

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Сетова Євгена Анатолійовича

«Коливальні спектри та люмінесцентні властивості фотореактивних систем у
твердому фазовому стані»,

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

1. Актуальність теми

Одним із важливих напрямків фізики твердого тіла є отримання та дослідження матеріалів, що мають добрі оптичні властивості. Сполуки з внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона активно досліджуються протягом останніх десятиріч. Експериментальні та теоретичні дослідження фотореактивних систем з внутрішньомолекулярним перенесенням протона привертають значну увагу через їх величезний потенціал використання у флуоресцентних датчиках, візуалізації біологічних процесів, люмінесцентних приладах з білим кольором випромінювання та органічних матеріалах оптоелектроніки. Фотоперенесення протона пов'язано з наявністю флуоресценції і зазвичай відбувається з великою швидкістю у часовому діапазоні 100 фс. Тим не менш, проведені до теперішнього часу дослідження були сфокусовані на властивостях молекул, ізольованих у надзвукових струменях або поміщених у розчинники, тверді матриці. Недостатність експериментальних даних та теоретичних обґрунтувань даних процесів у твердому фазовому стані обумовлює актуальність дисертаційної роботи.

2. Зміст роботи, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатку. Вона містить 175

сторінок, з них 109 сторінок основного тексту, 9 рис. і 17 табл. на окремих аркушах, список використаних джерел з 99 найменувань на 11 сторінках, додатки на 4 стор.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі роботи, наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, особистий внесок здобувача, апробацію результатів дисертації, список праць, структуру та обсяг роботи.

У першому розділі докладно представлено аналіз основних відомих наразі результатів стосовно механізму перебігу фотохімічної реакції перенесення протона та властивостей фотореактивних сполук. Розглянуто роботи, присвячені практичному застосуванню цих речовин. Наведено порівняльні характеристики експериментальних та теоретичних досліджень інших авторів. Зазначено відсутність систематичних досліджень фотореактивних речовин, молекули яких містять бензоксазольний фрагмент, у твердому фазовому стані та сформульовано задачі, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети.

В другому розділі надано детальний опис матеріалів, що використані в роботі, методики експериментів та теоретичні методи моделювання. Автором досліджено фотореактивні сполуки, молекули яких містять бензоксазольний фрагмент: 2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазол (НВО), 2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенол (DBP) та 2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрохінон (ВВНҚ). Обрані методи оптичної спектроскопії та теоретичного моделювання на основі квантовомеханічних розрахунків відповідають сучасному рівню досліджень подібних систем.

Третій розділ присвячено теоретичному та спектроскопічному дослідженню структури та коливальних станів сполук НВО, ВВНҚ та DBP. На підставі розрахунків енергії модельних молекулярних кластерів показано, що переорієнтація фрагментів молекул у кристалічній решітці призводить до більшого зростання енергії, ніж переорієнтація цілих молекул.

Продemonстровано, що міжмолекулярна взаємодія призводить до виникнення решіткових коливань, які є специфічною ознакою кристалічного стану, і можуть бути поділені на зовнішні, внутрішні та змішані. Встановлено, що внесок зовнішніх коливань є помітним в області до 150 см^{-1} , де знаходяться, також, і частоти змішаних коливань. Виявлено зміну зовнішніх координат молекул у решітці при модулюванні відстані між атомами водневого зв'язку, яке визначає динаміку фотоперенесення протона. Аналіз температурної залежності спектрів комбінаційного розсіяння світла малих частот демонструє, що кристалічна упаковка перешкоджає переорієнтації молекул та їх фрагментів. Внутрішні коливання зберігають подібність до нормальних коливань ізольованих молекул. Порівняння інфрачервоних спектрів поглинання з розрахованими спектрами виявляє, що в кристалічному стані переважають енольні структури з внутрішньмолекулярними водневими зв'язками $\text{OH}\dots\text{N}$.

В четвертому розділі представлено результати експериментального дослідження спектрів люмінесценції речовин НВО, ВВНҚ та DBP у розбавлених розчинах та кристалічному стані, а також теоретичні розрахунки електронних станів відповідних молекулярних структур. Встановлено, що в спектрах люмінесценції НВО в кристалічному стані присутня тільки смуга, обумовлена переходами в кето-структурах молекул. У випадку ВВНҚ та DBP спостерігаються, окрім інтенсивних смуг, пов'язаних із кето-структурами, ще й слабкі смуги, що досягають краю поглинання, та віднесені до переходів у енольних структурах. Теоретичні розрахунки демонструють, що кето-структури ізольованих виявляють внутрішнє обертання, яке призводить до безвипромінювального переходу до основного стану.

Загальні висновки по дисертаційній роботі містять одержані здобувачем результати, розкривають у повному обсязі її наукову та практичну значимість.

Наукова новизна результатів визначається насамперед тим, що дисертаційна робота є взагалі першим систематичним дослідженням коливальних та електронних станів фотореактивних бензоксазолів у кристалічному стані. Серед одержаних результатів слід відмітити наступні.

1. Вперше встановлено існування низькочастотних решіткових коливань, що впливають на динаміку перенесення протона. Теоретично показано існування в молекулах безвипромінювального каналу розпаду збудженого стану, який зменшує квантовий вихід люмінесценції та в кристалічному стані обмежений міжмолекулярною взаємодією.

2. Теоретично показано, що в кристалах НВО та ВВНҚ переорієнтація фрагментів молекул призводить до більшого зростання енергії решітки, ніж переорієнтація цілих молекул із внутрішньомолекулярним водневим зв'язком ОН...N. Така переорієнтація фрагментів молекул призводить до утворення структур із внутрішньомолекулярним водневим зв'язком ОН...О.

3. Встановлено, що для кристалічних DBP та ВВНҚ люмінесценція обумовлена переходами між станами, які відповідають як енольній, так і кето-структурам молекул. Для кристалів НВО люмінесценція в обумовлена лише переходами між станами, які утворюються при формуванні кето-структури молекули.

Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій.

Достовірність результатів забезпечується використанням сучасних методів спектроскопії та теоретичного моделювання, узгодженням результатів розрахунків моделювання та експериментальних досліджень з основними положеннями фізики твердого тіла.

Наукова та практична цінність отриманих результатів полягає в тому, що на основі проведених експериментальних та теоретичних досліджень продемонстровано можливість використання бензоксазолів із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона для створення

люмінесцентних матеріалів з високим квантовим виходом, світловипромінювальних діодів, перетворювачів сонячної енергії, твердотільних активних середовищ лазерів.

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

Матеріали дисертації опубліковані в 7 друкованих наукових роботах у провідних журналах, з них 6 одноосібних статей, 3 – у виданні, яке включене до міжнародної наукометричної баз Scopus. Результати апробовані на міжнародних та всеукраїнських конференціях (опубліковано 10 тез доповідей). Наукові результати дисертації додатково відображені в 2 статтях у наукових виданнях інших держав. Публікації відображають основний зміст дисертації з необхідною повнотою, рівень апробації є достатнім. Зміст автореферату відповідає основним положенням, наведеним в дисертації.

Зауваження до змісту та тексту дисертації та автореферату

Незважаючи на численні чесноти дисертаційної роботи, які були відзначені вище, в опонента є ряд зауважень та побажань.

1. Для розрахунку значень енергії НВО були використані наближені методи DFTB, B3LYP, B3PW91, PBE1PBE та B3P86 та B3LYP. Для підвищення достовірності отриманого результату слід було б використати інші функціонали ((BLYP, B98, B3LYP-Dn (n=1–3), B97D, BHandHLYP, , wB97XD), метод M06-2X), які, як відомо з літературних джерел, дають результати, що добре узгоджуються з експериментальними даними досліджень структурних властивостей бензолів, фенолів та ін. й провести порівняльний аналіз.

2. В дисертаційній роботі вказано, що для розрахунку структури кристала НВО був використаний наближений метод DFTB, міжмолекулярна взаємодія була модельована за допомогою парних атом – атомних потенціалів у вигляді потенціалу Леннард-Джонса. Але не зовсім зрозуміло,

яким чином була врахована парна взаємодія, яка була отримана з використанням потенціалу Леннард-Джонса.

3. Розділ 3.1 присвячено дослідженню коливального стану НВО (2-(2'-гідроксифеніл)безоксазол) у твердому фазовому стані, а розділ 4.1 – спектру люмінесценції полікристалічного стану НВО, в якому розглядають дві інші модифікації НВО, які мають таку ж саму нумерацію, що дещо ускладнює сприйняття результатів роботи.

4. В тексті дисертації (розділ 3.1) вказано: «Був проведений розрахунок частот та форм зовнішніх коливань для модельних кристалів, один з яких складається з молекул НВО зі структурою I, інший – з молекул зі структурою II, за допомогою методу атом-атомних потенціалів в наближенні жорстких молекул [83]». З такого формулювання не зрозуміло, чи є то посилання на сам метод або на результат застосування методу здобувачем.

5. В табл. 3.14 представлені результати зміни параметрів експериментальних смуг (частоти, ширини, інтегральної площі) по апроксимації функцією відгуку гармонічного осцилятора). Яким чином була врахована температура в розрахунках структури та коливальних спектрів молекул та кристалів?

6. В розділі 4.4 для 2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенол не надано опису кето-структури V та не проведене порівняння люмінесцентних властивостей даної структури з іншими.

7. Дисертаційна робота дуже змістовна, але місцями бракує структурованості та чіткої розстановки акцентів.

Однак, наведені зауваження не знижують високий науковий рівень дисертаційної роботи, актуальність, новизну та практичне значення отриманих результатів та не впливають на загальне позитивне враження від роботи.

В цілому, дисертаційна робота Сетова Євгена Анатолійовича «Коливальні спектри та люмінесцентні властивості фотореактивних систем у твердому фазовому стані» повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, встановленими «Порядком присудження наукових ступенів», затвердженим 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., а здобувач заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
завідувач кафедри медико-біологічної
фізики і інформатики
ДЗ «Дніпропетровська
медична академія МОЗ України»,
канд. фіз.-мат. наук, доцент



Н. Ю. Філоненко

Підпис Філоненко Н.Ю. засвідчую:

Вчений секретар

ДЗ «Дніпропетровська медична
академія МОЗ України»

д. мед. н., проф.



Н.М. Онул