

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Жукова Сергія Олександровича

**«Фотоіндуковані фізико-хімічні процеси і їх сенсibilізація в мікросистемах «ядро – галогенсрібна оболонка»»,
представлену на здобуття наукового ступеня звання доктора
фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.17 –
«хімічна фізика, фізика горіння та вибуху».**

Актуальність теми досліджень Жукова Сергія Олександровича обумовлена високою за теперішнього часу актуальністю дослідження так званих фотоіндукованих фізико-хімічних процесів та їх сенсibilізації в мікросистемах «ядро – галогенсрібна оболонка». Охоплення спектрального діапазону, починаючи від рентгенівського потім видимого і закінчуючи ближнім інфрачервоним (ІЧ) діапазоном спектру, стає можливим завдяки використанню в світлочутливій системі компонент, які реагують на електромагнітне випромінювання різного спектрального діапазону та компонент, що здійснює запис цієї інформації (у розглянутому випадку це – галогенід срібла). Якщо ці компоненти поєднані разом у системі «ядро-оболонка», то тоді відбувається трансформація електромагнітного випромінювання від однієї компоненти до іншої, що визначає створення прихованого зображення у світлочутливій частині мікросистеми.

Створенню і вивченню гетерофазних мікросистем (ГМС) такого типу і присвячена дисертація Жукова Сергія Олександровича.

Зв'язок з науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку техніки. Виконане дисертантом дослідження пов'язано з держбюджетними НДР темами Науково-дослідного інституту фізики при Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова (фундаментальні дослідження):

«Механізми створення та властивості нанорозмірних домішкових центрів у світлочутливих іонних кристалах для запису оптичної інформації» тема №ДР 0103U003768 за 2003-2005 рр;

«Створення та керування мікро- та нанооб'єктами градієнтними світловими полями у конденсованих середовищах» №ДР 0106U001703 за 2006-2008 рр

«Визначення механізмів формування, сенсibilізації та керування мікро- та наноструктурами під впливом світла» №ДР 0109U000930 за 2009-2011 рр;

«Фотоніка неоднорідних світлових полів та конденсованих середовищ з наноструктурами, їх трансформація у фізичних полях» №ДР 0112U001741 за 2012-2014 рр;

«Наносистеми сенсорної електроніки, голографії, біомедицини, альтернативної енергетики, що містять частинки благородних металів та агрегати барвників» №ДР 0115U003207 за 2015-2017 рр.

Структура дисертації. Дисертаційна робота містить вступ, шість розділів, висновки та список літературних джерел (398 найменувань, 74 рисунки, 7 таблиць, загальний обсяг 300 стор.).

У вступі Жуков С.О. обґрунтував актуальність обраної теми дослідження, формулював мету та задачі дисертаційної роботи, підкреслив наукову новину та практичне застосування отриманих результатів, визначив об'єкт і предмет досліджень, обрав методи досліджень. У вступі наведено інформацію щодо апробації результатів роботи і особистий внесок дисертанта.

Перша частина роботи присвячена розгляду та ретельному аналізу таких груп питань як структури власних і домішкових дефектів галогенідів срібла; основні механізми створення у галогенідах срібла так званих центрів прихованого зображення (ЦПЗ), що складаються з невеликих груп атомів срібла, здатних під дією проявника відновлюватися до металевого срібла видимого зображення; елементи технології приготування емульсій по двохструміновому методу, коли емульсійні мікрочастинки ЕМК AgBr(I) отримують у зв'язуючому (желатині) й створення композиційних мікросистем (МС) « AgHal_1 -ядро - AgHal_2 -оболонка» і ГМС «негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка», яка також отримується шляхом двохструмінового синтезу у зв'язуючому; основні типи хімічної і спектральної сенсibilізацій ЕМК AgBr(I) , МС « AgHal_1 -ядро - AgHal_2 -оболонка» і ГМС «негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка» та сенсibilізація, десенсibilізація і самодесенсibilізації барвників.

Виникаючи протиріччя при розгляді основних механізмів фотоіндукованих процесів у ЕМК AgBr(I) , МС і ГМС системах та уточнення, пов'язані з цим фотоіндукованих фізико-хімічних реакцій, дозволили дисертанту сформулювати основні завдання свого дисертаційного дослідження.

Друга частина дисертації присвячена опису установки та методики приготування ЕМК AgHal , ГМС «негалогенсеребряное ядро - галогенсеребряная оболонка» і МС «галогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка», прийомів хімічної і спектральної сенсibilізації, а також експериментальної установки і методики вивчення фізико-хімічних реакцій і процесів релаксації фотозбудження у вказаних системах.

Розміри та огранування отриманих ЕМК AgHal , ГМС що містять, «негалогеносрібне ядро - галогеносрібну оболонку» і МС «галогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка» контролювали електронно-мікроскопічними спостереженнями. Дослідження за галогеносрібною оболонкою у МС та ГМС можливо за додатковою обробкою проб перед мікроскопічними дослідженнями. Склад і розмір ядра вибирався залежно від умов нарощування суцільної оболонки і конкретного завдання дослідження або від практичної спрямованості ГМС. Основна увага в роботі приділена ГМС «негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка», для реєстрації тривимірних проникних голограм з високою дифракційною ефективністю і кутовою селективністю і ГМС, які використовували для реєстрації рентгенівського випромінювання. Для вивчення трансформації фотоіндукованих фізико-хімічних процесів і їх сенсibilізації у ГМС «негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка» дисертантом запропонована низькотемпературна люмінесцентна методика, яка доповнювалася дослідженнями рентгенолюмінесценції ядра ГМС і незалежними сенситометричними випробуваннями світлочутливих ГМС, що забезпечувало достовірність результатів експериментальних досліджень.

Третя частина присвячена розгляду механізмів низькотемпературної ($T=77\text{ K}$) стокової зеленої смуги люмінесценції ЕМК AgBr(I) у воді (золь), ЕМК AgBr(I) у полівініловому спирті і желатині. Дисертант відзначає такі експериментальні результати:

-зелена люмінесценція в ЕМК AgBr(I) при стоковому збудженні має складну структуру і зумовлена перекриттям двох смуг свічення з максимумами на $\lambda = 545\text{ нм}$ і $\lambda = 560\text{ нм}$. Довгохвильова складова смуги з $\lambda_{\text{макс}} = 560\text{ нм}$ пов'язано з випромінювальним тунельним переходом у центрі $\{(\text{I}_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_i^0\}$

- центри $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^-) \text{Ag}_i^+\}$ при підвищенні температури беруть участь у фізико-хімічних реакціях з межвзловими іонами срібла та поступово перетворюються у центри $\{(\text{I}_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_{in}^0\}$, де $n = 2, 3, \dots$

Дисертант вважає, що дана фотохімічна реакція може бути розглянута як один з початкових етапів утворення ЦПЗ у ЕМК AgBr(I) , а $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^-) \text{Ag}_i^+\}$ є центрами світлочутливості, перетворення яких йде за схемою Герні-Мотта у центри $\{(\text{I}_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_{in}^0\}$, $n = 2$, які зберігають здібність до випромінювальної рекомбінації нерівноважних електронів і дірок

з максимумом свічення на $\lambda = 750$ нм при незмінності збудження.

Виникнення центрів $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$ може бути зумовлено не лише температурним гасінням люмінесцентного свічення. Істотним виявилось і фізико-хімічна реакція желатини як зв'язуючого з поверхнею МК $AgBr(I)$. Адсорбція желатини позначається не лише на механізмі випромінювання зеленої смуги люмінесценції ЕМК $AgBr(I)$.

Виникнення на поверхні ЕМК $AgBr(I)$ центрів $\{Ag_{in}^0 J^+\}$ може позначатися на кінетиці зростання стоксової зеленою люмінесценції у ЕМК $AgBr(I)$ яка характеризується наявністю «спалахового розгоряння». Таким чином, автор пояснює різні люмінесцентні властивості та поведінку стоксової зеленої смуги люмінесценції ЕМК $AgBr(I)$ структурою центрів люмінесценції, яка визначається не лише власними і домішковими дефектами мікрокристалів, але і зв'язуючи і поверхнево активними речовинами.

Четверта частина дисертації присвячена проблемам спектральної сенсibilізацією хімічно несенсибілізованих ЕМК $AgBr(I)$. Для з'ясування фізико-хімічних процесів дисертант реалізує люмінесцентну методику, яка дозволяє поспостерігати перехід нерівноважних носіїв заряду від барвника не лише центрам світлочутливості ЕМК $AgBr(I)$, а і молекулярним і полімолекулярним формам фарбника).

Оптичний контакт між барвниками в різних агрегатних станах автор пов'язує з виникненням самодесенсибілізації барвників I і II-роду. У основі даної методики лежать, експериментально встановлені автором, механізми антистоксової флуоресценції H-агрегатів барвника при збудженні його молекул ($T=4,2$ К) і виникнення аномально уповільненої флуоресценції молекулярного барвника при збудженні її світлом з області поглинання J-агрегатів барвника ($T=77$ К).

Методика дозволяє визначати оптимальні концентрації барвників та знайти шляхи найбільш ефективного використання фотоносіїв завдяки зняттю ефекту самодесенсибілізації барвників шляхом зміни концентрації іонів срібла на поверхні ЕМК $AgBr(I)$.

П'ятий розділ присвячений дослідженню взаємодії хімічної і спектральної сенсibilізації ЕМК $AgHal$. В цьому випадку релаксація фотозбудження відбувається у системі, що має поверхню ЕМК $AgHal$ з власними та домішковими дефектами, продукти хімічної сенсibilізації – нанокластери $(Ag_2S)_n$ і $(Ag_2O)_m$ і барвники. Така система максимально на-

ближає нас до вирішення питань пов'язаних з підвищенням світлочутливості, зняття десенсибілізації і самодесенсибілізації барвників в реальних світлочутливих системах.

Проведені люмінесцентні дослідження показали, що спільні процеси хімічної і спектральної сенсибілізації відбуваються по наступним механізмам: для ЕМК AgBr після сірчистої сенсибілізації, адсорбція барвників, відбувається у J-агрегованому стані на поверхні $(Ag_2S)_n$ нанокластерів; при підвищенні концентрації барвника адсорбція може мати полішаровий характер, верхній шар також складається з J-агрегатів барвника; адсорбція не залежить від зарядового стану барвника і обумовлена силами Ван-дер Ваальса; для ЕМК AgBr після відновної сенсибілізації адсорбція барвників відбувається у J-агрегованому стані не на поверхні $(Ag_2O)_n$ нанокластерів, а на поверхні ЕМК AgBr

Шоста частина дисертації присвячена аналізу ефективності спектральної сенсибілізації ГМС «CaF₂ ядро - AgBr оболонка», на основі яких готували голографічні і рентгенівські емульсії, порівнянню їх властивостей із спектрально-сенсифікованими МС «ядро AgBr(I) - оболонка AgBr».

До основних результатів слід віднести наступне:

- запропоновані методи спектральної сенсибілізації таких ГМС і встановлені нові функціональні можливості для практичного використання з наступними властивостями:

- спектральна сенсибілізація барвниками ГМС «CaF₂ ядро - AgBr оболонка» можлива закріпленням барвника, як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки, як в молекулярному, так і J-агрегованому стані;

- розташований на внутрішній поверхні оболонки AgBr барвник в J-агрегованому стані, у порівнянні з J-агрегатом барвника, закріпленим на зовнішній поверхні оболонки, розширює спектральну чутливість ГМС у довгохвильову частину спектру завдяки усуненню взаємодії між молекулами і J-агрегатами барвника при фотозбудженні останніх;

- галогеносрібна оболонка ГМС просторово розділяє не лише J-агреговану і молекулярну фази барвника, але і різні барвники, спільне застосування яких приводить до десенсибілізації ГМС;

- зарощування аніонного барвника галогеносрібною оболонкою відбувається на ядрі, яке містить двовалентну складову іонних кристалів. На зовнішню поверхню галогено-

срібної оболонки барвник витискається, якщо ядро містить одновалентну іонну складову;

- взаємодія аніонного барвника з негалогеносрібним ядром, вносить зміни і у характер релаксації фотозбудження барвника у ГМС. Так для неї концентрація срібних кластерів на зовнішній поверхні оболонки AgBr (вуаль) зменшується, і найбільше зменшення спостерігається у емульсії при дії світла з області поглинання J-агрегатів барвника.

На закінчення дисертації сформульовані основні висновки.

Наукова новина положень, результатів і висновків дисертації. Дисертантом на адекватному експериментальному рівні розв'язано групу актуальних і складних завдань по встановленню фізико-хімічних процесів виникнення ЦПЗ і запропоновані нові механізми релаксації фотозбудження в ЕМК AgBr(I) і МС «ядро - AgBr оболонка», при хімічній і спектральній сенсibilізаціях.

Дисертант обґрунтував новий підхід до опису люмінесценції ЕМК AgBr(I), що дозволяє розглядати процеси стоксової зеленої люмінесценції, що зумовлено складною структурою стоксової зеленої люмінесценції так і антистоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) при збудження J-агрегатів барвника які адсорбовані на сріблі молекулярної міри дисперсності. Претендентом розроблена і випробувана технологія створення ГМС «негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка» різного розмірного класу.

Для таких ГМС представлений механізм нового типа спектральної сенсibilізації при адсорбції барвника, як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки. Представлені експериментальні ознаки, що свідчать про спектральну сенсibilізацію внутрішньої поверхні галогеносрібної оболонки. Така спектральна сенсibilізація сприяє зберіганню барвника від впливу зовнішнього емульсійного середовища, а також, розширює спектральну світлочутливість ГМС у довгохвильову частину спектру за рахунок зняття ефекту самодесенсibilізації. Встановлені нові функціональні можливості для практичного використання нового типа спектральної сенсibilізації.

Ступінь обґрунтованості наукових результатів, висновків та їх достовірність забезпечуються докладним експериментальним вивченням, зокрема, механізмів релаксації фотозбудження та протікання фізико-хімічних реакцій у спектральносенсibilізованих гетерофазних мікросистемах типу «негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка», механіз-

мів люмінесценції емульсійні мікрокристалів AgBr(I) із ретельним обґрунтуванням складної структури полос люмінесценції, взагалі, теоретичним аналізом з використанням сучасного апарату хімічної фізики, фотохімії, а також базується на використанні різноманітними незалежних експериментальних даних.

Практичне значення дисертації. Практичне значення отриманих дисертантом наукових результатів, перш за все, пов'язане з важливістю, приведеною в роботі (причому, значною частиною вперше) механізмів фотоіндукованих фізико-хімічних процесах і їх сенсibilізації у мікросистемах «ядро – галогеносрібна оболонка». Показана також принципова можливість створення на базі ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» безекранних детекторів радіографії з чутливістю до рентгенівського випромінювання на рівні кращих зразків вітчизняних і закордонних систем «підсилюючий екран – фотоматеріал». Безумовно ця інформація буде корисна і при вирішенні багатьох проблем хімічної та молекулярної фізики, побудові нових фотонанотехнологій тощо.

Зауваження до роботи.

1. У роботі розглянуті процеси самодесенсибілізації барвників причому при $T=4,2$ К у відповідність ставиться перехід нерівноважних носіїв заряду від молекулярного барвника на поодинокий іон йоду (антистоксова смуга флуоресценції) і Н-агрегати барвника (антистоксова флуоресценція).

При температурі $T=77$ К для того ж барвника розглянута антистоксова аномально уповільнена флуоресценція молекулярного барвника і антистоксова люмінесценція парного йодного центру при збудженні вже J-агрегату барвника. Процеси самодесенсибілізації барвника, які проходять при $T=300$ К мають найбільший практичний інтерес, але у роботі вони не розглянуті.

У якій мірі, розглянуті фізико-хімічні реакції самодесенсибілізації барвника при низькій температурі, мають відношення до реального процесу реєстрації оптичної інформації і реакцій самодесенсибілізації барвника?

2. З розділу 3 рис.3.8 – 3.10 виходить, що як катіонні так і аніонні барвники десорбують желатину з поверхні ЕМК AgBr(I) і у зеленій смуги люмінесценції виникає «спалах». У розділі 4 розглянуті питання антистоксової люмінесценції ЕМК AgBr(I) у желатині з адсорбованим аніонним барвником. По-перше, не приведені дані про

«спалах» зеленої смуги люмінесценції і не дивлячись на десорбцію желатини з поверхні ЕМК AgBr(I) на рис. 4.10 спостерігається «втома» але у антистоксової зеленої люмінесценції при збудженні J -агрегатів барвника. Як можна пояснити це протиріччя?

3. На рис.4.4,б в спектрі збудження спостерігається смуга молекулярного барвника ($\lambda=600$ нм), але фосфоресценції молекулярного барвника не спостерігається (дивись рис. 4.4,а). При підвищенні концентрації барвника, коли з'являється J -агрегат, виникає смуга на $\lambda=800$ нм, яку автор відносить до фосфоресценції молекулярного барвника, не дивлячись на те, що збудження йде з J -агрегату барвника. Проте у, роботі Білоуса, Толстоброва та Шапіро [336], це свічення віднесено до фосфоресценції J-агрегованого барвника, таке припущення може бути більш переконливим.

4. Якщо самодесенсибілізація барвника зумовлена передачею не-рівноважних носіїв від J-агрегату на триплетний рівень молекулярного барвника, то як на цей процес можуть впливати поверхневі іони срібла рис.4.13 при $pBr=7$ (крива 4)? Оскільки при такій самодесенсибілізації поверхня ЕМК AgBr(I) не бере участь.

5. На рис.6.1 і 6.2 показано, що на крупних ядрах адсорбується барвник у J-агрегованому стану, а на дрібних - у молекулярному. Для ГМС системи що містять великі ядра виходячи з рис.6.3,а зарощується як молекулярний, так і J-агрегований барвник, а для голографічної емульсії рис.6.3,г спостерігається розширення спектральної чутливості у довгохвильову частину спектру більш ніж 150 нм, а з рис. 6.2 має зарощуватися молекулярний барвник, який поглинає світло у більш короткохвильовій частині спектру по відношенню до J-агрегату?

Слід зазначити, що наведені зауваження не стосуються основних положень важливої та цікавої роботи.

Висновок. Дисертація Жукова Сергія Олександровича, з точки зору поставленої мети і вирішених завдань є закінченим науковим дослідженням механізмів релаксації фотозбудження у ЕМК AgBr(I), ГМС і МС «ядро - галогеносрібна оболонка».

Дисертантом отримані нові наукові результати, які вирішують **вирішену актуальну наукову проблему**, а саме створення мікросистем «ядро - галогеносрібна оболонка» з контрольованими характеристиками для різноманітних практичних застосувань, фотографії голографії і рентгенографії.

Зміст автореферату відповідає основним положенням роботи, які досить повно опубліковані у відомих наукових журналах (особливо слід відзначити значну кількість публікацій у міжнародних фахових журналах та виданнях, що входять до міжнародних науково-метричних баз Scopus, Web of Science) і апробовані на відомих, як правило, міжнародних конференцій та конгресах. Основні наукові положення роботи в повній мірі відображені в авторефераті.

Використання результатів дисертації. Результати дисертації роботи можуть бути рекомендовані до використання у наукових програмах досліджень державних установ, зокрема, університетів та інститутів МОН України, НАН України, а також взагалі установ, я яких займаються розв'язанням широкого кола задач хімічної фізики, фотофізики, фотохімії, молекулярної фізики, фізики сенсорів тощо.

Вважаю, що дисертаційна робота Жукова Сергія Олександровича задовольняє всім вимогам ДАК Міністерства освіти і науки України для дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.17 – «хімічна фізика, фізика горіння і вибуху», а сам дисертант безумовно заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за вказаною спеціальністю

Офіційний опонент:

**Доктор фізико-математичних наук, професор,
Професор кафедри вищої та прикладної
математики Одеського державного
екологічного університету**

Свинаренко А.А.

**Підпис доктора фіз.-мат.наук, професор Свинаренко А.А.
засвідчую:**

Секретар ОДЕКУ

Кузьмічова Т.С.