

## ВІДГУК

офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, старшого наукового співробітника, заступника директора з наукової роботи Інституту фізики гірничих процесів НАН України Стефановича Леоніда Ілліча на дисертаційну роботу  
Сетова Євгена Анатолійовича  
«Коливальні спектри та люмінесцентні властивості фотореактивних систем у твердому фазовому стані»,  
подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

### **Актуальність теми.**

В останні десятиріччя органічні речовини набувають все більшого практичного значення для створення елементів фотоніки та електроніки. Органічні сполуки у твердому фазовому стані дозволяють створювати компактні, зокрема плівкові, елементи. Одна з властивостей органічних речовин, яка є корисної для практичних застосувань, є ефективна люмінесценція, але велика концентрація молекул у твердій фазі часто призводить до гасіння люмінесценції. Тому для фізики твердого тіла є актуальним з'ясування енергетичного спектру та шляхів еволюції електронних збуджень таких сполук у твердій фазі, яке може бути покладене в основу створення твердотільних органічних матеріалів для ефективних елементів фотоніки та оптоелектроніки. Фотореактивні сполуки з внутрішньомолекулярним перенесенням протона привертають увагу як перспективні для матеріалів оптоелектроніки завдяки своїм люмінесцентним властивостям та швидкості перебігу реакції перенесення. Люмінесценція, яка виникає при перенесенні протона, демонструє аномально великий стоксів зсув, що дозволяє використовувати матеріали з великою густиною без помітної реабсорбції випромінювання або з великими розмірами, наприклад, для сцинтиляційних детекторів. Крім того, малий час життя в основному електронному стані кето-форми таких молекул, яка утворюється внаслідок фотоперенесення протона, дозволяє досягти інверсної заселеності енергетичних рівнів та підсилення світла і лазерної генерації. Велика швидкість перенесення



протона, яке супроводжується зміною електронного спектру молекул вказує на можливість створення швидких бістабільних елементів з можливістю керування світлом. Мікроскопічний механізм реакції фотоперенесення передбачає участь у цьому процесі низькочастотних молекулярних коливань, які змінюють відстань між атомами водневого зв'язку. На теперішній час переважна більшість досліджень була зосереджена на молекулярних фотореактивних системах в ізолюваному стані, зокрема, у надзвучових молекулярних струменях. Тому дисертаційне дослідження, присвячене вивченню електронних та коливальних спектрів таких систем у твердому фазовому стані є безперечно актуальним.

**Зміст роботи, ступень обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.**

У дисертаційній роботі викладено результати достатньо великого обсягу як теоретичного моделювання, так і експериментальних досліджень. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатку. Вона містить 175 сторінок, з них 108 сторінок основного тексту, список використаних джерел налічує 99 найменувань.

**Перший розділ** являє собою огляд результатів експериментальних досліджень та теоретичних обчислень, які стосуються властивостей бензоксазолів із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона, кінетики й динаміки цієї фотохімічної реакції, та можливості прикладного застосування таких молекулярних систем. Внутрішньомолекулярне фотоперенесення протона в бензоксазолах є досить детально дослідженим у випадках, коли молекули не взаємодіють між собою, зокрема і з використанням флуоресцентної спектроскопії з часовим розділенням у фемтосекундному діапазоні. Зазначено, що формування кето-форм молекул у збудженому синглетному стані підтверджено за допомогою коливальної спектроскопії з часовим розділенням за появою смуг комбінаційного розсіяння світла з характеристичними частотами, які відповідають коливанням кетонної структури. Експериментальні дослідження та теоретичне моделювання



демонструють, що динаміка фотоперенесення протона залежить від структури молекули та може мати місце або вздовж адіабатичної поверхні, або з активацією та тунелюванням через енергетичний бар'єр, який розділює енольні та кето-форми молекули в збудженому стані. Крім того енергія електронних станів, а також спектр люмінесценції виявляють залежність від взаємодії з оточенням (матрицею або розчинником). Разом з тим дослідження бензоксазолів у твердому фазовому стані і до теперішнього часу детально не проводилися. Серед можливих практичних застосувань таких молекулярних систем було випробувано сполуку НВО для середовища для оптичного затвора та дефлектора, флуоресцентного сенсора для визначення іонів літію, температурного сенсора. У розчинах сполук НВО і ВВНҚ було також досягнуто підсилення світла.

**Другий розділ** присвячено опису матеріалів, методик експериментального дослідження та теоретичних методів моделювання структури та спектрів. Для спектроскопічних досліджень були використані стандартні методи вимірювань стаціонарних спектрів поглинання у інфрачервоному, видимому та ультрафіолетовому діапазонах, спектрів люмінесценції та комбінаційного розсіяння світла. Зазначено обладнання, яке було використано у експериментах. Для теоретичних розрахунків структури, спектрів електронних та коливальних станів, деяких властивостей ізольованих молекул були використані сучасні методи теорії функціоналу густини та нестационарної теорії функціоналу густини, реалізовані у поширених програмних пакетах для квантовомеханічних розрахунків. Для розрахунків структури та коливань кристалічної решітки був використаний метод функціоналу густини в наближенні сильного зв'язку з емпіричною корекцією Ван-дер-Ваальсової взаємодії. Розраховані коливальні рухи молекулярних структурних одиниць було співставлено з рухом ізольованих молекул, використовуючи розклад за нормальними координатами коливань ізольованої молекули, зміщення центру мас та малих кутів обертання навколо осей інерції молекули. Інтенсивність смуг коливальних спектрів кристалів була розрахована



за допомогою моделі орієнтованого газу, яка була модифікована з використанням похідних поляризуємості та дипольного моменту за декартовими зміщеннями атомів, що дозволяє враховувати зміну форм внутрішніх коливань кристалічної решітки по відношенню до форм коливань ізольованої молекули.

**Третій розділ** описує результати теоретичних розрахунків та спектроскопічних досліджень структури та коливань сполук НВО, ВВНО та ДВР. Розрахунки енергії молекулярних кластерів, які відповідають розташуванню молекул у кристалічній решітці показують, що переорієнтація у кристалічній решітці молекул з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком  $\text{OH}\dots\text{N}$  є більш енергетично вигідною, ніж переорієнтація фрагментів молекул з утворенням внутрішньомолекулярних водневих зв'язків  $\text{OH}\dots\text{O}$ . В низькочастотній області коливального спектру кристалічної решітки виявлено виникнення коливань, при яких помітно змінюються координати, що описують положення молекул у решітці. Наявність подібних зовнішніх коливань є типовим для молекулярних кристалів, але у випадку досліджуваних речовин показано, що гнучкість молекул обумовлює існування коливань, при яких змінюються як внутрішні, так і зовнішні координати молекулярних структурних одиниць. Виявлено, що низькочастотні коливання решітки які змінюють відстань між атомами водневого зв'язку, суттєво відрізняються від молекулярних та проходять за зміни зовнішніх координат. Дослідження впливу підвищення температури на спектр комбінаційного розсіяння світла виявляє, що смуги комбінаційного розсіяння, пов'язані з лібраціями молекули та їх фрагментів у низькочастотній області, зберігаються і при високих температурах. Показано, що більшість внутрішніх коливань кристалічної решітки, незважаючи на пониження симетрії молекул, зберігають подібність до нормальних мод ізольованих молекул, помітна зміна форм коливань має місце у випадку, коли молекулярні моди мають близькі частоти. Внутрішні коливання решітки зсунуті за частотою по відношенню до відповідних молекулярних коливань та має місце розщеплення на давидівські компоненти. Інфрачервоні спектри поглинання, які розраховані для ізольованих молекул з



внутрішньомолекулярними водневими зв'язками  $\text{OH}\dots\text{N}$ , демонструють добре узгодження за положенням та інтенсивністю смуг з експериментально отриманими спектрами кристалічних порошків у області внутрішніх коливань, як це і передбачає модель орієнтованого газу. Разом з тим смуги, які передбачені розрахунками для структур з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками  $\text{OH}\dots\text{O}$  не мають відповідності у вимірних спектрах.

У **четвертому розділі** описано результати дослідження спектрів люмінесценції бензоксазолів у кристалічному стані та розбавлених розчинах, поєднані з теоретичними розрахунками енергетичних спектрів ізольованих молекул. Встановлено, що стаціонарний спектр люмінесценції спектру сполуки НВО в кристалічному стані містить тільки смугу з аномально великим стоксовим зсувом, у той же час для розчину спостерігається і слабка смуга люмінесценції з нормальним стоксовим зсувом. Спектр люмінесценції сполук ВВНҚ та DBP містить слабкі смуги з нормальним стоксовим зсувом і інтенсивні смуги з аномально великим стоксовим зсувом як у розчині так і у кристалічному стані. Спектри досліджуваних речовин у розбавленому розчині узгоджуються з наявними в літературі даними щодо люмінесценції розчинів таких речовин у неполярних розчинниках. Теоретичні розрахунки методом TDDFT структури молекул у першому збудженому синглетному стані демонструють, що енергія енольної форми молекули НВО помітно перевищує енергію кето-форми, а в молекулах ВВНҚ та DBP енергії енольних та кето-форм є близькими. Розрахунки показують, що у кето-формі молекули, яка утворюється внаслідок фотоперенесення протона, має місце внутрішнє обертання, яке є безвипромінювальним каналом переходу молекул до основного електронного стану. Такі безвипромінювальні переходи знижують квантовий вихід люмінесценції та є небажаними для практичного використання цих речовин при створенні люмінесцентних матеріалів. Наявність такого внутрішнього обертання для молекул з бензоксазольним фрагментом у якості акцептора протона теоретично показано автором вперше. Особливості спектру люмінесценції досліджуваних речовин у кристалічному стані інтерпретовані як



прояв двох ефектів: обмеження внутрішнього обертання у кето-формах молекул кристалічною упаковкою та перенесенням енергії електронного збудження від структур з водневим зв'язком  $\text{OH}\dots\text{O}$ , які не виявляють фотоперенесення протона, до структур з водневим зв'язком  $\text{OH}\dots\text{N}$ .

**Загальні висновки** за результатами дисертаційної роботи адекватно відображають отримані автором результати та розкривають її наукову та практичну значимість.

**Наукова новизна результатів, отриманих у роботі, полягає у наступному.**

1. Вперше показано, що дефекти кристалічної структури, які виникають внаслідок обертання молекул, мають меншу енергію, і, відповідно, більшу рівноважну концентрацію, ніж дефекти, які виникають внаслідок обертання фрагментів молекул з утворенням енольних структур з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком  $\text{OH}\dots\text{O}$ .

2. Встановлено, що в кристалічному стані виникають коливання з низькою частотою, які змінюють як відстань між атомами водневого зв'язку, так і положення молекул у решітці.

3. Показано, що внутрішні коливання кристалічної решітки зберігають подібність до коливань ізольованих молекул з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками  $\text{OH}\dots\text{N}$ .

4. Встановлено, що люмінесценція кристалічних DBP та BVHQ обумовлена переходами між станами, які відповідають як енольній, так і кето-формам молекул. Люмінесценція НВО в кристалічному стані обумовлена лише переходами між станами, які виникають при утворенні кето-форми молекул.

5. Теоретично показано, що обмеження внутрішнього обертання в кето-формах молекул перешкоджає безвипромінювальним переходам з першого збудженого стану до основного.

**Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій.**

Достовірність експериментальних результатів забезпечується використанням стандартних методик вимірювань, сучасних приладів та



узгодженням деяких одержаних результатів з наявними у літературі. Теоретичне моделювання було проведено з використанням поширених програмних пакетів та методів, які на даний час застосовуються для розрахунків подібних квантовомеханічних систем. Результати теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень демонструють добре узгодження між собою.

Результати, представлені в дисертаційній роботі, відповідають сучасним уявленням про реакцію фотоперенесення протона та процеси в молекулярних кристалах.

### **Повнота відображення в опублікованих роботах наукових положень, висновків та результатів.**

Результати дисертації відображені в 17 публікаціях: 7 статей у наукових фахових журналах України, 3 з них у виданні, яке включене до міжнародних наукометричних баз даних; 10 тез доповідей на конференціях. Результати дисертації додатково відображені в 2 статтях у наукових виданнях інших держав. Публікації відображають основний зміст дисертації, наукові положення та висновки.

### **Рекомендації по використанню результатів дисертації.**

Результати дисертаційного дослідження можуть бути використані у організаціях та установах, які займаються розробкою елементів оптоелектроніки на основі органічних матеріалів, зокрема світлодіодів та лазерів.

Виявлені особливості коливального спектру у низькочастотній області можуть бути використані для досліджень динаміки фотоперенесення протона у кристалічному стані.

### **Зауваження до змісту та тексту дисертації та автореферату.**

1. Експериментальне дослідження спектрів було проведено на дисперсних полікристалічних зразках або на неорієнтованих монокристалах малих розмірів,



що не дозволяє використовувати характеристики поляризації випромінювання. Використання поляризованих спектрів дозволило б більш надійно віднести смуги в спектрах, спираючись на правила відбору відповідно до симетрії кристалів.

2. Результати розрахунків коливальних спектрів представлені з використанням величини «активність коливання в спектрі КР», яка не пояснюється в тексті.

3. У розділі 4 дисертації детально не пояснено природу утворення компонент асиметричних смуг люмінесценції кето-форм молекул.

4. Не пояснено, яким чином мала величина енергетичної щільності між основним та збудженим станом молекули вказує на перетин поверхонь потенціальної енергії.

5. У кількох місцях дисертації стверджується, що енергетичний бар'єр між структурами I і III є сідловою точкою на енергетичній поверхні. Цей факт ніяк не обґрунтовується і навіть немає літературного посилання.

6. На жаль, у достатньо добре оформленій роботі мають місце чисельні друкарські помилки як у тексті дисертації так і у формулах. Не буду приводити тут їх перелік. Зазначу лише, що у розділі 2 дисертації де викладається теорія функціонала електронної густини на стор. 51, 52 при позначенні тензорів здобувач дуже вільно поводить з позначеннями для тензорних величин.

7. У тексті дисертації немає однаковості в позначеннях для довжин хвиль. Так на рис. 1.7 використовуються ангстреми, на рис.1.9 нанометри, на інших рисунках  $\text{см}^{-1}$ , як це є загальноприйнятим у спектроскопії. Теж саме стосується використання різних одиниць вимірювання для енергії (ккал/моль, еВ,  $\text{см}^{-1}$ ).

8. Що стосується висновків по дисертації, то в них треба було б відзначити, які результати було отримано здобувачем вперше.

### **Висновок**

Вищевикладені зауваження, зважаючи на кваліфікаційний характер роботи, не зменшують у цілому високої оцінки дисертаційної роботи, яка є



завершеним науковим дослідженням і містить результати, важливі для фізики твердого тіла. Обсяг результатів теоретичного моделювання та експериментального матеріалу, обґрунтованість наукових положень та практичних рекомендацій відповідають вимогам, які визначені для кандидатських дисертацій. Матеріали дисертації досить повно відображені у провідних фахових наукових журналах, обговорювалися на конференціях. Зміст автореферату адекватно відображає зміст дисертації. Результати дисертаційної роботи є оригінальними та мають наукову новизну.

Вважаю, що дисертаційна робота Сетова Євгена Анатолійовича повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р., щодо дисертаційних робіт на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла, а її автор заслуговує присудження йому цього наукового ступеня.

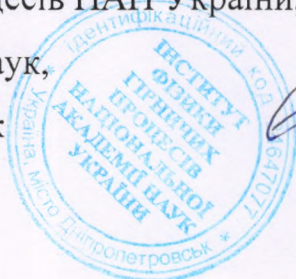
Офіційний опонент

заступник директора з наукової роботи

Інституту фізики гірничих процесів НАН України,

доктор фізико-математичних наук,

старший науковий співробітник



Л.І. Стефанович