

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке ФГАОУ ВО
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина»



А.В. Германенко

12 2023 г.

В диссертационный совет 24.1.262.01 на
базе Физического института
им. П. Н. Лебедева Российской академии
наук (ФИАН)

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Коршунова Владислава Михайловича «Динамика переѐса и релаксации энергии электронного возбуждения в координационных соединениях иона Eu(III) с органическими лигандами из класса 1,3-дикетонатов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 – Оптика.

Актуальность работы

Создание новых высокоэффективных люминофоров с монохроматическим спектром излучения является важной и актуальной задачей молекулярной спектроскопии, синтетической химии и материаловедения. Необходимость исследований в этой области продиктована потребностью в новых люминесцентных материалах перспективных в таких практических задачах как фотовольтаика, создание органических светодиодов (ОСИД), такие материалы могут применяться в различных задачах сенсорики, а также в люминесцентной термометрии. Однако в настоящее время не существует общей теории, связывающей химическое строение вещества с высоким квантовым выходом и требуемым спектральным распределением эмиссии. Существующие немногочисленные феноменологические модели показали свою предсказательную неэффективность для большинства классов известных соединений.

В частности, практически невозможно предсказывать кинетические характеристики люминесценции исходя из структуры органического лиганда. Ввиду сложности электронной структуры молекул координационных соединений лантаноидов методы квантовой химии в большинстве своем также неэффективны для предсказания их люминесцентных свойств. Поэтому для установления зависимостей структура-свойство требуется накопление, систематизация и осмысление большого массива экспериментальных фотофизических данных. В настоящее время подобные систематические работы редки, поэтому диссертации Коршунова В.М., вносящая существенный вклад в анализ взаимосвязи структуры и люминесцентных свойств

нескольких семейств координационных соединений лантаноидов с 1,3-дикетонами, несомненно, является актуальной.

Научная новизна и практическая значимость результатов диссертационной работы

Научная новизна работы состоит в получении новых фундаментальных знаний о влиянии химической структуры комплексов иона Eu(III) с лигандами из класса 1,3-дикетонов на люминесцентные свойства. В частности, впервые систематизировано влияние химической структуры соединений на механизмы переноса энергии внутри исследованных соединений. Процессы релаксации лигандных возбужденных состояний впервые были исследованы методом ультрабыстрой спектроскопии, что позволило экспериментально определить времена жизни этих состояний.

Достоверность выводов и научных положений

Все расчеты, оценки и аналитические выкладки были сделаны в соответствии с общепринятыми математическими подходами. Достоверность полученных экспериментальных результатов данной работы не вызывает сомнения – все результаты получены на современном оборудовании при соблюдении высоких стандартов проведения экспериментов, полученные новые данные хорошо согласуются с результатами, ранее известными из литературы для структурно-близких типов соединений.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Текст имеет общий объем 106 страниц, включая 31 рисунок и 13 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 92 наименования.

Введение содержит в себе обоснование актуальности темы исследования, её научной новизны, фундаментальной и практической значимости, сформулирована цель работы и задачи, необходимые для достижения поставленной цели.

Глава 1 диссертации имеет обзорный характер и посвящена описанию модели переноса и релаксации энергии в координационных соединениях иона европия, методов исследования таких веществ и текущего состояния проблемы на основе литературных данных.

Глава 2 посвящена детальному описанию экспериментальных установок и методик, использованных при выполнении работы. Особое внимание уделяется описанию способов определения энергий возбужденных состояний органических лигандов и скоростей релаксации этих состояний.

В главе 3 приводятся данные измерений спектров фотолюминесценции (ФЛ), кинетик ФЛ, спектров возбуждения ФЛ, спектров фосфоресценции. Основными результатами данной главы являются следующие:

1. Спектроскопически подтверждена изоструктурность ближайшего окружения центрального иона в комплексах с фторированными алифатическими цепями разной длины. Таким образом, наблюдаемые в дальнейшем закономерности фотофизических свойств от длины цепи не связаны с изменением геометрии окружения иона.
2. Установлены условия наилучшего возбуждения люминесценции (длины волн возбуждающего излучения) через лигандное окружение иона и резонансным образом. Эти данные будут в дальнейшем использованы для нахождения квантовых выходов и скоростей процессов переноса энергии.
3. Выявлена зависимость энергии триплетного уровня лигандов от зарядового числа гетероатома в ароматической части лиганда.

В главе 4 исследовано влияние длины фторированной алифатической цепи в лигандах на люминесцентные свойства иона в составе соединений. Автором впервые обнаружена зависимость скорости обратного теплового переноса энергии от длины цепи и впервые экспериментально исследовано влияние фторированных цепей на динамику релаксации возбужденных состояний лигандов.

Глава 5 посвящена исследованию влияния степени π -сопряжения в лигандах на эффективность люминесценции иона. Введение дополнительного аннелированного фенильного заместителя в молекулу лиганда (добензоилметана) привело к существенному уменьшению энергии триплетного уровня на 1800 см^{-1} , что, в свою очередь, привело к росту скорости нежелательного процесса обратного теплового переноса. Данный результат имеет практическую значимость, поскольку показано, что увеличение степени π -сопряжения не приводит к повышению квантового выхода соединений иона европия.

В главе 6 исследовано влияние гетероатома (N, O-Te) в составе органического лиганда на фотофизические свойства соединений. Автор обобщил влияние зарядового числа гетероатома на совокупность свойств комплексов такие как квантовый выход, энергии возбужденных состояний, скорости их релаксации, скорость обратного теплового переноса. Основными результатами данной главы являются следующие:

1. Установлено, что увеличение зарядового числа от 7 (азот), до 34 (селен) ведет к монотонному увеличению времени жизни возбужденного триплетного состояния.
2. Увеличение зарядового числа в ряду от 8 (кислород), до 52 (теллур) приводит к уменьшению энергии первого триплетного состояния, что приводит к многократному увеличению скорости обратного теплового переноса энергии.

В заключении приводятся основные результаты работы.

Замечания по содержанию диссертационной работы

1. В работе подробно исследована динамика ультрабыстрых процессов в соединениях иона Eu(III) . Как видоизменяются спектры фотоиндуцированного поглощения и характерные времена затухания процессов для аналогичных комплексов с ионом Gd(III) , которые были также рассмотрены в работе?
2. Энергии первого возбужденного триплетного уровня были измерены из спектров флуоресценции комплексов иона Gd(III) , и использованы в дальнейшем для анализа эффективности люминесценции соединений иона Eu(III) . Было бы уместно прокомментировать будут ли наблюдаться существенные различия энергий для таких систем с точки зрения погрешности определения.
3. Для измерения кинетики затухания люминесценции автором используется лазерная система на основе параметрического генератора света. Насколько необходим выбор такой сложной установки для получения возбуждающего импульсного излучения? Не хватает данных о выходных энергиях импульса системы для разных длин волн.

Сделанные замечания носят, скорее, рекомендательный характер и в целом не влияют на результаты работы и основные положения, а также общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение

Оценивая диссертационную работу Коршунова Владислава Михайловича можно сделать следующее заключение:

1. Представленные результаты диссертации обладают научной новизной, прошли апробацию, их достоверность не вызывает сомнения, и в достаточной степени результаты представлены в научных трудах автора.
2. Тема диссертации актуальна, а полученные результаты могут быть применены исследователями в области молекулярной спектроскопии и химического материаловедения для дальнейшей разработки люминофоров нового поколения.

Диссертация Коршунова Владислава Михайловича "Динамика переноса и релаксации энергии электронного возбуждения в координационных соединениях иона Eu(III) с органическими лигандами из класса 1,3-дикетонатов" представляет собой законченную научно-квалификационную работу, удовлетворяющую всем требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Коршунов Владислав Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 - Оптика.

Диссертационная работа заслушана и обсуждена, отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры Физической и коллоидной химии Химико-технологического института ФГАОУ

Список основных работ сотрудников ведущей организации Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина по тематике диссертации Коршунова Владислава Михайловича «Динамика переноса и релаксации энергии электронного возбуждения в координационных соединениях иона Eu(III) с органическими лигандами из класса 1,3-дикетонов» в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Жукова Л.В., Салимгареев Д.Д., Львов А.Е., Корсаков А.С., Южакова А.А., Орлов А.Н., Осипов В.В., Лисенков В.В., Платонов В.В. август 2020 Люминесцентный галогенидсеребряный световод патент РФ на изобретение. Номер патента 2777301.
2. Korsakova, EA, Orlov, AN, Salimgareev, DD, Lvov, AE, Shitov, VA, Yuzhakova, AA, Korsakov, AS, Zhukova, LV & Osipov, VV 2022, Optical properties of ceramics made of silver halide solid solutions doped with rare-earth elements. в 2022 International Conference Laser Optics, ICLO 2022 - Proceedings. 2022 International Conference Laser Optics, ICLO 2022 - Proceedings, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.
3. Korsakova, EA, Lisenkov, VV, Zhukova, LV, Orlov, AN, Korsakov, AS, Osipov, VV, Lvov, AE, Platonov, VV & Salimgareev, DD 2021, 'Creating nanoscale luminescence centres in silver halides suitable for infrared application', Journal of Physics: Conference Series, Том. 2064, № 1, 01210.
4. Pustovarov V.A., Vasin A.A., Zuev M.G. Site-selective luminescence of Eu³⁺ ions in silicate-tungstates with apatite and scheelite structures // Optical Materials: X. 2022. Vol. 15. P. 100186.
5. Zuev M.G. et al. Upconversion luminescence of germanate nanophosphors activated by Er³⁺ and Yb³⁺ ions // Russ Chem Bull. 2020. Vol. 69, № 5. P. 952–957.
6. Vasin A.A., Zuev M.G. et al. High-Pressure Eu³⁺ → Eu²⁺ Reduction in a Matrix with the Structure of Apatite Silicate // Russ. J. Phys. Chem. 2020. Vol. 94, № 12. P. 2467–2473.
7. Ilves V.G., Zuev M.G. et al. Multimodal upconversion CaF₂:Mn/Yb/Er/Si nanoparticles // Journal of Fluorine Chemistry. 2020. Vol. 231. P. 109457.

Адрес ведущей организации Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина:

620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

E-mail: rector@urfu.ru

Телефон: +7 (343) 375-45-07