

ОТЗЫВ

официального оппонента Головинского Павла Абрамовича на диссертационную работу Шатских Тамары Сергеевны "Фотофизические процессы в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого", представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

Актуальность темы диссертации

Механизмы фотофизических процессов в гибридных наноструктурах, построенных из полупроводниковых коллоидных квантовых точек и органических молекул, включая красители, имеют принципиальное значение для развития междисциплинарной области науки и техники, называемой нанофотоникой. Гибридная ассоциация фотостабильных, ярко люминесцирующих квантовых точек и органических молекул красителей обеспечивает не только сочетание их индивидуальных оптических свойств, но и возникновение новых, отсутствовавших у отдельных компонентов. Одним из главных процессов в таких системах следует считать обмен электронными возбуждениями между компонентами гибридных ассоциатов, механизм которого остается малоисследованным. На пути решения этой задачи имеется также проблема выработки критериев согласования спектральных свойств квантовых точек и органических молекул, обеспечивающего управление эффективностью обмена электронным возбуждением, его направлением, а также механизмами, включающими как перенос энергии электронного возбуждения, так и инъекцию неравновесных носителей заряда. Здесь важную роль играют спектроскопические исследования закономерностей формирования гибридных ассоциатов и установление их строения. На сегодняшний день исследования в этом направлении преимущественно реализуются для ассоциатов, включающих коллоидные квантовые точки, обладающие интенсивной экситонной люминесценцией. При этом роль рекомбинационных процессов в

фотофизике гибридных наноструктур остается неизученной. Учет этих процессов не реализован даже на уровне простейших энергетических диаграмм. В то же время их использование перспективно в вопросах мечения биообъектов, фотодинамической терапии и др.

Таким образом, совершенно понятна актуальность исследования в области фотофизики гибридных ассоциатов, в том числе, построенных на основе коллоидных квантовых точек, обладающих рекомбинационной люминесценцией. В связи с этим диссертационная работа Т.С. Шатских представляется вполне актуальной и имеющей важное значение для науки и практики, в частности, при создании нового поколения фотосенсибилизаторов синглетного кислорода для фотодинамической терапии опухолевых образований.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

Новизна данной диссертационной работы заключается в разработке на основе золь-гель техники оригинальной методики получения коллоидных квантовых точек CdS с размерно-зависимыми оптическими свойствами и их ассоциатов с молекулами органического красителя метиленового голубого. Новизной обладают также выполненные подробные спектроскопические обоснования явления гибридной ассоциации, установление типов формирующихся конструкций ассоциатов и основных стадий фотофизических процессов в них, а также обнаруженный эффект фотосенсибилизации процесса образования синглетного кислорода разработанными гибридными ассоциатами для излучения с длинами волн 405 нм и 660 нм.

К числу *наиболее существенных результатов* диссертации следует отнести:

1. Методику получения в желатине коллоидных квантовых точек CdS средними диаметрами 2-4 нм с управляемыми на стадии синтеза

- размерно-зависимыми оптическими свойствами и оригинальный способ их гибридной ассоциации с катионами метиленового голубого.
2. Спектральные закономерности, обосновывающие формирование в желатине гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого.
 3. Закономерности, обосновывающие эффект динамического тушения рекомбинационной люминесценции коллоидных квантовых точек CdS за счет безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в молекулы метиленового голубого.
 4. Фотосенсибилизацию процесса образования синглетного кислорода гибридными ассоциатами коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого для излучения с длинами волн 405 нм и 660 нм.

Методика получения в желатине коллоидных квантовых точек CdS реализована в рамках оригинального подхода к синтезу, основанного на достижениях золь-гель технологии получения галогенсеребряных фотографических эмульсий (стр. 53-56). При этом компоненты синтеза использованы такими, чтобы получить квантовые точки CdS с размерно-зависимыми оптическими свойствами, тогда как прием стабилизации формирующихся кристаллов в желатиновой матрице сохранен. В рамках данного подхода управление размером коллоидных квантовых точек осуществлялось вариацией температурой (от 40°C до 70°C) и количеством вводимых реагентов. Экспериментальная установка и методика создания коллоидных квантовых точек CdS в желатине с размерно-зависимыми оптическими свойствами и ассоциатов на их основе разработана впервые при выполнении диссертационной работы и защищена Патентом на полезную модель РФ.

Основными спектральными закономерностями, обосновывающими формирование в желатине гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS и молекул метиленового голубого, являются изменения параметров исходных спектров поглощения и люминесценции компонентов

ассоциата (положение максимума, полуширина, интенсивность). Показано, что структура возникающих гибридных ассоциатов определяется преимущественно состоянием интерфейсной части квантовых точек CdS (наличием оборванных связей, присутствием желатины и гидратных оболочек Cd(OH)₂).

Впервые по ИК спектрам установлено формирование в желатине двух различных конструкций гибридных ассоциатов, а также функциональные группы катионов MB⁺, обеспечивающие взаимодействие с квантовыми точками CdS. Впервые обнаружено, что в смесях MB⁺ с коллоидными квантовыми точками CdS в условиях гидролиза оборванных связей помимо гибридных ассоциатов с MB⁺ (пик поглощения 657-665 нм), формируются ассоциаты с MB⁰OH⁻ (пик поглощения 565-570 нм).

К новым люминесцентным свойствам относятся наблюдаемые при возбуждении излучением с длиной волны 405 нм возрастание интенсивности люминесценции (674 нм) и замедление ее кинетики затухания для MB⁺ при одновременном снижении интенсивности (580 нм) и ускорении кинетики свечения квантовых точек CdS, усиливающееся с ростом концентрации красителя. Установлено, что наблюдаемые закономерности вызваны взаимодействием компонентов ассоциата и динамическим тушением за счет безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения от центров донорно-акцепторной рекомбинационной люминесценции к MB⁺ с эффективностью 0.57±0.07.

Эмпирическая модель фотофизических процессов в разработанных гибридных ассоциатах включает фотовозбуждение квантовых точек, их донорно-акцепторную излучательную рекомбинацию; безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения от части возбужденных центров люминесценции квантовых точек к MB⁺; флуоресценцию MB⁺ и распад возбуждения по безызлучательным каналам, включая обратный перенос электронного возбуждения от MB⁺ на ловушки структурно-примесных дефектов в квантовых точках.

Обнаруженный эффект фотосенсибилизации процесса образования синглетного кислорода гибридными ассоциатами коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого контролировался путем детектирования люминесценции синглетного кислорода, максимум полосы которой расположен при 1270 нм.

Личный вклад Шатских Т.С. заключается в том, что ей удалось выполнить большой объем экспериментальных исследований, позволяющих согласовать оптические свойства красителя метиленового голубого и коллоидных квантовых точек CdS в желатине так, чтобы в сформированных гибридных системах возник эффект резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения с эффективностью выше 0.5, а затем достигнута фотосенсибилизация синглетного кислорода гибридными ассоциатами, с учетом физически обоснованной схемы фотофизических процессов в них.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, полученных в диссертации, подтверждается корректным использованием современных методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. Достоверность полученных результатов подтверждается апробацией основных результатов на конференциях и семинарах, в опубликованных научных статьях и патенте РФ на полезную модель.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Научная значимость результатов заключается в существенном развитии представлений о фундаментальных закономерностях фото процессов в гибридных наноструктурах, одним из компонентов которых являются

коллоидные квантовые точки, обладающие рекомбинационной люминесценцией.

Для практики результаты исследований фотофизических процессов в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого открывают возможности:

- создания новых материалов и методик фотодинамической терапии тяжелых заболеваний человека;
- разработки новых сенсоров и измерительных инструментов на основе использования эффекта люминесценции и безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения.

Замечания по диссертационной работе в целом

1. В работе фактически не обсуждается роль фононов в переносе и релаксации, а также связанные с этим возможные температурные эффекты.
2. Представляется необходимым прояснить механизм переноса электронного возбуждения, обеспечивающего возникновение синглетного кислорода при фотовозбуждении гибридного ассоциата.
3. В квантовых точках возможна как рекомбинация неравновесных носителей заряда на ловушках, так и излучательная аннигиляция экситонов. Желательно было бы более детально проработать обоснование доминирующей роли ловушек в рассматриваемых квантовых точках, в том числе с использованием количественной модели.
4. Большею подробностью заслуживает обсуждение механизма обратного переноса возбуждений от молекул красителей в квантовую точку, а также сравнение относительной скорости релаксации возбуждения квантовых точек и взаимодействующих с ними молекул красителей.

Общая характеристика диссертационной работы

В целом, несмотря на отмеченные недостатки и замечания, представленная диссертация выполнена на высоком научно уровне и

представляет собой законченную научно- квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, связанную с спектроскопическим обоснованием гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого, а также установлением основных стадий фотофизических процессов в них, имеющую также важное практическое значение для создания нового поколения фотосенсибилизаторов синглетного кислорода для фотодинамической терапии тяжелых заболеваний человека.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли достаточную апробацию на 13 научно-технических конференциях, в том числе с международным участием, и опубликованы в 24 научных трудах соискателя, включая 3 статьи в журналах перечня ВАК, 2 статьи в зарубежных журналах, индексируемых в базе Web of Science и 1 патент на полезную модель РФ.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

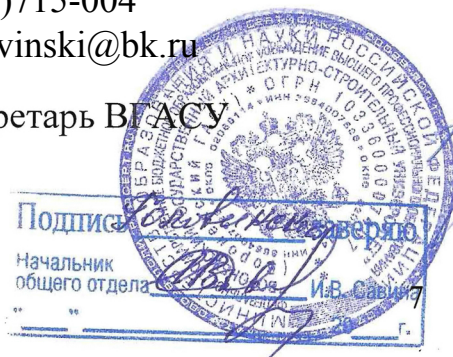
Учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор – Шатских Тамара Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Официальный оппонент
профессор ФГБОУ ВПО
«Воронежский архитектурно-
строительный университет»,
д.ф.-м.н., профессор
16.02.2015 г.

П.А. Головинский

3394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84
тел.: 8(4732)715-004
e-mail: golovinski@bk.ru

Ученый секретарь ВГАСУ
профессор



В.П. Трофимов