

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета Цыганенко Алексея Алексеевича на диссертацию Маевского Антона Витальевича на тему «Фотостимулированные процессы в металл-органических каркасных структурах MOF-76 на основе редкоземельных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертация А.В.Маевского посвящена исследованию влияния фотостимулирования на люминесцентные свойства металл-органических каркасных структур (МОКС) типа MOF-76 на основе кластеров иттрия и европия. Проведенное автором детальное исследование большого числа синтезированных им образцов позволило проследить зависимость люминесцентных свойств от соотношения концентрации иттрия и европия и влияния фотостимулирования на эти свойства. Полученные результаты позволяют глубже понять характер действия УФ облучения на свойства МОКС и механизм происходящих в них фотопроцессов. Полученные данные представляют несомненный интерес в связи с все возрастающим применением МОКС для решения проблем преобразования энергии солнечного излучения, создания источников света, а также для водородной энергетики и нанотехнологий. Таким образом, работа А.В.Маевского представляется вполне актуальной, перспективной и практически значимой.

Построение диссертации традиционно. Она состоит из введения, пяти глав и списка цитируемой литературы, насчитывающего 110 наименований. Общий объем работы составляет 156 страниц (308 страниц вместе с англоязычной версией), включает 99 рисунков и 6 таблиц.

Во **введении** формулируется цель и актуальность работы, приводятся общие данные о структуре и содержании диссертации.

В **первой главе** приведен обзор литературы по современному состоянию исследований. Автор убедительно обосновывает важность и необходимость изучения влияния состава и структуры МОКС на их спектральные свойства.

Во **второй главе** описаны используемые автором способы синтеза образцов металл-органических каркасных структур типа MOF-76 и методы их изучения. Обращает на себя внимание применение современных методов исследований, включающих рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, измерение спектров диффузного отражения и спектроскопию люминесценции.

В третьей главе приводятся основные результаты работы по изучению влияния фотостимуляции на оптические свойства MOF-76: оптическое поглощение, люминесценцию, спектры возбуждения. Высказываются представления о механизме фотостимулирующего влияния на оптические свойства МОКС на основе тримезиновой кислоты.

В четвертой главе обобщены основные результаты исследования оптических свойств серии образцов с различным содержанием ионов Eu^{3+} в структуре MOF-76. Приведены результаты изучения спектров поглощения и люминесценции, а также их изменений под действием облучения. Обсуждается влияние ближнего и дальнего порядка в структуре биметаллических МОКС на фотостимулированные процессы.

Пятая глава посвящена рассмотрению возможности использования фотостимуляции в качестве механизма управления цветностью излучаемого света. Продемонстрированы перспективы использования биметаллических МОКС для генерации света определенного спектрального состава.

Из дискуссионных моментов работы мы бы отметили следующее:

1. Хотя изменение люминесцентных свойств образцов под действием фотостимулирования облучением в УФ области света является основным изучаемым явлением в диссертационной работе, диссертант рассматривает его механизм лишь как своего рода фотоизомеризацию без участия посторонних молекул. Вместе с тем образцы МОКС представляют собой структуры с необычайно высокой удельной поверхностью где практически каждый атом доступен для газовой фазы, и наблюдаемые изменения могут быть результатом фотохимических процессов с участием атмосферных газов, в первую очередь кислорода, воды и CO_2 . Тем не менее, допуская, что «влияние фотостимуляции... может заключаться в фотостимулированной десорбции гостевых молекул, способствующей релаксации геометрии металлоксидных кластеров и изменению вероятности тушения люминесценции», автор не приводит результатов измерений люминесценции в вакууме или в контролируемой атмосфере, хотя в разделе «личный вклад» говорится о «создании вакуумной установки для проведения исследований в различных газовых средах».

2. Для изучения изменений геометрии металлоксидных кластеров и их взаимодействия с гостевыми молекулами можно было использовать метод ИК-спектроскопии, и попытки таких опытов были предприняты соавторами диссертанта по статье, но в диссертационной работе о них не написано.

3. Изменение соотношения интенсивностей полос люминесценции при 615 и 590 нм, как и полос 293 и 315 нм в спектре возбуждения при фотостимуляции диссертант связывает с изменением локальной симметрии окружения иона Eu^{3+} в образце. Нельзя ли объяснить эти явления эффектом «внутреннего светофильтра», когда возрастающее поглощение в высокочастотной области изменяет условия возбуждения разных электронных состояний системы?

Говоря о диссертации в целом, следует сказать, что она написана ясно, хорошим языком, достаточно (даже с избытком) иллюстрирована рисунками, содержит сравнительно немного досадных дефектов и опечаток. Например, на стр 31 *дубний* назван лантаноидом. Стр. 112: *э*лектронным переходам..., стр. 124: с длиной волны длинной волны... стр. 75: симметрии окружения иона Eu^{3+} *в образце в образце* MOF-Eu... и т. п. На стр 8 читаем: «Диссертация изложена на 131 страницах», хотя русскоязычная часть работы занимает 156 страниц.

Нельзя не отметить, что в диссертации встречаются мелкие стилистические погрешности и неточности терминологии. Вряд ли можно считать литературной нормой, когда слово «*кинетики*» употребляется для обозначения конкретных кинетических зависимостей. Отмечу, что согласно Википедии кинетика — это раздел физической химии. Точно также режут глаз фразы: «*Рисунок 3. Примеры различных топологий структур МОКС*» или «на Рисунке 63 представлены эволюции спектров». Местами автор как будто экономит слова: С. 127: «*фотостимуляции спектральным диапазоном ... влияют на соотношение полос люминесценции...*» Все же стимуляция осуществляется *светом*, влияющим в данном случае на *соотношение интенсивностей* полос.

Впрочем, эти замечания не затрагивают защищаемых положений и не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку работы. Все основные результаты являются новыми, оригинальными, как правило, получены автором самостоятельно и впервые. Их достоверность и обоснованность подтверждаются согласием с имеющимися в литературе данными и надежностью используемой техники эксперимента. Полученные результаты имеют значительное фундаментальное и прикладное значение и могут быть использованы при интерпретации результатов дальнейших исследований и при создании новых источников света.

Основные результаты диссертационной работы А.В. Маевского апробированы на семи международных и российских конференциях (не считая еще двух не относящихся к теме диссертации) и опубликованы в его статье в рецензируемом международном журнале «Journal of Luminescence», индексируемом в базе Scopus и двух патентах.

Диссертация Маевского Антона Витальевича на тему: «Фотостимулированные процессы в металл-органических каркасных структурах MOF-76 на основе редкоземельных металлов» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Маевский Антон Витальевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Председатель диссертационного совета

Доктор физ-мат наук профессор,
профессор физического ф-та СПбГУ



Цыганенко А.А.

09.03.2023