

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Рябчука Владимира Константиновича 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.

В диссертационной работе Маевского Антона Витальевича обобщены результаты экспериментальных исследований воздействия УФ- и видимого света на оптические свойства МОКС (металл-органических каркасных соединений) на основе редкоземельных элементов. Выбор в качестве объектов исследования светочувствительных МОКС со структурой MOF-76, отличающихся стабильностью, с РЗ металлами - европием и тербием с хорошо изученными оптическими свойствами является удачным для решения поставленных в работе задач. Это позволило автору получить ряд новых научных и перспективных для практики результатов. Таким образом новизна, актуальность и практическая значимость представленной к защите работы, не вызывают сомнений.

Диссертация А.В.Маевского построена по классической схеме, включающей введение, обзор литературы, описание техники и методики экспериментов, три главы с описанием и обсуждением экспериментальных результатов и выводы. Работа хорошо структурирована, текст отличается краткостью. Объем работы, за исключением списка цитированной литературы (110 наименований) и приложения, составляет 140 страниц, в том числе, 6 таблиц и 99 рисунков.

Во Введении кратко представлены обязательные сведения о диссертации, ее структуре и содержании, и четко сформулированы цель и задачи исследования..

В Главе 1 (Обзор литературы) достаточно полно описаны физико-химические свойства МОКС в целом, включая методы их синтеза. Представлены также разнообразные области актуального и потенциального применения этих новых материалов, интенсивно исследуемых в последнее десятилетие. Достаточно подробно рассмотрены оптические и люминесцентные свойства ионов редкоземельных металлов (РЗИ) и МОКС на их основе. Таким образом, эту часть диссертации можно оценить как удачное обоснование ее целей и задач. Подчеркну, что автору удалось решить непростую задачу, а именно сделать краткую, но достаточно полную и комплементарную выборку из обширного множества публикаций, относящихся как к бурно развивающейся физико-химии МОКС, так и к уже классической оптике и спектроскопии РЗИ.

В Главе 2 (Экспериментальная часть) подробно описаны суть и процедуры направленного синтеза исследованных образцов МОКС. Кратко описаны также регистрация поглощения и люминесценции образцов и (раздел 2.5) способ воздействия на них (фотостимуляции по терминологии автора) УФ- и видимого света. Следует отметить, что синтез МОКС является новым и защищен патентом РФ (RU 2 645 513 C1). Вместе с

тем, процедуры измерений поглощения и люминесценции образцов описаны недостаточно подробно, фактически приведены лишь названия приборов. Не сообщается об интенсивности света при фотостимуляции образцов. Специфический метод измерения квантовых выходов люминесценции даже не упомянут ни здесь, ни в Главе 4, в которой обсуждаются соответствующие результаты. Все эти, на первый взгляд не значительные недостатки, вызывают множество вопросов и затрудняют оценку ряда результатов, описанных и обсуждаемых в Главах 3 и 4. **Вопрос: Как измерялся интегральный квантовый выход люминесценции?**

Главы 3 и 4 удобно оценивать совместно, поскольку в обеих главах описывается и обсуждается воздействие света на люминесценцию РЗИ-содержащих MOF-76. При этом эксперименты, описанные в Главе 3 можно рассматривать как пилотные (ограниченное число объектов: MOF–Eu, MOF –Y, MOF–Y/Eu (72/28)) и методов исследования: спектроскопия диффузного отражения и люминесценции. В Главе 4 представлены и обсуждены результаты исследования значительно более широкого круга объектов, включая концентрационные ряды РЗИ-содержащих MOF-76. Следует отметить, что такой подход является методически оправданным при поиске и исследовании предполагаемых новых эффектов общего характера. Достаточно успешная реализация «двухстадийного» исследования свидетельствует также о целостности и связности диссертационной работы А.В.Маевского. Вместе с тем, уже на стадии предварительных исследований автором был получен и сформулирован главный результат работы (Раздел 3.1.2). Он сводится к тому, что изменение люминесцентных свойств РЗИ-содержащих MOF-76 вызвано разрывом или ослаблением связи Me:O-C (Me=Y, УФ-диапазон) и с изменением геометрии металл-оксидного кластера (Me=Eu; Eu-Y, видимый диапазон). Отмечу также, что эти, наиболее ценные с моей точки зрения результаты и их обсуждение, как и результаты, изложенные в Главе 5 (см. ниже) опубликованы в высокорейтинговом журнале J. of Luminescence.

В главе 4 приведено большое число результатов, так или иначе подтверждающих главный результат работы. При этом значительная часть из них представляется излишней. К техническим недостаткам, характерным и для Главы 3, относится, в частности, плохое качество значительного числа рисунков, а именно низкое разрешение, неудачный выбор маркерных цветов и др. (см., например, рис.64, а, б, г, е), что делает чтение текста несколько утомительным и малопродуктивным. К такого рода недостаткам относится, по-видимому, и отсутствие численных данных о параметрах аппроксимаций кинетических кривых и их значимости (см., например, раздел 3.1.2, стр. 53, рис.24).

В тексте диссертации встречаются также слишком краткие обсуждения представляемых результатов без ссылок на аргументы, возможно приведенные ранее. По этой причине интерпретация ряда результатов осталась не вполне ясной. Пример: зависимость интегральных квантовых выходов люминесценции от концентрации РЗИ (Раздел 4.1, стр.111, и рис.74). **Вопрос: Почему интегральный квантовый выход люминесценции MOF-76 при возбуждении линкера ($\lambda_{\text{возб}} = 315$ нм) значительно**

превосходит таковой при «фотовозбуждении непосредственно ионов европия» для большинства членов концентрационного ряда РЗИ- MOF-76?

Глава 5 посвящена исследованию возможности управления цветностью люминофоров на основе РЗИ-содержащих MOF-76 посредством воздействия светом.. При решении этой задачи, имеющей выраженную практическую направленность, автор опирался на полученные ранее результаты чисто научного характера. В итоге продемонстрирована возможность использования света для управления цветностью люминофоров на основе иттрия и европия, а также – иттрия, европия и тербия, с перспективой создания полихромных люминофоров. Это является одним из достижений автора.

Оценивая диссертационную работу я, несмотря на имеющиеся в ней недостатки, пришел к выводу, что она заслуживает положительной оценки.

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.

Член диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук,
профессор кафедры фотоники СПбГУ



В.К. Рябчук

09.03.2023