

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Злоби Дениса Івановича «Структурні та оптичні властивості кристалів моно-бромзаміщених бензофенонів», яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертаційна робота Злоби Д.І. присвячена актуальній проблемі сучасної фізики твердого тіла, а саме, встановленню впливу змін в структурі молекули бензофенону при заміщенні атому водню на важчий атом бром на спектрально-кінетичні та структурно-конформаційні властивості основного та збуджених станів молекули і молекулярних кристалів моно-бромзаміщених бензофенонів. *Актуальність* обраної теми зумовлена досить активним використанням бензофенону і його похідних в парфумерній промисловості (у якості УФ фільтрів), фармакології (як складових різних лікарських засобів, у тому числі в онкології), техніки (нелінійна оптика, світлодіоди, та ін.). Матеріали, яким притаманна фосфоресценція за кімнатні температури, є дуже привабливими завдяки відносно високим часам життя фосфоресценції і використовуються в різних галузях, наприклад, при створенні органічних світловипромінюючих діодів (світлодіоди), при хімічному і біологічному зондуванні, в фотоелектричних пристроях, для біоіміджінгу. Зокрема, такі матеріали значно підвищують ефективність світлодіодів, так як вони можуть використовувати як триплетні, так і синглетні екситони, які утворюються при електричній інжекції, що дозволяє отримувати максимальну квантову ефективності 100% у таких матеріалах. Тому, дослідження фотофізичних ефектів збуджених триплетних станів подібних молекул і, зокрема, заміщеного бензофенону, мають велике значення для створення і модернізації різних електронних пристроїв на основі органічних матеріалів. Бензофенон і його похідні є також дуже цікавими об'єктами і з точки зору отримання фундаментальних знань. «Нежорсткість» молекул бензофенону надає змогу досліджувати взаємодію внутрішньомолекулярних мод і кристалічних збуджень (фононів, екситонів, ексимерів і т.і.).

Треба зазначити, що незважаючи на те, що бензофенон та його похідні дуже активно вивчаються вже на протязі 100 років, кількість публікацій за цією тематикою залишається стабільно високою (понад 1200 публікацій щороку, згідно аналізу у базі публікацій SCOPUS), що також вказує *на актуальність теми досліджень, обраної дисертантом*, а її результати будуть мати конкретні *перспективи практичного застосування*. Слід зазначити, що дисертаційна робота виконувалась відповідно до затверджених планів

науково-дослідних робіт Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України в рамках однієї відомчої та однієї цільової теми.

Отже, обрана тема дисертації та поставлені в роботі наукові завдання є *безумовно актуальними*.

Обґрунтованість наукових висновків дисертації та їх достовірність не викликає сумнівів завдяки використанню в роботі надійних та добре розвинутих спектроскопічних методів, всебічного глибокого аналізу експериментальних результатів з використанням різних моделей. Безумовно, сильною стороною роботи є використання саме різних сучасних спектроскопічних методів, а також квантово-хімічних розрахунків для з'ясування взаємозв'язку «структура – властивість» матеріалів, що досліджувались. Отримані результати мають чітку та наочну інтерпретацію, виконану з використанням сучасних уявлень фізики твердого тіла. Результати роботи доповідались на міжнародних конференціях і семінарах.

Наукова новизна роботи полягає у тому, що всі результати, що наведено у дисертаційній роботі отримано або обґрунтовано вперше. Серед отриманих результатів, найцікавішими, на мій погляд, є такі:

1. Вперше виявлено та пояснено якісну відмінність у рухливості триплетних екситонів в двох поліморфах пара-бромбензофенону (4-BrBP), яка зумовлена відмінністю у кристалічній структурі поліморфів. Розраховано довжину вільного пробігу триплетного екситону для триклинного поліморфу 4-BrBP.

2. Вперше спостережено аномально високу температурну теплопровідність триклинного поліморфу 4-BrBP при високих температурах (вище 130 К) та встановлено новий термоактиваційний механізм цього процесу, пов'язаний з внутрішньомолекулярним коливанням зв'язку C-Br.

3. За результатами комплексу спектроскопічних даних та квантово-хімічних розрахунків повністю відновлено сценарій трансформації спектрів фосфоресценції орто-бромбензофенону (2-BrBP) з ростом температури, яка спостерігалась раніше.

4. Вперше встановлено кардинальну трансформацію з температурою інтегральних спектрів фосфоресценції мета-бромбензофенону (3-BrBP) і спостережено появу нової низькоенергетичної безструктурної смуги в спектрі.

В цілому дисертаційна робота справляє досить приємне враження. Рукопис складає 105 сторінок, містить 54 рисунки, 2 таблиці. Список використаних джерел складається з 63 найменувань.

Згідно до вимог, дисертаційна робота *складається з вступу, п'яти розділів та висновків*. Розділи добре структуровані, кожний розділ закінчується висновками. Матеріали

дисертаційній роботі викладено послідовно, ясно і лаконічно, у відповідності до існуючих стандартів для наукової мови. Робота добре проілюстрована, більшість рисунків виконано якісно.

У *вступі* дисертаційної роботи проаналізовано сучасний стан проблеми, що вирішується здобувачем, обґрунтовано актуальність теми дослідження. У вступі також сформульовано мету та наукові завдання дисертаційної роботи, визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, дані про апробацію роботи та публікації автора.

Перший розділ є оглядовим, у якому автором надано сучасні уявлення щодо електронної структури та збуджених станів органічних молекул, наведено дані стосовно фундаментальних властивостей і практичного застосування бензофенону, проаналізовано його структуру (як ізольованої молекули, так і кристалу), наведено спектри фосфоресценції кристалічного бензофенону у широкому інтервалі температур. Також автором наведено аналіз структури молекули і кристалу орто- і пара-бромбензофенону, проведено порівняльний аналіз двох поліморфів пара-бромбензофенону (4-BrBP). Розглянуто теорію триплетних екситонів в молекулярних кристалах.

Для вирішення завдань, що були поставлені у дисертаційній роботі, було застосовано ряд сучасних фізичних методів, що дозволило досліджувати вплив зміни структури бромзаміщених бензофенонів на їх оптичні властивості, а саме, фотолюмінісцентна спектроскопія у видимому діапазоні частот і інтервалі температур 1.6–300 К, часо-розділена спектроскопія у видимому діапазоні частот і інтервалі температур 1.6–300 К, квантово-хімічні розрахунки за допомогою методу DFT (Density Functional Theory), монокристалічна та полікристалічна рентгенівська дифрактометрія, опису яких присвячено *другий розділ* роботи.

Оцінюючи оригінальні розділи дисертації, хочу відзначити, що експериментальна частина роботи була *добре спланована та систематизована*. Основним завданням роботи було встановлення взаємозв'язку між структурно-конформаційними та спектрально-кінетичними властивостями моно-бромзаміщених ізомерів бензофенону в кристалічному стані. Тому на першому етапі роботи, якому присвячено *третій розділ*, було проведено дослідження інтегральних та розділених у часі спектрів фосфоресценції двох поліморфів 4-BrBP: триклинного (Т-форма) та моноклінного (М-форма). Хоча існування цих поліморфів було вперше встановлено раніше у роботах А.А. Авдєєнка, О.С. Пишкіна і співавторів, детальне дослідження їх спектрів фосфоресценції виконано автором даної дисертації, що дозволило йому отримати низку нетривіальних результатів. Було отримано та вивчено інтегровані спектри фосфоресценції обох поліморфів за різних температур, встановлено присутність у спектрах двох мономірних серій смуг, природа другої серії еквідистантних смуг, однак, лишилась нез'ясованою. Встановлена сильна різниця спектрів фосфоресценції

поліморфів в області 0-0 смуги у Т- та М-форм 4-BrBP при температурі 1.6 К, що пояснюється відмінностями у структурі поліморфів. Наведено детальний аналіз кінетики згасання фосфоресценції в 0-0 смузі при температурі 293, 77 і 1.6 К для обох поліморфів. Для обох поліморфів експериментальні данні добре апроксимувались сумою двох експонент. Коротку експоненту автор приписує швидкому процесу конфірмаційній релаксації збудженої молекули в кристалічному оточенні, інша компонента пов'язана з випромінювальною релаксацією збудження.

Існування двох поліморфів пара-бромбензофенону 4-BrBP надає унікальну можливість провести порівняльний аналіз параметрів дифузії триплетних екситонів, що і було здійснено автором з використанням спрощеної одновимірної моделі зони триплетних екситонів, яка заснована на структурних даних при 100 К. Показано, що в Т-формі транспорт триплетних екситонів є більш ефективним. Використовуючи отримані данні з кінетики загасання екситонної смуги, було оцінено довжину вільного пробігу екситону, яка становить понад 100 молекул. Також в третьому розділі розглядаються аномалії високотемпературної теплопровідності триклинного поліморфу 4-BrBP. Встановлено, що при $T > 130$ К спостерігається дія нового термоактиваційного механізму, який пов'язаний з внутрішньо молекулярним коливанням С-Br зв'язку. Ці висновки було підтверджено квантово-хімічними розрахунками.

У *четвертому розділі* наведено данні спектроскопічних досліджень (розділені у часі спектри фосфоресценції в наносекундному діапазоні, спектри збудження фосфоресценції при 4.2 К у п'яти різних точках реєстрації) кристалічного орто-бромбензофенону (2-BrBP), а також квантово-хімічні розрахунки потенційної енергії станів S_0 , S_1 і T_1 ізольованої молекули 2-BrBP, що дозволило автору відтворити і пояснити кардинальну зміну спектрів фосфоресценції орто-бромбензофенону 2-BrBP з ростом температури, які спостерігались раніше (а саме, існування «червоної» та «синьої» мономірних серій смуг), а також експериментальні факти спостережені у дисертації. Квантово-хімічні розрахунки показують, що основний стан 2-BrBP характеризується, так званою, «конфірмаційною байдужістю», на кривій зміни повної енергії молекули відносно двогранного кута існує великий інтервал двогранних кутів між 60° і 120° , в якому молекула може існувати з великою імовірністю. Це є відмінною особливістю молекули 2-BrBP. Розрахунки для S_1 і T_1 станів показали наявність двох фізично розумних мінімумів. Важним фактом, який зумовлює всі спостережені у спектрах особливості, є існування відносно невисокого енергетичного бар'єру на кривій залежності потенційної енергії від двогранного кута в стані T_1 (8.5 кДж/моль). Отримані данні виглядають переконливо та передбачають два ймовірні шляхи як інтеркомбінаційної конверсії з S_1 в T_1 стан, так і подальшого випромінювання з існуючих мінімумів стану T_1 в

стан S_0 . Для трьох температур (4.3 К, 77 К, 293 К) отримані та проаналізовані часо-розділені спектри фосфоресценції з наносекундним розділенням. Отримані данні дозволили автору зробити наступні пояснення зміни спектрів фосфоресценції орто-бромбензофенону 2-BrBP з ростом температури. При збудженні молекули зі стану S_0 в стан S_1 і наступній конверсії в стан T_1 молекула опиняється у першому енергетичному мінімумі, випромінювання з якого відповідає «синій» серії спектральних смуг. При підвищенні температури молекули долають існуючий між двома мінімумами бар'єр і опиняються у другому енергетичному мінімумі, випромінювання з якого відповідає «червоній» мономірній серії.

П'ятий розділ дисертаційної роботи присвячено дослідженню мета-бромбензофенону (3-BrBP), який є найменш вивченим бром-заміщеним похідним бензофенону. В розділі наведено результати дослідження його кристалічної структури, квантово-хімічні розрахунки станів ізольованої молекули та деякі оптичні властивості. Автором із застосуванням методу Ритвельда було встановлено структуру кристалу 3-BrBP. Відмітною особливістю цього похідного бензофенону є наявність восьми молекул в елементарній комірці. Квантово-хімічні розрахунки показали, що молекула 3-BrBP може існувати у двох практично рівнозначних за енергією конформаціях. Вперше було виміряні спектри інтегральної фосфоресценції кристалу 3-BrBP в широкому інтервалі температур (1.6 – 297 К) і встановлено, що зі зміною температури, подібно до випадку 2-BrBP, спостерігається суттєва трансформація спектрів, а саме, поява другої мономірній серії смуг, яка приписується іншій конформації молекули. На відміну від похідного 2-BrBP, характер зміни інтенсивності смуг другої серії від температури є іншим. Також при температурі вище за 70 К в спектрах фосфоресценції було спостережено появу нової широкої безструктурної смуги, інтенсивність і спектральне положення якої залежить від температури.

Зазначу, що дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні і свідчить про високу фахову та кваліфікаційну підготовку здобувача. Однак, при загальній позитивній оцінці роботи, **слід зробити наступні зауваження.**

(1). Є зауваження до літературного огляду. Аналізуючи публікації стосовно структури бензофенону і його похідних, а також їх оптичних властивостей, автор дає посилання головним чином на роботи, що були виконані в науковій групі, до якої належить він та його науковий керівник. Незрозуміло, чи подібні дослідження проводять тільки цією науковою групою? Які ще вчені в світі займаються подібними питаннями? Особливо треба було зазначити роботи останніх десятиріч.

(2). Розглядаючи електронну структуру і збуджені стани органічних молекул (параграф 1.1 літературного огляду) автор вказує, які фактори сприяють до переходу в триплетні рівні в органічних молекулах (стор.16), але зовсім не пояснює, які фактори впливають саме на

радіаційну релаксацію цих станів (фосфоресценцію) за кімнатної температури. На мою думку, це варто було зробити, оскільки явище фосфоресценції для органічних молекул за кімнатні температури не є тривіальним феноменом, особливо для «нежорстких» молекул. І саме фосфоресценція при кімнатних температурах спостерігається у похідних бензофенону.

(3). Розділ 3, рис.3.3 (стор. 58) автором було спостережено в спектрах фосфоресценції 4-BrBP появу нової серії смуг в обох поліморфах. Автор вказує, що їх неможна пояснити іншою конформацією молекули в збудженому стані (як у випадку 2-BrBP), але не пояснює їх природу.

(4). На рис.3.5 (стор. 60) доцільно б було вказати де саме смуга екситонів, а де - пасток, оскільки їм приділяється значна увага в тексті.

(5). При дослідженні часо-розділених спектрів поліморфів 4-BrBP. Було встановлено, що при зниженні температури до 77К час загасання фосфоресценції збільшується майже в 4 рази для М-форми, тоді як для Т-форми – не більш ніж 1.5 рази, причина вказаних змін не пояснюється.

(6). При дослідженні температурної залежності інтегральних спектрів фосфоресценції кристалічного 3-BrBP (підрозділ 5.2, рис. 5.3, стор.102 – 104) при температурі вище за 70 К в спектрах фосфоресценції було спостережено появу нової широкої безструктурної смуги, природа якої не була встановлена. Чи є припущення з чим це може бути пов'язано?

(7). У дисертації присутні також технічні та стилістичні недоліки. Наприклад, стор.29, «эквидестантных», замість «эквидистантных», стр. 37 «Jortner с сотрудников» замість «Jortner с сотрудниками». Однак кількість помилок незначна.

Хочу підкреслити, що наведені зауваження не впливають на достовірність наукових висновків та не знижують загальної високої оцінки роботи.

Аналіз роботи та опублікованих здобувачем зі співавторами наукових праць надає змогу зробити висновок, що дисертаційна робота Д.І. Злоби є **завершеним науковим дослідженням**, в якому успішно виконано поставленні задачі та отримані нові достовірні експериментальні результати, що в сукупності **вносять вагомий вклад** у розвиток фізики твердого тіла.

Наукова значущість дисертації полягає у отриманні науково-обґрунтованих даних стосовно розуміння зв'язку між структурою та оптичними властивостями органічних кристалів.

Практична значущість роботи полягає в тому, що отримані у дисертаційній роботі данні стосовно структури та оптичних властивостей трьох моно-бромзаміщених бензофенонів можуть скласти підґрунтя для розробки нових лікарських засобів та створення і модернізації різних електронних пристроїв на основі органічних фосфорів.

Основні результати роботи повністю викладено у **6 статтях** у міжнародних та вітчизняних фахових журналах та **3 тезах доповідей** на міжнародних конференціях. Відзначу, що більшість статей надрукована в міжнародних журналах з високим імпаکت-фактором.

Дисертаційна робота Д.І. Злоби є **оригінальним науковим дослідженням та не містить плагіату**. Тема дисертації **відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла**. **Автореферат** дисертації повністю відображає її зміст.

Вважаю, що за обсягом проведених досліджень, їх високим науковим рівнем, новизною і практичною цінністю отриманих результатів дисертаційна робота «Структурні та оптичні властивості кристалів моно-бромзаміщених бензофенонів» **повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», а також вимогам МОН України, які ставляться до кандидатських дисертацій**. Автор роботи **Злоба Денис Іванович заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла**.

Офіційний опонент,

Зав. відділу нанокристалічних матеріалів

Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України,

доктор фізико-математичних наук, с.н.с.

С.Л. Єфімова

5 січня 2017 р.

Особистий підпис Єфімової С.Л.

ЗАСВІДЧУЮ

Учений секретар Інституту скінтіляційних матеріалів

Національної академії наук України

кандидат технічних наук



Ю.М. Дацько