

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)

Положения и выводы представленной диссертации полностью соответствуют паспорту специальности 01.04.21 – лазерная физика по физико-математическим наукам, поскольку в ней представлены результаты экспериментальных исследований активных сред на основе сложных органических соединений и параметров импульсных лазеров на их основе наносекундного и наносекундного диапазона, длительностей генерируемого излучения, а также результаты теоретического моделирования лазерных систем, которые носят фундаментальный характер в диссертации предложено применение лазерных красителей и созданных на их основе лазерных систем для решения прикладных задач. Результаты диссертационной работы соответствуют отрасли наук «физико-математические науки». Задачи, содержание, полученные результаты соответствуют также пунктам специальности 01.04.21 - лазерная физика:

Физика активных сред (атомных и молекулярных газов, кристаллов и стекол, полупроводников, жидких и полимерных материалов и др.), используемых для усиления и генерации оптического излучения.

Технологии, основанные на резонансном взаимодействии лазерного излучения с веществом. Лазерная спектроскопия. Лазерное разделение изотопов.

Процессы взаимодействия лазерного излучения с биологическими объектами. Физические основы применения лазеров в медицине и биологии. Механизмы низкоинтенсивной лазерной терапии. Фотодинамическая и фотоактивируемая антибактериальная терапия.

Актуальность темы диссертации

В настоящее время лазеры на красителях нашли достаточно широкое применение в различных областях науки и техники, что связано с присущими им достоинствами: простота, невысокая стоимость, широкий выбор спектров генерации. Тем не менее актуальным остаётся создание универсальных лазерных систем, способных более эффективно решать круг конкретных задач.

Спектральные, энергетические и временные характеристики излучения лазеров на красителях определяются, прежде всего, активной средой. В настоящее время известно более 600 различных красителей, которые позволяют перекрывать спектр генерации от 310 до 1800 нм.

Несмотря на множество известных классов и типов лазерных красителей, количество активных сред, характеризующийся высокой эффективностью генерации и большим ресурсом работы в различных спектральных диапазонах, не так и велико. Это обуславливает необходимость поиска новых активных сред, которые эффективно генерируют как в растворах, так и в твердотельных матрицах различных типов.

В частности большой интерес представляет использование в качестве активных сред в лазерах на красителях производных кумарина, которые, не смотря на распространённость, не исчерпали своего потенциала.

Недостаточно исследованным оказался подход к повышению ключевых параметров (эффективности и ресурса генерации) лазеров на красителях путём оптимизации длительности импульсов накачки (особенно в микросекундном диапазоне).

Поэтому актуальность диссертационной работы не вызывает сомнения.

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:

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

Установлена роль отдельных структурных групп молекул красителей в формировании их спектральных и генерационных параметров.

Впервые при когерентной накачке излучением эксимерного $XeCl$ – лазера (308 нм) получена генерация на 12-ти новых соединениях – производных 3-(2-бензимидазолил) кумарина со спектром генерации в диапазоне 490–573 нм и обладающих высокими генерационной эффективностью и фотохимической стойкостью.

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

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.

При когерентной микросекундной накачке получена генерация у 5 типов красителей (перилены, феналемины, перилен), внедренных в нанопористое стекло. Оценены энергетические и спектральные характеристики генерации таких систем.

Все положения, выносимые на защиту, являются новыми и вносят существенный вклад в физику активных сред на основе сложных органических соединений и позволяют создавать лазерные источники на их основе.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов достигнута корректным применением развитых теоретических методов и математического аппарата для решения поставленных задач, всесторонней обоснованностью математических моделей расчёта и их физической интерпретацией, количественным и качественным соответствием результатов расчётов с полученными 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 том что впервые на широком классе красителей всесторонне изучены особенности их генерации при накачке импульсами с длительностью единицы микросекунд и экспериментально доказана возможность достижения КПД генерации на уровне применения наносекундной накачки. Установлено, что в общем энергетическом балансе потери, обусловленные наведенным поглощением молекул в канале триплетных уровней и продуктами необратимого фотохимического распада молекул, играют второстепенную роль по сравнению с наведёнными потерями в канале возбужденных синглетных уровней.

Установлена и интерпретирована аномальная зависимость эффективности генерации от спектрального состава излучения накачки при микросекундном когерентном возбуждении наиболее распространённых эффективных классов красителей (кумариновых, родаминовых, оксазиновых красителей, DCM, феналемина 160) в растворах и твердотельных матрицах, выражающаяся в том, что КПД генерации по мере изменения длины волны возбуждающего излучения

вначале возрастает, затем вблизи максимума полосы поглощения падает с последующим ростом на длинноволновом крыле полосы накачки. Спектры генерации при этом обнаруживают коротковолновое смещение, причем, их длинноволновая граница меняется незначительно. При увеличении длины волны накачки происходит расширение генерируемой полосы в область коротких длин волн на 10–12 нм, а при наличии «провала» наблюдается двухполосная генерация.

Предложены новые кумариновые красители – производные 3-(2-бензимидазолил) кумарина, генерирующие в спектральном диапазоне 490–573 нм при возбуждении излучением эксимерного $XeCl$ -лазера и 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 у родамина 6Ж.

Продemonстрированы, что 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.

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

Установлена возможность увеличения фотостабильности комплексов красителей различных классов с β -циклодекстрином с помощью добавки наночастиц серебра в этанольных и водно-этанольных растворах ввиду того, что молекулы β -CD создают защитную оболочку для молекул красителя и тем самым эффективно экранируют их от фотораспада.

На основании исследования спектрально-люминесцентных характеристик красителей различных классов, внедренных в твердотельные матрицы (НПС-П, полиуретан, гибридные нанокомпозиты) сделан вывод о возможности создания твердотельной активной среды на основе нового класса красителей, обладающих рядом эксплуатационных преимуществ по сравнению с жидкостными активными средами.

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

Практическая и социальная значимость.

Экспериментально доказано, возможность повышения эффективности и ресурса генерации красителей, генерируемых в спектральной области 660 – 860 нм (ЛК-678, ЛК-703, ЛК-747, ЛК-790, ЛК-800, ЛК-840), путем использования трансформатора излучения импульсной коаксиальной лампы на основе этанольного раствора вышеуказанного красителя. Используемый тип трансформатора излучения эффективно поглощает излучение в спектральной области 200 – 540 нм и переизлучает в спектральную область 530 – 650 нм. В лазере с коаксиальной лампой-кюветой применение указанного трансформатора излучения накачки для красителей, эффективно генерирующих в ИК-области спектра, позволило повысить КПД генерации в 1,4-2 раза, а ресурс работы – в 3–4 раза.

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

Обосновано, что новая активная среда на основе 3-бензимидазолила-7-юлолидина-2-иминокумарина перхлората перспективна для применения в селективной лазерной медицине. Кроме очевидных преимуществ её использования в лазерных системах для лечения сосудистых заболеваний, а также в дерматологии для лечения псориаза, она может с успехом применяться также и в лазерных абляционных литотрипторах.

Красители 7-диэтиламино-3-имидазопиридил кумарин гидрохлорид, 7-диэтиламино-3-бензимидазолил кумарин гидрохлорид, 7-диэтиламино-3-бензимидазолил кумарин перхлорат, 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 предложено использовать для окрашивания полимеров, технология внедрена в изделиях, изготавливаемых для непищевых целей на ООО «ОВ-ПластСнаб»-ЗОВПЛАСТ (г. Гродно).

Активная среда лазера на красителях на основе 3-бензимидазолила-7-юлолидина-2-иминокумарина перхлората внедрены в учебный процесс кафедры медицинской и биологической физики для студентов всех специальностей ГрГУ им. Янки Купалы.

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

Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Основные результаты диссертации опубликованы в 73 публикациях, из них: 32 статьи - в научных изданиях, соответствующих п. 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (8,0 авт. л.), 11 статей - в иных научных изданиях (2,2 авт. л.), 22 материала (3,2 авт. л.) и 7 тезисов докладов (0,5 авт. л.) научных конференций, 1 заявка на выдачу патента на изобретение. Общий объем опубликованных по теме диссертации материалов составляет 13,9 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:

1. В работе впервые приведены обширные исследования особенностей генерации широкого класса красителей при когерентной накачке длительностью в единицы микросекунд. Для практического использования ее результатов, было бы полезно провести сравнительный анализ особенностей генерации в зависимости длительности накачки (непрерывной, ламповой, микро- и наносекундной).

2. Приведенные в диссертации эмпирические зависимости влияния объемных заместителей в структуре молекул кумаринов на их спектрально-генерационные свойства следовало бы подтвердить квантово-химическими расчётами распределения электронной плотности молекулярных орбиталей и установлению цепи сопряжения в основном и возбужденном состояниях. Это позволило бы глубже раскрыть механизм переноса энергии и фотораспада данных соединений при их возбуждении.

3. При доказательстве механизма "аномальной спектральной эффективности генерации красителей" существенно помогли бы экспериментально измеренные спектры синглет-синглетного поглощения, а также более тщательное рассмотрение влияния возможных нелинейных эффектов.

4. При раскрытии механизма образования "комплексов включения" красителей с β -циклодекстрином важной аргументацией явились бы дополнительные сведения по молекулярному рассеянию и поляризации флуоресценции.

5. Диссертация, как объемный труд, не лишена отдельных огрехов в оформлении, правописании, стилистике.

Указанные замечания не затрагивают основные научные положения диссертационной работы и не мешают положительно оценить ее.

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 микросекундном когерентном возбуждении основных наиболее эффективных классов красителей (кумариновых, родаминовых, оксазиновых красителей, DCM, феналемина 160) в растворах и твердотельных матрицах;
- первая реализация при когерентной накачки излучением эксимерного $XeCl$ -лазера генерации на 12-ти новых соединениях – производных 3-(2-бензимидазолил) кумарина в спектральном диапазоне 490–573 нм, обладающих высокой генерационной эффективностью и высокой фотохимической устойчивостью;
- 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;

- 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.);
- определение роли отдельных функциональных групп в формировании их спектральных и генерационных свойств кумариновых красителей;
- получение в условиях когерентной микросекундной накачки генерации у пяти красителей (пирометены, феналемины, перилен), внедренных в нанопористое стекло и определение энергетических и генерационных характеристик таких систем.

Официальный оппонент

Директор Научно-производственного
унитарного предприятия «Научно-
технический центр «ЛЭМТ» БелОМО»,
академик НАН Беларуси,
доктор физико-математических наук,
профессор, Лауреат Госпремии Беларуси



А.П.Шкадаревич