

ВІДГУК

офіційного опонента призначеного додатково на дисертаційну роботу
Жукова Сергія Олександровича
«Фотоіндуковані фізико-хімічні процеси та їх сенсibilізація у
мікросистемах «ядро – галогеносрібна оболонка»»,
яка подана на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук за спеціальністю
01.04.17 - хімічна фізика, фізика горіння та вибуху.

Основною метою дисертаційного дослідження є створення та вивчення механізмів трансформації електромагнітного випромінювання у так званих гетерофазних мікросистемах (ГМС), у тому числі, створення ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» для перетворення та реєстрації електромагнітного випромінювання різного спектрального діапазону, пошук механізмів релаксації фотозбудження у ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка», розробка нових методів хімічної та спектральної сенсibilізації ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка», а також методів додаткової хімічної обробки експонованих голографічних ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» для створення об'ємних фазових голограм.

Актуальність теми дослідження. Актуальність дисертаційного дослідження здобувача полягає у створенні ефективних систем реєстрації інформації електромагнітного випромінювання широкого спектрального діапазону від рентгенівського до ближнього інфрачервоного (ІЧ) діапазону спектру. Можливість створення таких систем виникає завдяки використанню компонент які мають бути рентгенолюмінофорами і компонент які поглинають рентгенолюмінесценцію та створюють центри прихованого зображення (ЦПЗ). У випадку голографічної емульсії необхідно щоб у гетерофазній мікросистемі (ГМС) було поєднано негалогеносрібну складову, барвник, що поглинає випромінювання лазера, та галогеносрібну оболонку для створення належного фазового контрасту (що полягає у зміні коефіцієнту заломлення ГМС) або амплітудно-фазового запису голограм у ГМС. У всіх цих випадках виникає поглинання та трансформація електромагнітного випромінювання, для створення ЦПЗ у світлочутливій частині ГМС.

Зв'язок з науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку техніки. Виконане здобувачем дослідження пов'язано з держбюджетними НДР темами Науково-дослідного інституту фізики Одеського національного університету 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 трансфером» №ДР 0110U000930 за 2010-2012 рр;

проводити дослідження залежності люмінесценції від температури, інфрачервоного (ІЧ) опромінення, записувати кінетики люмінесценції. Використовувати два та більше додаткових джерел збудження фотолюмінесценції. Описана методика приготування зразків для електронної мікроскопії, загальної та спектросенситометрії рентгено- та світлочутливих зразків. Для випадку ГМС «негалогеносрібне ядро-галогеносрібна оболонка» основна увага приділена умовам отримання негалогеносрібних ядер потрібних розмірів та утворенню на них оболонки AgHal, яка контролювалась електронно-мікроскопічними дослідженнями. При створенні ГМС для рентгенографії у якості ядра вибирали рентгенолюмінофори які б мали відповідний добуток розчинності, були іонними кристалами та постійна ґратки повинна була збігатися з такою для AgHal. При створенні ГМС «негалогеносрібне ядро-галогеносрібна оболонка» для запису об'ємних фазових голограм основна увага приділена хімічній обробки вже експонованих ГМС за для отримання високої дифракційної ефективності та кутової селективності зразків.

У 3-ому розділі розглянуто механізми стокової люмінесценції при $T=77$ К ЕМК AgBr(I) у зв'язуючому: воді (золь), полівініловому спирті (ПВС) та желатині. Стокова зелена люмінесценція ЕМК AgBr(I) зумовлена перекриттям двох смуг свічення, короткохвильової $\lambda_{\text{макс}} \approx 560$ нм та довгохвильової $\lambda_{\text{макс}} \approx 750$ нм які пов'язані з тунельними переходами у центрі $\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$ та відповідають реакції

$$\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\} + p \rightarrow \{(I_2^-)_{aa} Ag_i^+\} + e \rightarrow \{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\} \rightarrow \{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\} + h\nu_{\text{люм.}}$$

При підвищенні температури центри $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ приймають участь у взаємодії з міжвузловими іонами срібла та утворюють з ними центри $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$, $n = 2, 3, \dots$. Така фотохімічна реакція йде по електронно-іонному механізму Герні-Мотта та відображає початковий етап створення ЦПЗ у ЕМК AgBr(I). Центри $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$, $n = 2$, зберігають здатність до випромінювальної тунельної рекомбінації зі свіченням на $\lambda_{\text{макс}} \approx 750$ нм. Такі самі центри $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$ можуть з'являтися у випадку взаємодії поверхні ЕМК AgBr(I) з желатиною та визначати люмінесцентні властивості зеленої стокової люмінесценції при $T=77$ К. На відміну від монокристалів та ЕМК AgBr(I) у воді та ПВС, у зеленої смуги свічення яких після стокового збудження під дією ІЧ випромінювання виникає «спалах» зеленого свічення. У ЕМК AgBr(I) у желатині стокова зелена смуга люмінесценції «спалахових» властивостей не має. Встановлено що взаємодія ЕМК AgBr(I) у желатині з поверхнево-активними сполуками: барвниками, киснем може відновити «спалахові» властивості стокової зеленої смуги свічення.

Таким чином желатина взаємодіє з поверхневими міжвузловими іонами срібла Ag_i^+ та відновлює їх до атому Ag_i^0 зі створенням центрів $\{Ag_{in}^0 J^+\}$, які стають більш глибокими захоплювачами для електронів за малим перерізом захоплення у порівнянні з Ag_{in}^+ , $n = 1, 2$. Виникнення саме таких центрів $\{Ag_{in}^0 J^+\}$ на поверхні ЕМК AgBr(I) зумовлює

особливості поведінки кінетики при стоковому збудженні зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) яка характеризується «втомою» (постійним зниженням інтенсивності зеленого свічення за $T = 77$ K), яка не спостерігається у AgBr(I) монокристалах, ЕМК золя та ЕМК на ПВС.

У 4-ому розділі розглянуто питання які пов'язані зі спектральною сенсibilізацією ЕМК AgBr(I) органічними барвниками. Барвники, в залежності від концентрації, адсорбуються на поверхні ЕМК не тільки в молекулярному а і у агрегованому станах які можуть взаємодіяти між собою та з поверхнею ЕМК AgBr(I). Для експериментального спостереження за переходом нерівноважних носіїв заряду запропонована низькотемпературна люмінесцентна методика яка дозволяє спостерігати передачу носіїв як від барвника до ЕМК AgBr(I) (спостерігається антистоксова зелена люмінесценція ЕМК AgBr(I)), так і між молекулярним та агрегованим барвником (антистоксова флуоресценція або фосфоресценція молекулярного барвника при збудженні його J-агрегату). Передача носіїв заряду у барвнику пов'язана з процесами самодесенсибілізації у самому барвнику. У заключному пункті розділу встановлено взаємодію кисню з поверхнею ЕМК AgBr(I) його вплив на спектральні та сенситометричні властивості ЕМК AgBr(I) у желатині. Порівняння експериментальних даних які отримані незалежними методами дозволило встановити що дія кисню полягає у відновній хімічній сенсibilізації поверхні ЕМК AgBr(I) та має важливе значення для проведення хімічної сенсibilізації голографічної емульсій, та ГМС «негалогеносрібне ядро- галогеносрібна оболонка» у яких оболонка дуже тонка та містить на поверхні адсорбований барвник.

У 5-ому розділі розглянуто взаємодію нанокластерів що виникають на поверхні ЕМК AgHal після хімічної сенсibilізації з катіонними та аніонними барвниками адсорбованими у різних агрегованих станах. З люмінесцентних даних, походить що між продуктами хімічної сенсibilізації та барвниками відбувається взаємодія по наступним механізмам:

- якщо на поверхні ЕМК AgBr після сірчистої сенсibilізації знаходяться $(Ag_2S)_n$ – нанокластери барвники незалежно від свого заряду адсорбуються на поверхні $(Ag_2S)_n$ у J-агрегованому стані що свідчить про те що адсорбція зумовлена силами Ван-дер-Ваальса;
- якщо на поверхні ЕМК AgBr після відновної сенсibilізації знаходяться $(Ag_2O)_m$ – нанокластери, барвники незалежно від зарядового стану адсорбуються лише на поверхні ЕМК AgBr.
- лише один барвник адсорбується на $(Ag_2O)_m$ – нанокластерах що пов'язано з хімічною взаємодією кінцевими груп атомів хлору барвника.

У 6-му розділі здобувачем розглянуто питання ефективності нового методу спектральної сенсibilізації ГМС «CaF₂ ядро – AgBr оболонка». Новий метод спектральної сенсibilізації ГМС «CaF₂ ядро – AgBr

оболонка» полягає у адсорбції барвників не тільки на зовнішній а і на внутрішній поверхні AgBr оболонки в залежності від концентрації барвника у молекулярному чи J-агрегованому стані. Коли барвник розташовано на внутрішній поверхні оболонки AgBr у J-агрегованому стані, на відміну від J-агрегату на зовнішній поверхні оболонки, відбувається розширення спектральної чутливості ГМС «CaF₂ ядро – AgBr оболонка» у довгохвильову частину спектру що зумовлено відсутністю самодесенсibilізації барвника. Галогеносрібна оболонка просторово розділяє J-агреговану та молекулярну фази одного барвника або розділяє різні барвники сенсibilізатори завдяки чому не відбувається самодесенсibilізації барвників.

Для уточнення механізму нового методу спектральної сенсibilізації було проведено порівняння її у випадку ГМС «CaF₂ ядро – AgBr оболонка», та МС «AgBr(I) ядро – AgBr оболонка», та дозволило дійти до висновку, що умовою зарощування аніонного барвника галогеносрібною оболонкою є двовалентна катіонна складова негалогеносрібного ядра. На зовнішню поверхню галогеносрібної оболонки барвник витискається коли катіонна складова ядра та оболонки не відрізняються. Ще однією відміною аніонного барвника адсорбованого на внутрішній поверхні оболонки є зменшення густини вуалі на зовнішній поверхні оболонки що свідчить про вихід на зовнішню поверхню оболонки атомів бром (дірок барвника). В заключному розділі дисертації сформульовані загальні висновки.

Наукова новизна положень, результатів та висновків дисертаційної роботи. Робота Жукова С.О. проведена на високому експериментальному рівні що дозволило вирішити ряд актуальних питань щодо механізмів виникнення ЦПЗ та запровадити процеси релаксації збудження у ЕМК AgBr(I) і МС «ядро - AgBr оболонка», при хімічній та спектральній сенсibilізації. Запропоновано новий підхід до опису люмінесценції ЕМК AgBr(I), та дозволяє розглянути механізм виникнення як стокової так і антистоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) з однакових засад. Для ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» запропоновано новий тип спектральної сенсibilізації при адсорбції барвника на внутрішній та зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки та пояснити механізм і особливості такої спектральної сенсibilізації. Новий тип спектральної сенсibilізації дозволяє: по-перше запобігати впливу оточуючого середовища на барвник, та по-друге – використовувати для спектральної сенсibilізації як найменш два барвника. Встановлені нові можливості практичного використання нового типу спектральної сенсibilізації.

Ступінь обґрунтованості результатів, висновків дисертаційної роботи та їх достовірність. Обґрунтованість і достовірність наукових результатів роботи та їх висновків полягає у поясненні з єдиних позицій цілого комплексу експериментальних досліджень які стосуються структури центру люмінесценції. Порівняльний підхід, який базується на

використанні незалежних експериментальних методів або спостереження за поведінкою систем ГМС та МС «ядро-оболонка» у однакових умовах, дає найкращий результат. Про достовірність результатів має свідчити рівень публікацій у провідних наукових виданнях та апробація результатів роботи на міжнародних конференціях.

Практичне значення роботи у роботі запропоновані нові світлочутливі середовища для запису тривимірних об'ємних голограм з дифракційною ефективністю $\sim 65\%$ і кутовою селективністю менш одного градуса. Створенні ГМС «CaF₂ ядро – AgBr оболонка» безекранних детекторів радіографії з чутливістю до рентгенівського випромінювання на рівні кращих зразків вітчизняних і закордонних рентгенівських плівок з підсилюючим екраном. Результати роботи можуть бути використані у дозиметрії рентгенівського випромінювання з покращеними характеристиками, для побудови сенсорів нового типу, а також у відповідних дослідженнях та застосуваннях у оптоелектронній та у створенні світловодів ІЧ діапазону.

Недоліки дисертаційної роботи.

1. З рис.3.5 та 3.6. на яких представлено спектри «спалаху» однорідного золю ЕМК AgBr(I) та ЕМК AgBr(I) синтезованих у ПВС відповідно, поряд зі спалахом на $\lambda_{\text{макс}}$ 540-570 нм спостерігається доволі інтенсивний «спалах» на $\lambda_{\text{макс}}$ 750 нм, який свідчить про наявність молекулярних срібних центрів. Чи слід вважати що у випадку люмінесценції ЕМК AgBr(I) на желатині які не мають «спалахових» властивостей, при неперервному збудженні світлом λ 365 нм у смуги $\lambda_{\text{макс}}$ 750 нм, як і у смуги з $\lambda_{\text{макс}}$ 560 нм теж буде спостерігатись «втома» люмінесценції?
2. В роботах присвячених самодесенсибілізації барвника наголошено, що вона зумовлена взаємодією барвника з киснем та водою з утворенням перекису водню. Для запобігання таким процесам пропонується застосування органічних сполук – суперсенсібілізаторів. Чому у роботі, за одним виключенням, не використовували суперсенсібілізатори.
3. Як можна пояснити зарощування катіонного барвника у ГМС «CaF₂ ядро – AgBr оболонка». Аніонна складова CaF₂ ядра одновалентна і барвник, за запропонованим механізмом зарощування, повинен витискатися на зовнішню поверхню оболонки але, як це видно з рис.6.3,б катіонний BrII зарощуються галогеносрібною оболонкою.
4. На рис.5.5 та рис.6.5,в наведені дані що стосуються Br (1,1' диетіл-хіно-2,2'-цианінйодид) але на рис. 5.5 у спектрі збудження люмінесценції кластера смуга з $\lambda_{\text{макс}}=500$ нм віднесена до збудження молекулярного Br а на рис.6.3,в за спектросенситометричними даними за смугу з $\lambda_{\text{макс}}=500$ нм відповідають H-агрегату Br.

5. Як, методичне зауваження, зазначу, що як автореферат, так й сама дисертація, перевантажені абревіатурами і скороченнями, що ускладнює читання безумовно нової та дуже цікавої роботи

Висновок. Дисертаційне дослідження Жукова Сергія Олександровича є закінченим науковим дослідженням в якому не тільки створені запропоновані ГМС «ядро - оболонка» а і отримані відповіді на поставлені задачі експериментального їх дослідження, по вивченню фізико-хімічних процесів та механізмів релаксації фотозбудження у ЕМК AgBr(I), МС та ГМС «ядро-оболонка». Здобувачем при створенні ГМС «ядро-оболонка» було вирішено комплекс важливих наукових задач для ефективного запису електромагнітного випромінювання та їх практичного застосування у рентгенографії та голографії. Основні положення дисертаційного дослідження повно і належним чином викладені у монографії, наукових статтях (з переліку міжнародних наукометричних баз даних). Результати роботи обговорювались на міжнародних конференціях. Зміст автореферату повністю відображає основні положення дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача Жукова Сергія Олександровича, безумовно, задовольняє всім вимогам ДАК МОН України для дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.17 – хімічна фізика, фізика горіння і вибуху, а самому здобувачу, Жукову С.О., може бути присуджений науковий ступінь доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.17.

Офіційний опонент призначений додатково:
 доктор фізико-математичних наук, професор,
 Завідувач кафедри фізики і матеріалознавства
 Одеської національної академії
 харчових технологій



Роганков В.Б.

Підпис тов	Роганкова В.Б.
	засвідчую
	Начальник відділу кадрів
Сак	16 10 2018