

## Відгук

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

В даній роботі досліджується взаємозв'язок між зміною конформації молекул бензофенону при заміщенні одного атома водню атомом бромом та спектральними і кінетичними властивостями кристалів моно-бромзаміщених бензофенонів: а саме, орто-бромбензофенону-2-BrBP, мета-бромбензофенону-3-BrBP та пара-бромбензофенону-4-BrBP.

### *Актуальність теми дисертації та відповідність обраній спеціальності.*

Дослідження структурних і оптичних властивостей кристалів бензофенону та його похідних давно привертає увагу науковців завдяки його незвичним властивостям: по-перше він належить до незначного числа молекулярних кристалів, що мають високий квантовий вихід фосфоресценції; по-друге ці матеріали існують в декількох кристалічних модифікаціях, а також в аморфному стані, що робить їх зручними модельними об'єктами для визначення впливу структури на випромінювальні переходи з триплетних станів, процесів міграції триплетних збуджень, а також вивчення ролі взаємодії внутрішньомолекулярних мод з кристалічними збудженнями.

Крім того, бензофенон та його похідні використовуються як світло-стабілізатори ряду барвників, а також як каталізатори фотоокислювальних процесів та в виробництві лікарських препаратів.

Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених бензофенону та його похідних не було цілеспрямованого дослідження впливу структури кристалів моно-бромзаміщених бензофенонів на їх спектральні та кінетичні властивості. Тому актуальність проведених досліджень не викликає сумніву.

### *Ступінь обґрунтованості наукової новизни та висновків дисертації та їх достовірність.*

Експериментальні дані, представлені в дисертаційній роботі, отримані з використанням сучасної вимірювальної апаратури.

Дисертантом проведена детальна очистка кристалів моно-бромзаміщених бензофенонів різними методами, визначені відповідні методики росту кристалів та вирощені монокристали і полікристали різного об'єму. Виконані комплексні дослідження структури та спектрів фосфоресценції (Фф) (інтегральних і з затримкою в часі) трьох моно-бромзаміщених бензофенонів в



широкому інтервалі температур від 1.6 до 300 К. Достовірність одержаних результатів підтверджується їх відтворюваністю.

Дисертант значно підвищив вагомість отриманих результатів за рахунок проведення квантово-хімічних розрахунків енергії та форми молекул моно-бромзаміщених бензофенонів, на основі яких було з'ясовано природу змін їх спектрів Фф від змін конформації молекул при заміщенні та при зміні температури.

Висновки, які сформульовані в дисертаційній роботі на основі одержаних результатів, містять нові наукові положення.

*Наукова новизна та висновки дисертаційної роботи є обґрунтованими, що підтверджується нижченаведеними найбільш вагомими результатами досліджень автора*

Дисертантом виконі комплексні дослідження моно-бромзаміщених бензофенонів, які включають дослідження спектрів Фф в широкому інтервалі температур (1.6- 300 К) та спектрів Фф з затримкою в часі, теплопровідності та проведення квантово-хімічних розрахунків потенціальних енергій в основному та збуджених синглетних та триплетних станах молекул моно-бромзаміщених бензофенонів.

Виявлено, що заміщення одного атому водню атомом Br в орто, мета та пара положеннях приводить до значної зміни геометрії ізольованих молекул та молекул в кристалі за рахунок внутрішньомолекулярної взаємодії атому Br з іншими атомами, а також міжмолекулярної взаємодії, що приводить до змін спектральних, кінетичних та термодинамічних властивостей цих кристалів.

Ці зміни проявляються в особливостях кристалізації, в появі анізотропії, в значних змінах температурних залежностей спектрів Фф, в відмінностях рухливості триплетних екситонів різних поліморфів та наявності триплетних ексимерів в чистих кристалах.

Суттєвий результат дисертаційної роботи одержано при вивченні теплопровідності кристалу 4-BrBP. Вперше виявлено існування нового механізму високотемпературної теплопровідності, що має не фононну, а термоактивовану природу, яка пов'язана з міграцією по кристалу збудженої внутрішньомолекулярної моди C-Br.

Проведені квантово-хімічні розрахунки потенціальних енергій ізольованих молекул 2-BrBP в основному стані та в синглетних і триплетних збуджених станах, на основі яких пояснено суттєву залежність спектрів Фф від температури.

Важливий результат одержаний автором при дослідженні 3-BrBP. Вперше визначена структура кристалу 3-BrBP, показана його суттєва відмінність від структури кристалів 2-BrBP та 4-BrBP. Встановлено, що конформація молекул в кристалі в основному стані відрізняється від



конформації ізольованих молекул, що підтверджено квантово-хімічними розрахунками. Цікавим фактом є поява в спектрі Фф 3-BrVP високоенергетичної серії, що зникає при 30 К і знову з'являється при 77 К. Її поява може бути пов'язана з термоактивованими переходами в неупорядкованих середовищах із гаусовою густиною станів.

### Практична значимість результатів дисертаційної роботи

Результати, одержані в дисертації, мають фундаментальне значення, оскільки вперше експериментально виявлено існування нового механізму високотемпературної теплопровідності і пояснено, що цей механізм має не фононну, а термоактивовану природу. Результати досліджень можна поширити на більш широке коло органічних люмінофорів.

Крім того, ці результати мають і практичне значення, тому що можуть бути використані при розробці нових медичних препаратів.

### *Недоліки роботи.*

Проте необхідно відмітити ряд недоліків, які можна вважати скоріше питаннями до автора:

- 1). Яка причина збільшення часу згасання Фф для двох поліморфів 4BrVP при збільшенні температури і як пояснити значну відмінність між ними тільки при 293 К.
- 2) В дисертації приведені спектри ФФ монобромзаміщених бензофенонів, але не дані частоти чисто електронних та електронно-коливальних смуг та не приведена їх класифікація, що суттєво ускладнює порівняння цих спектрів при зміні температури і затримці в часі.
- 3) З тексту дисертації не ясно як визначається енергія активації термоактиваційного вкладу від внутрішньомолекулярних коливань C=O і C-Br, і не пояснюється чому вклад від C-Br коливання значно більший ніж від C=O коливання.
- 4) Залишаються нез'ясованими наступні факти при дослідженні спектрів Фф 2-BrVP при часах затримки 2-5 нс і температурі 4.2 К : поява серії, зміщеної відносно чисто електронної смуги синьої серії на 600 см<sup>-1</sup> в довгохвильову сторону і зміщення на різні величини чисто електронних та електронно-коливальних смуг цієї серії. Постільки  $kT = 200$  см<sup>-1</sup> навіть при кімнатній температурі, пояснити зміщення цієї серії на таку значну величину локальним нагрівом молекул при температурі 4.2 К неможливо.

### **Загальна оцінка дисертаційної роботи**



Зроблені зауваження не впливають на високу оцінку результатів, одержаних в дисертації. Робота містить нові фізичні результати і є завершеною науково-дослідною роботою. Ці результати, на мою думку, значно розширюють уявлення про взаємозв'язок між структурою люмінофорів та їх спектральними і кінетичними властивостями.

Результати дисертації опубліковані у міжнародних і вітчизняних наукових журналах і доповідались на конференціях. Автореферат повністю відображає зміст дисертації.

Вищевикладене дозволяє стверджувати, що дисертаційна робота Злоби Д.І. за актуальністю, новизною та важливістю одержаних результатів повністю відповідає вимогам МОН України щодо кандидатських дисертацій згідно з п.п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р., а її автор безумовно заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:  
провідний науковий співробітник  
Інституту фізики НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор

 — Остапенко Н.І.

