ВІДГУК офіційного опонента

На дисертаційну роботу **Жукова Сергія Олександровича** «Фотоіндуковані фізико-хімічні процеси та їх сенсибілізація у мікросистемах «ядро – галогенсрібна оболонка»», представлену до захисту на учену ступінь доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.17 «хімічна фізика, фізика горіння та вибуху»

Актуальність теми досліджень. Актуальність дисертаційної роботи Жукова С. О., яка присвячена рішенню ряду важливих та складних задач сучасної хімічної фізики по створенню оптичноактивних систем з новими світлочутливими можливостями для реєстрації та перетворення електромагнітного випромінювання, що найбільш повно відповідали б сучасним вимогам фотонанотехнологій та оптоелектроніки, безумовно можна вважати високою.

Широкі можливості для рішення таких задач відкриваються при створенні композиційних світлочутливих систем, що сполучають у собі властивості їх складових компонент. В наш час саме у цьому напрямку ведеться інтенсивний пошук світлочутливих систем, у основі яких лежать фотоіндуковані фізико-хімічні процеси у конденсованих середовищах. Найбільш перспективними для використання у вказаних цілях є світлочутливі гетерофазні мікросистеми (ГМС) «ядро-оболонка», вивчення яких є самостійною актуальною задачею, що сприяє розширенню знань по взаємовпливу складових компонент, процесу релаксації збуджуючого електромагнітного випромінювання та фотохімічних реакцій у таких ГМС, що забезпечують їх світлочутливі властивості. Рішенню даної проблеми і присвячена дисертація Жукова С. О., основна мета якої полягає у створенні ГМС «ядро – галогенсрібна оболонка», призначених для реєстрації та перетворення електромагнітного випромінювання з керованими параметрами та у дослідженні механізмів фізико-хімічних реакцій у цій гетерофазній системі у різних з`вязуючих середовищах.

Зв'язок з науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку техніки. Виконані здобувачем дослідження пов'язані 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 серодовищах» №ДР 0106U001703 за 2006-2008 рр;

«Визначення механізмів формування, сенсибілізації 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.

Зміст дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків ти списку використаних джерел із 342 найменувань. Дисертація містить 74 рисунків і 7 таблиць. Кожний розділ завершується короткими висновками. Повний обсяг дисертації становить 300 сторінок.

У вступі здобувач обґрунтовує актуальність і доцільність обраної теми дослідження, формулює мету і задачі дисертаційної роботи, визначає об'єкт і предмет досліджень, вказує наукову новину і практичне значення отриманих результатів та методи досліджень. Наведено також інформацію щодо апробації результатів досліджень та особистого внеску здобувача.

У першому розділі дисертації здобувач, ґрунтуючись на літературних даних, послідовно описує структуру власних та домішкових дефектів галогенідів срібла, а також фотохімічні реакції щодо створення часток срібла, які складаються з невеликих стійких груп атомів срібла та є центрами прихованого зображення (ЦПЗ). Проаналізовано технології створення емульсій, що містять мікрокристали броміду срібла з домішкою йоду (ЕМК) AgBr(I)); композиційні мікросистеми (МС) «$AgHal_1$-ядро — $AgHal_2$-оболонка» та ГМС «негалогенсрібне ядро – галоген срібна оболонка». Розглянуто основні механізми хімічної та спектральної сенсибілізації, десенсибілізації та самодесенсибілізації барвником як галогеніду срібла, так і ЕМК AgBr(I). Виходячи з аналізу матеріалу першого розділу, автор формулює основні завдання дисертаційного дослідження.

У другому розділі дисертації здобувач пропонує оригінальні методики приготування, сенсибілізації і вивчення фізико-хімічних параметрів ГМС «ядро-галогенсрібна оболонка», які містяться у різних зв'язуючих середовищах, та описує експериментальні установки, які були створені для їх реалізації. Запропоновані методики використані для отримання емульсій, що містять ГМС «ядро-галогенсрібна оболонка» з заданими розмірами та габітусом, які контролюються електронно-мікроскопічними дослідженнями. Склад та розміри ядра обираються в залежності від конкретної задачі дослідження або практичної спрямованості ГМС. У роботі основна увага приділена створенню ГМС «негалогенсрібне ядро – гало-

генсрібна оболонка», які у подальшому використовувались для реєстрації рентгенівського випромінювання та запису тривимірних пропускаючих голограм з високою кутовою та дифракційною ефективністю. Для аналізу фотоіндукованих фізико-хімічних процесів і їх сенсибілізації у ГМС «ядро-галогенсрібна оболонка» автор запропонував люмінесцентну методику, яка сумісно з сенситометричними дослідженнями забезпечує повноту вивчення фізико-хімічних процесів.

У третьому розділі дисертації здобувач розглядає механізм стоксової зеленої смуги люмінесценції ЕМК AgBr(I) у воді, полівініловому спирті та желатині у температурному інтервалі від 77 К до 120 К при збудженні її світлом з області власного поглинання кристалів AgBr(I) з $\lambda < 460$ нм, з застосуванням при цьому інфрачервоного (ІЧ) випромінювання з $\lambda_{ІЧ} \geq 1000$ нм, та її зв'язок з утворенням ЦПЗ та зв`язуючого середовища, в якому вони розподілені. Показано, що смуга стоксової зеленої люмінесценції у ЕМК AgBr(I) має складну структуру, яка обумовлення перекриттям як найменш двох смуг світіння: короткохвильового з $\lambda_{макс} \approx 545$ нм, яке пов'язане з люмінесценцією локалізованого на молекулярному парному йодному центрі $(I_2^-)_{aa}$ екситону у відповідності до реакції: $I_a^-I_a^- + p \rightarrow (I_2^-)_{aa} + e \rightarrow (I_2^-)_{aa}\, e \rightarrow I_a^-I_a^- + h\nu_{люм.}$ та довгохвильового випромінювання з $\lambda_{макс} \approx 560$ нм – з тунельним переходом у центрі $\{(I_2^-)_{aa}\, Ag_i^0\}$ у відповідності до реакції: $\{(I_a^-I_a^-)Ag_i^+\} + p \rightarrow \{(I_2^-)_{aa}\, Ag_i^+\} + e \rightarrow \{(I_2^-)_{aa}\, Ag_i^0\} \rightarrow \{(I_a^-I_a^-)Ag_i^+\} + h\nu_{люм.}$

Центри $\{(I_a^-I_a^-)\, Ag_i^+\}$ у результаті фотохімічної реакції з Ag_i^+ забезпечують виникнення та еволюцію срібних центрів молекулярно-кластерної дисперсності у структурному дефекті $\{(I_2^-)_{aa}\, Ag_{in}^0\}$, $n = 2, 3, \ldots$ Ця фотохімічна реакція відповідає за «гасіння» стоксової зеленої люмінесценції у ЕМК AgBr(I) та розглядається як один з можливих механізмів створення ЦПЗ у ЕМК AgBr(I), а центри $\{(I_2^-)_{aa}\, Ag_{in}^0\}$, $n = 2$ при Т= 77 К також є центрами рекомбінації нерівноважних електронів та дірок з максимумом світіння на $\lambda \approx 750$ нм.

Вплив желатини на властивості стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) автор пояснює тим, що поверхневі міжвузельні іони срібла Ag_i^+ за рахунок хімічної взаємодії з желатиною, яка відновлює їх до атомів Ag_i^0 з утворенням центрів $\{Ag_i^0Ж^+\}$, є глибинними уловлювачами для електронів з малим перерізом захоплення та впливають на кінетику зростання інтенсивності зеленої стоксової люмінесценції у ЕМК AgBr(I) до стаціонарного рівня, який характеризується «спалаховим розгоранням», та відсутністю «спалаху» люмінесценції, обумовленого звільненням під дією ІЧ світла електронів з центрів Ag_{in}^0, $n = 1, 2$.

У четвертому розділі дисертації здобувач розглядає задачу спектральної сенсибілізації ЕМК AgBr(I) барвником, коли барвник адсорбується на поверхні ЕМК AgBr(I) як в молекулярному, так і полімолекулярному стані (H та J-агрегатах). Для з'ясування механізму передачі фотозбудження від барвника-сенсибілізатора до ЕМК AgBr(I) як передачу енергії або передачу нерівноважних електронів та дірок від барвника до центрів світлочутливості ЕМК AgBr(I), а також між молекулярним і полімолекулярними формами барвника, яка відповідає само десенсибілізації I та II-роду, здобувачем запропоновано люмінесцентна методика, яка використує встановлений автором механізм антистоксової зеленої люмінесценції, що при збудженні її світлом з області поглинання J-агрегату барвника, дозволяє встановити оптимальні концентрації барвника при його практичному застосуванні та знайти шляхи найбільш ефективного використання фотоносіїв завдяки зняттю ефекту самодесенсибілізації барвників.

Заключним етапом дослідження цього розділу є встановлення впливу кисню на сенсибілізуючі властивості барвників у ЕМК AgBr(I). Як показали дослідження, вплив кисню на спектральну сенсибілізацію ЕМК AgBr(I) барвником полягає не лише у десенсибілізації чутливості ЕМК AgBr(I) а також від часу витримування ЕМК AgBr(I) у атмосфері газоподібного кисню.

У п'ятому розділі дисертації здобувач досліджує взаємовплив хімічної та спектральної сенсибілізації у ЕМК AgHal. Процеси релаксації фотозбудження розглядається у системі, яка містить барвники поверхні ЕМК AgHal та продукти хімічної сенсибілізації. Проведені дослідження довели, що сумісні сенсибілізаційні процеси відбуваються наступним чином: а) для ЕМК AgBr(I) на поверхні яких після сірчаної сенсибілізації розташовані нанокластери $(Ag_2S)_n$, адсорбція барвників відбувається у J – агрегованому стані на поверхні $(Ag_2S)_n$ нанокластерів; б) адсорбція барвника може носить полішаровий характер (поверхневий шар складається також з J-агрегатів барвника); в) адсорбція не залежить від зарядового стану барвника та обумовлено силами Ван-дер-Ваальсу.

Для ЕМК AgBr(I), на поверхні яких після відновної сенсибілізації розташовані нанокластери $(Ag_2O)_m$, адсорбція барвника: а) відбувається у J-агрегованому стані не на поверхні $(Ag_2O)_m$ нанокластерів, а на поверхні ЕМК AgBr(I); б) при полішаровій адсорбції барвників на ЕМК AgBr(I) поверхневі шари складаються з молекул, а потім за мірою підвищенню концентрації барвника відбувається і в H-агрегованому стані.

У шостому розділі дисертації здобувач розглядає актуальні питання ефективності спектральної сенсибілізації барвниками ГМС «CaF_2 ядро – AgBr оболонка», на основі яких створені рентгенографічні та голографі-

чні емульсії. Запропоновано методи хімічної і спектральної сенсибілізації ГМС та встановлено нові функціональні можливості для практичного застосування таких мікросистем з наступними особливостями:

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

• розташований на внутрішній поверхні оболонки AgBr барвник у J-агрегованому стані у порівнянні з J-агрегатом барвника, розташованого на зовнішній поверхні оболонки, розширює спектральну чутливість ГМС у довгохвильову частину спектру за рахунок відсутності при фотозбудженні взаємодії між молекулами та J-агрегатами барвника;

• взаємодія аніонного барвника з ядром вносить суттєві зміни в характер релаксації фотозбудження барвника у розглянутих ГМС: концентрація нейтральних срібних кластерів на зовнішній поверхні AgBr оболонки зменшується і найбільше зменшення спостерігається у області поглинання J-агрегатів барвника;

• галогенсрібна оболонка просторово розділяє не тільки J-агреговану і молекулярну фази барвника але і різні барвники сенсибілізатори, сумісне застосування яких приводить до десенсибілізації мікросистеми;

• зарощування аніонного барвника AgBr оболонкою виникає на ядрі, яке містить двовалентну катіону складову іонного кристалу. На зовнішню поверхню AgBr оболонки барвник витискується, якщо ядро містить одновалентну катіонну складову;

• показана можливість відновної хімічної сенсибілізації після проведення спектральної сенсибілізації при проведенні реакції з газової фази, що є новим типом хімічної сенсибілізації для мікросистеми типу «ядро – галогенсрібна оболонка».

В заключній частині дисертації сформульовані основні висновки.

Наукова новина положень, результатів та висновків роботи. Здобувачем вперше представлено експериментальне рішення актуальних та складних задач щодо встановлення фізико-хімічних процесів виникнення ЦПЗ та механізмів релаксації фотозбудження в ЕМК AgBr(I) у ГМС «ядро –- AgBr оболонка», їх хімічної та спектральної сенсибілізації. Здобувач розробив новий підхід до опису люмінесценції ЕМК AgBr(I), що дозволило йому обґрунтувати складну структуру стоксової зеленої люмінесценції та двофотоно-ступеневий механізм антистоксової зеленої люмінесценції у ЕМК AgBr(I), запропонував нові механізми релаксації фотозбудження у ЕМК AgBr(I) та структури центрів світлочутливості у системі ЕМК AgBr(I) з

адсорбованим на їх поверхні барвником як при фотозбудженні ЕМК AgBr(I), так і барвників, які розташовані на поверхні ЕМК AgBr(I) у різних агрегованих станах. Здобувачем також розроблено та апробовано технологію отримання ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» різної розмірності, знайдено механізм нового типу спектральної сенсибілізації при адсорбції барвника як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогенсрібної оболонки, встановлено нові функціональні можливості практичного застосування ГМС.

Ступінь обґрунтованості наукових результатів, висновки та їх достовірність. Необхідний рівень обґрунтованості наукових результатів та висновків дисертації, їх достовірність забезпечується комплексним підходом при дослідженні конкретних об'єктів, який грунтується на використанні адекватних експериментальних методик. Про достовірність наданих у дисертації результатів також свідчить їх публікація у провідних наукових виданнях, а також апробація на численних міжнародних конференціях.

Практичне значення роботи. Практичне значення отриманих здобувачем наукових результатів на самперед пов'язано з виключною важливістю приведеною у роботі інформації про фотоіндуковані фізико-хімічні процеси та їх сенсибілізацію у мікросистемах «ядро галогенсрібна оболонка» на базі якої здобувач запропонував нові реєструючи матеріали для запису тримірних пропускаючи голограм з дифракційною ефективністю ~ 65% та кутовою селективністю менше одного градусу. Показано також принципова можливість створення ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» детекторів радіографії з чутливістю до рентгенівського випромінювання на рівні кращих зразків вітчизняних та закордонних систем «посилюючий екран - фотоматеріал». Безумовно результати роботи будуть корисні при рішенні багатьох актуальних проблем фотонанотехнологій, сенсориці та оптоелектроніки.

Зауваження по дисертаційній роботі:

1) Мета, об'єкт та предмет дисертаційного дослідження зформульовано здобувачем не дуже вдало, а саме, вони записані таким чином, що здається дисертація має дві мети, три об'єкта та п'ять предметів дослідження.
2) Не вказано теоретичні методи дослідження та результати, які мають теоретичне значення, хоча їх присутність декларується у дисертації.
3) При вимірюванні «спалаху» під дією ІЧ світла на різних довжинах хвилі незрозуміло проміжок темряви був однаковим чи ні, і не вказано також який його вплив на інтенсивність вимірювання.

4) У розділі 4.2 наведено спектри люмінесценції ЕМК AgBr(I), що записані при збудженні світлом довжини хвилі λ = 450 нм, коли додатково було використано ІЧ світло ($\lambda_{ІЧ}$ >1000 нм) рис. 4,4а, (криві 2 и 4) та рис. 4.5а (крива 2). Незрозуміло, яким чином проводилось це вимірювання і про яке значення інтенсивності люмінесценції іде мова, так як у розділі 3 сказано, що ІЧ світло чинить різну дію на люмінесценцію ЕМК AgBr(I), викликаючи як «спалах» так і гасіння стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I).
5) При дослідженні впливу ІЧ світла при Т=77 К на стоксову зелену люмінесценцію ЕМК AgBr(I) під час дії збуджуючого світла, автор вивчав залежності відносної величини «спалаху» та «гасіння» стоксового зеленого світіння ЕМК AgBr(I), які розташовані у желатині з додатково введеним барвником, від довжини хвилі стимулюючого ІЧ світла. Отримані результати свідчать про різні механізми впливу ІЧ світла на стоксову зелену люмінесценцію ЕМК AgBr(I) в залежності від довжини хвилі ІЧ світла. Чому такі дослідження не зроблені, коли вивчався «спалах» люмінесценції ЕМК AgBr(I) під дією ІЧ випромінення у відсутності збуджуючого світла?
6) Не визначено вклад нового механізму, який розроблено дисертантом, порівняльно з вкладом механізмів, які були запропоновані іншими авторами при дослідженні низькотемпературної стоксової зеленої люмінесценції і фотохімічних реакцій утворення ЦПЗ в емульсійних мікрокристалах AgBr(I).
7) Не визначено вплив товщини барвників на границі між ядром та оболонкой на властивості ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка».
8) У дисертації не в достатньому ступені застосовуються такі структурні методи дослідження як малокутове розсіння променів для визначення розміру, чисельної густини, форми нанокластерів та методу зондової атомної мікроскопії для ідентифікації хімічного складу нанокластерів та кластерів.
9) Дисертація в цілому оформлена задовільно, але містить незначні технічні помилки. Так, у рівнянні (3.4) для вірогідності тунельного переходу не вказано, що означає W_0; не визначена різниця між нанокластерами та кластерами, які досліджені у дисертації.

Однак, вказані недоліки не зменшують наукової цінності дисертації Жукова Сергія Олександровича, яка є завершеним дослідженням та важливим вкладом у вивченні фотоіндукованих фізико-хімічних процесів та процесів релаксації фотозбудження у МС «ядро - галогенсрібна обо-

лонка» у зв`язуючому середовищі. Здобувачем отримані принципово нові результати, які вирішують важливу наукову-практичну задачу, а саме, створення ГМС «ядро-галогенсрібна оболонка» з контрольованими параметрами для різних практичних застосувань, наприклад, як показано у роботі -у голографії та рентгенографії. Основні положення та результати дисертаційної роботи Жукова С. О. достатньо повно и належним чином викладено у наукових статтях у провідних вітчизняних та закордонних виданнях (в основному з переліку міжнародних наукометричних баз даних), представлено та обговорено на вітчизняних та міжнародних конференціях. Зміст автореферату повністю відображає основні положення дисертації.

В цілому, вважаю, що дисертаційна робота здобувача Жукова Сергія Олександровича безумовно відповідає всім вимогам ВАК Міністерства освіти і науки України для дисертацій на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.17 «хімічна фізика, фізика горіння та вибуху», а самому здобувачу Жукову С.О. без сумніву може бути присуджена наукова ступінь доктора фізико-математичних наук по вказаній спеціальності.

Використання результатів дисертаційної роботи. Отримані у дисертації наукові результати можуть бути застосовані у наукових та науково-прикладних розробках інститутів та університетів системи Міністерства освіти і науки України, Національної академії наук України, науково-виробничих підприемствах, які спеціалізуються у фототехнології та оптоелектроніки.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач кафедри фізики Південноукраїнського національного педагогічного університету імені К. Д. Ушинського — О. Р. Гохман

ДЕРЖАВНИЙ ЗАКЛАД "ПІВДЕННОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ К.Д. УШИНСЬКОГО"
від «___»_____ 20__
ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ
Начальник відділу кадрів

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ * ДЕРЖАВНИЙ ЗАКЛАД "ПІВДЕННОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ К.Д. УШИНСЬКОГО" * ВІДДІЛ КАДРІВ * 2125473 *