил) кумарина, имеющих генерацию в спектральном диапазоне 490–573 нм и обладающих высокой эффективностью генерации и высокой фотохимической устойчивостью.

Впервые получена генерация в спектральной области 730–740 нм на красителях кумаринового класса – производных бензопирилия. Для этих соединений определен механизм влияния на генерационную способность растворителей и заместителей в 7-м положении кумаринового кольца.

Предложены новые эффективные красители в качестве генерирующих соединений с высокими энергетическими и фотостабильными параметрами на основе бифлуорофорных молекул кумарина.

Все положения, выносимые на защиту, являются новыми и вносят большой вклад в физику и технику активных сред на основе сложных органических соединений и созданных на их основе лазерных систем.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов достигнута корректным применением развитых теоретических расчетных методов и моделирования для решения поставленных задач, всесторонней обоснованностью математических моделей расчёта и их физической непротиворечивостью, количественным и качественным соответствием результатов расчётов с имеющимися экспериментальными данными. Результаты проведенного исследования достоверны, экспериментально апробированы, выводы диссертации обоснованы путем тщательного рассмотрения и анализа результатов исследований, что подтверждается апробацией и публикациями автора научных работ по теме диссертации.

Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию

Научная значимость диссертационного исследования состоит в установлении того, что в оптимальных условиях возбуждения импульсами длительностью ~1 мкс реализуются такие же КПД, как и для наносекундного возбуждения соответствующей плотности мощности, а также в общем балансе энергии потери, связанные с поглощением молекулами в канале возбужденных триплетных уровней и продуктами необратимых фотохимических превращений, играют второстепенную роль по сравнению с потерями в канале возбужденных синглетных уровней.

Предложены новые кумариновые красители – производные 3-(2-бензимидазолил) кумарина, генерирующие при возбуждении излучением эксимерного *XeCl*-лазера в спектральном диапазоне 490–573 нм, имеющие высокую генерационную эффективность, достигающую 20 %, а при ламповой накачке более 1 %, и обладающие в условиях мощной немонахроматической

накачки высокой фотохимической устойчивостью, которая в 3–5 раз выше, чем родамина 6Ж.

Установлена аномальная зависимость эффективности генерации от спектрального состава излучения накачки при микросекундном когерентном возбуждении основных наиболее эффективных классов красителей (кумариновых, родаминовых, оксазиновых красителей, DCM, феналемина 160) в растворах и твердотельных матрицах, выражающаяся в том, что эффективность генерации по мере изменения длины волны возбуждающего излучения вначале возрастает, затем вблизи максимума полосы поглощения падает с последующим ростом на длинноволновом склоне. Спектры генерации при этом обнаруживают коротковолновое смещение, причем, длинноволновая граница их меняется незначительно. При увеличении длины волны накачки происходит расширение генерируемой полосы в область коротких длин волн на 10–12 нм, а в области «провала» наблюдается двухполосная генерация.

Применение водноэтанольных растворов позволяет увеличить эффективность генерации, фотостабильность и ресурс работы лазерных красителей за счет образования мицеллярных комплексов при оптимальной концентрации воды, которая окружает и стабилизирует молекулы красителя и тем самым предохраняет их от разрушения мощным УФ-излучением.

Производные 3-имидазопиридил кумарина при трех видах накачки – ламповой, когерентных наносекундной и микросекундной – позволяют получать генерацию с высокой эффективностью в спектральном диапазоне 500–580 нм.

Исследование спектрально-люминесцентных характеристик красителей различных классов, внедренных в твердотельные матрицы (НПС-П, полиуретан, гибридные нанокомпозиты) позволяет создать активные среды на основе красителей нового поколения, обладающих рядом преимуществ по сравнению с жидкостными.

Увеличение фотостабильности комплексов включения красителей различных классов с β -циклодекстрином и с добавкой наночастиц серебра в этанольных и водно-этанольных растворах свидетельствует о том, что молекулы β -CD создают защитную оболочку для молекул красителя и тем самым эффективно экранируют их от фотораспада.

На примере направленного синтеза новых бифлуорофорных молекул с объемным гетероциклическим радикалом (триазольным-, оксадиазольным- или тиазольным) в положении 3 кумаринового ядра, который выступает в виде связующего звена с арильным фрагментом молекулы, показана возможность получения новых генерирующих соединений с высокими энергетическими и фотостабильными параметрами.

Практическая и социальная значимость.

Новые кумариновые соединения (3-карбаминоюлолидин-2-иминокумарин, 2-(7-диэтиламинкумарин-3-ил) бензимидазолий перхлорат, 2-(юлолидинкумарин-3-ил) бензимидазолий перхлорат) можно использовать для возбуждения генерации в титан-сапфировом лазере при микросекундной когерентной накачке.

Повысить генерационную эффективность и ресурс работы красителей, предложенных для генерации излучения в спектральной области 660 – 860 нм (ЛК-678, ЛК-703, ЛК-747, ЛК-790, ЛК-800, ЛК-840), можно путем использования трансформатора излучения импульсной коаксиальной лампы на основе этанольного раствора вышеуказанного красителя. Используемый трансформатор излучения эффективно поглощает излучение в спектральной области 200 – 540 нм и эффективно переизлучает излучение в спектральную область 530 – 650 нм. В лазере с коаксиальной лампой-кюветой применение указанного трансформатора излучения накачки для эффективно генерирующих в ИК-области спектра красителей позволяет повысить энергетическую эффективность в 1,4-2 раза, а ресурс работы – в 3–4 раза.

Красители 7-диэтиламино-3-имидазопиридил кумарин гидрохлорид, 7-диэтиламино-3-бензимидазолил кумарин гидрохлорид, 7-диэтиламино-3-бензимидазолил кумарин перхлорат, 3-бензимидазолил-7-юлолидин-2-иминокумарин перхлорат, 3-(2-бензимидазо [4,5 в]-пиридил)-7-юлолидин кумарин гидрохлорид, 2-(7-диэтиламинкумарин-3-ил) бензимидазолий перхлорат, 2-(юлолидинкумарин-3-ил) бензимидазолий хлорид, 2-(юлолидинкумарин-3-ил) бензимидазолий перхлорат рекомендуется использовать при окрашивании полимеров в изделиях изготавливаемых для непищевых целей на ООО «ОВ-ПластСнаб»-ЗОВПЛАСТ (г. Гродно).

Новые кумариновые соединения (3-карбаминоюлолидин-2-иминокумарин, 2-(7-диэтиламинкумарин-3-ил) бензимидазолий перхлорат, 2-(юлолидинкумарин-3-ил) бензимидазолий перхлорат) можно использовать для возбуждения генерации в титан-сапфировом лазере при микросекундной когерентной накачке.

Активная среда лазера на красителях на основе 3-бензимидазолила-7-юлолидина-2-иминокумарина перхлората применяется в учебном процессе кафедры медицинской и биологической физики при изучении селективной лазерной медицины у студентов всех специальностей ГрГУ им. Янки Купалы.

Результаты работы внедрены в научный и учебный процессы физико-технического факультета ГрГУ им. Янки Купалы и могут использоваться в учебных курсах, посвященных сенсорике и флуоресцентной спектроскопии.

Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Основные результаты диссертации опубликованы в 78 публикациях, из них: 33 статьи – в научных изданиях, соответствующих п. 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (8,2 авт. л.), 11 статей – в иных научных изданиях (2,2 авт. л.), 22 материала (3,2 авт. л.) и 11 тезисов докладов (0,8 авт. л.) научных конференций, 1 заявка на выдачу патента на изобретение. Общий объем опубликованных по теме диссертации материалов составляет 14,4 авт. л.

Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Тексты диссертации и автореферата оформлены в соответствии с требованиями ВАК и «Инструкции о порядке оформления квалификационной научной работы (диссертации) на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, автореферата и публикаций по теме диссертации». В диссертационной работе соблюдено требование о правилах использования научных материалов других авторов. Ссылки на материалы, которые используются в диссертации, оформлены в соответствии с требованиями, изложенными в указанной инструкции.

Замечания по диссертации (при наличии) (если они не указываются в структурных элементах отзыва о диссертации):

1. Замечание по поводу аномальной эффективности генерации лазерных красителей. Подобные исследования описаны в работах группы Грузинского В.В. для фталимидов, РОРОР, перилена, кумаринв 120 [111, 112]. В связи с этим, не до конца разъяснено, какая новизна внесена вашей работой и какое влияние на данный эффект могут оказывать нелинейно-оптические процессы в активной среде.

2. Недостаточно показан вклад в повышение эффективности генерации красителей добавок наночастиц металлов в их этанольные и водно-этанольные растворы.

3. Не до конца понятно, почему основное внимание в работе уделяется твердотельным лазерным средам на основе нанопористого стекла-полимер, допированных красителями и меньшее для активных сред на основе полиуретана и гибридных нанокомпозитов?

4. Не разъяснено, что за класс красителей: ЛК-678, ЛК-703, ЛК-747, ЛК-790, ЛК-800, ЛК-840 исследовался в работе и почему использовались именно их ацетонитриловые растворы?

5. В настоящее время для возбуждения титан-сапфировых лазеров лазеры на красителях не используются. В чем важность такого использования в вашей

работе и какие преимущества данного типа накачки перед полупроводниковой и накачкой твердотельными лазерами?

6. В работе также имеются некоторые недостатки оформления, стиле изложения, которые не влияют на общую положительную оценку.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Все выше изложенное позволяет оценить научную квалификацию Тарковского В.В. как соответствующую ученой степени доктора физико-математических наук.

Выводы

Диссертация Тарковского В.В. «Генерационные характеристики активных сред на красителях в растворах и твердотельных матрицах при микро- и наносекундном возбуждении», представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, является законченной квалификационной научной работой. Она соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.21 – лазерная физика. Рекомендуются присудить В.В. Тарковскому ученую степень доктора физико-математических наук по специальности 01.04.21 – лазерная физика за:

- установление и объяснение аномальной зависимости эффективности генерации от спектрального состава излучения накачки при наносекундном когерентном возбуждении основных наиболее эффективных классов красителей (кумариновых, родаминовых, оксазиновых красителей, DCM, феналемина 160) в растворах и твердотельных матрицах;
- получение в условиях когерентной наносекундной накачки генерации у пяти красителей (пирометены, феналемины, перилена), внедренных в нанопористое стекло и определение энергетических и генерационных характеристик таких систем;
- получение впервые в условиях когерентной накачки излучением эксимерного XeCl-лазера генерации у 12-ти соединений – производных 3-(2-бензимидазолил) кумарина в спектральном диапазоне 490–573 нм, обладающих высокой генерационной эффективностью и высокой фотохимической устойчивостью;
- определение роли отдельных функциональных групп в формировании их спектральных и генерационных свойств кумариновых красителей;
- выявление спектрально-генерационных свойств новых производных кумарина, позволивших создать новые эффективные активные среды для лазеров на

- красителях на их основе в растворах и твердотельных матрицах и определить оптимальные условия их генерации в красной области спектра (600–700) нм.);
- получение впервые генерации в спектральной области 730–740 нм на красителях кумаринового класса – производных бензопирилия и определение для этих соединений механизма влияния на генерационную способность растворителей и заместителей в 7-м положении кумаринового кольца.

Официальный оппонент

Заведующий научно-исследовательским

Центром оптических материалов и технологий

Филиала Белорусского национального

технического университета «Научно-

исследовательский политехнический институт,

доктор физико-математических наук

профессор

Кисель В.Э.



*Согласен с размещением
работы в открытом доступе*