

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ СПЕКТРОСКОПИИ  
Российской академии наук  
(ИСАН)**

142190 г.Москва, г.Троицк, ул. Физическая, д.5  
Тел. (495) 851-0579, факс (495) 851-0886  
isan@isan.troitsk.ru, www.isan.troitsk.ru

В Диссертационный Совет  
Д 212.038.06 при  
Воронежском  
государственном  
университете

16.02.2015 №          б/н

На №                                  от                                 

### **ОТЗЫВ**

официального оппонента Наумова Андрея Витальевича  
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**

Диссертационная работа Шатских Т.С. посвящена экспериментальному исследованию фотофизических свойств новых гибридных люминесцентных материалов на основе ассоциатов коллоидных полупроводниковых нанокристаллов CdS с молекулами метиленового голубого.

Исследования в данном направлении выходят в последние годы на передний фронт естествознания, что обусловлено, по крайней мере, несколькими причинами:

Во-первых, современная химия и материаловедение открыли возможность синтеза нанообъектов с заданной структурой и элементным составом (фактически, конструирования объектов на атомарном уровне).

Во-вторых, искусственные нанообъекты, состоящие из относительно небольшого количества структурных элементов (атомов, молекул), представляют собой максимально удобный модельный объект для решения фундаментальных физических и физико-химических задач, как с использованием строгих теорий, так и методами численного моделирования и ab-initio первопринципных расчетов.

В-третьих, как оказалось, искусственные гибридные нанобъекты обладают целым рядом уникальных свойств, которые делают возможным их прикладное использование в прорывных современных технологиях, в т.ч. в фотонике, квантовых информационных технологиях, микроскопии сверхвысокого разрешения, биомедицинских приложениях, фотовольтаике, оптоэлектронике.

Среди наиболее актуальных направлений использования гибридных люминофоров нового поколения особо следует выделить развитие высокоэффективной солнечной энергетики, разработку полностью управляемых эффективных источников света, диагностические и терапевтические приложения в био- и медицинской физике. Важнейшую роль в данном направлении играет полное понимание природы процессов поглощения/излучения и возможность управления фотофизическими характеристиками люминофоров, в т.ч. процессами переноса энергии.

Среди новых перспективных материалов, отвечающих выше описанным требованиям, особое место занимают наноразмерные комплексы на основе полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек, КТ) и органических молекул красителей, поскольку правильный подбор структуры и химического состава вновь синтезируемых комплексов позволит обеспечить полный контроль за фотофизическими и фотохимическими характеристиками перспективных материалов

На основании изложенного выше, считаю, что тема диссертационной работы Т.С.Шатских, без сомнения, является актуальной, имеющей важное значение для фундаментальной науки и представляющей значительный прикладной интерес.

### **Новизна проведенных исследований и полученных результатов**

Новизна диссертационной работы заключается в разработке и апробации новых подходов к синтезу ассоциатов (гибридных комплексов) на основе полупроводниковых квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого, а также в получении целого ряда новых экспериментальных данных о спектрально-люминесцентных свойствах вновь синтезированных наноматериалов. Особый интерес в этой связи представляют полученные на основе спектроскопических исследований сведения о наноструктуре ассоциатов, механизмах объединения КТ и молекул в комплексы.

Приоритет исследований разработок автора в данной области подтверждается патентом на полезную модель, пятью статьями в рецензируемых изданиях (3 - из перечня ВАК, 2- из базы данных ISI WoS), выступлениями на международных конференциях и симпозиумах.

Среди наиболее существенных результатов диссертации считаю необходимым выделить следующие:

1. Разработана методика, создана и апробирована экспериментальная установка для золь-гель синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов и их ассоциатов с молекулами органических красителей.

2. Проведен цикл экспериментальных исследований спектров поглощения, люминесценции, кинетики люминесценции синтезированных КТ CdS, органического красителя метиленового голубого, гибридных ассоциатов в зависимости от концентрации и условий синтеза.

3. Получены данные о механизмах объединения квантовых точек и молекул красителя в ассоциаты, о структуре полученных нанобъектов

*Экспериментальная установка для синтеза коллоидных квантовых точек и их ассоциатов с молекулами органических красителей* представлена во 2-й главе диссертации. При этом в работе реализован оригинальный подход к синтезу, основанный на достижениях золь-гель технологии получения фотографических эмульсий. Структурная характеристика синтезированных нанобъектов осуществлена методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Новизна разработанного комплекса и методики состоит в том, в частности, что установка оснащена элементами прецизионного контроля условий синтеза (температура, pH, время работы реактора), в также позволяет осуществлять многокомпонентный синтез. Таким образом, автору удалось осуществлять контролируемый синтез коллоидных КТ и их ассоциатов с молекулами органических красителей с размерами от 2 до 5 нм.

Личный вклад Шатских Т.С. состоит в непосредственном участии в создании установки, разработке методики, осуществлении синтеза КТ и ассоциатов и подтверждается авторством в зарегистрированном патенте РФ на полезную модель.

*Способы измерения спектрально-люминесцентных характеристик и анализ полученных экспериментальных данных* квантовых точек, органических красителей и их ассоциатов содержат в себе как стандартные методы и подходы (флуориметрия, измерение спектров поглощения растворов красителей, флуориметрия в газовой фазе), так и оригинальные методы, требующие модернизации используемых методик. Основные полученные в данном направлении результаты изложены в 3-й главе.

Новизна полученных результатов состоит в том, что установлены спектральные закономерности, свидетельствующие о формировании двух различных конструкций гибридных ассоциатов КТ CdS – MB<sup>+</sup>, также о

формировании (в условиях гидролиза) ассоциатов с  $MV^0OH$ . Также подтверждено существенное значение гидратной оболочки КТ в экспериментах, когда специально формировались оболочечные КТ типа  $CdS/Cd(OH)_2$ . Определены роли димерных состояний молекул красителей и их H-агрегатов.

Личный вклад Шатских Т.С. подтверждается авторством в статьях и печатных трудах конференций и состоит в личном участии в проведении всех измерений и анализе полученных экспериментальных данных.

*Экспериментальные исследования колебательных ИК-спектров и результаты анализа взаимодействия КТ CdS с молекулами метиленового голубого* изложены в Главе 4 и заключаются в проведении уникальных измерений с использованием НПВО-техники и анализе колебательной структуры полученных спектров. Данный результат диссертационной работы производит, на мой взгляд, наиболее яркое впечатление. А именно, автором впервые установлено, какие функциональные группы катионов  $MV^+$  ответственны за взаимодействие КТ с  $MV$ , т.е. в конечном счете, получена микроскопическая экспериментальная информация о формировании исследуемых гибридных ассоциатов.

Личный вклад Шатских Т.С. также подтверждается авторством в статьях и печатных трудах конференций, определяется личным участием измерениях и анализе полученных данных.

Наконец, в Главе 5 проанализированы важнейшие с точки зрения дальнейшего использования гибридных наноструктур фотофизические процессы резонансного безызлучательного переноса энергии в ассоциатах. Предложена эмпирическая модель процесса. Также впервые продемонстрирован эффект фотосенсибилизации процесса продуцирования синглетного кислорода.

Личный вклад соискателя состоит в развитии используемой эмпирической модели, в интерпретации экспериментальных данных.

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

Обоснованность и достоверность экспериментальных результатов, научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, полученных в диссертации, подтверждается корректным использованием современных экспериментальных методов, подходов и инструментальной базы, методов анализа спектроскопических данных, использованием современных теорий. Достоверность полученных результатов подтверждается также приведенными результатами экспериментов, апробацией основных

результатов на конференциях и симпозиумах, в опубликованных работах и в патенте на полезную модель.

### **Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики**

Научная значимость результатов заключается в получении новых данных о фотофизических характеристиках гибридных наноструктур на основе ассоциатов полупроводниковых квантовых точек CdS с молекулами органического красителя метиленовый голубой, в развитии моделей, описывающих микроскопическую природу формирования указанных ассоциатов, процессы переноса энергии в указанных гибридных комплексах.

Диссертационное исследование представляет значительный *практический интерес и значимость*, в связи с тем, что в нем разработана экспериментальная техника контролируемого синтеза гибридных ассоциатов квантовых точек с молекулами органических красителей. Полученные данные представляют значительный интерес для дальнейшего использования в био- и медицинской физике для фотодинамической терапии тяжелых заболеваний (в работе уже проведены первые испытания при исследованиях биологических объектов в сотрудничестве с кафедрой цитологии и биоинженерии ВГУ). Исследуемые гибридные люминесцентные нанообъекты представляют значительный интерес в развитии ультрасовременных методов наносенсорики и нанодиагностики на основе флуоресцентной микроскопии сверхвысокого пространственного разрешения.

### **Замечания по диссертационной работе в целом**

1. Основное замечание по научной составляющей диссертационного исследования относится к интерпретации спектроскопических данных с точки зрения фотофизических процессов внутри полупроводниковых нанокристаллов. В диссертации основным механизмом, определяющим квантовый выход люминесценции КТ, полагается рекомбинация электрон-дырочных пар в ядре КТ. Диссертант обсуждает доминирование этого процесса над экситонной люминесценцией, основываясь на экспериментальных данных о спектрах люминесценции. В то же время, в современных исследованиях на уровне одиночных КТ установлено наличие (в т.ч. в нанокристаллах CdS) стохастических переходов КТ в безызлучательные состояния - т.н. явление мерцания (blinking) флуоресценции [Verberk et al. // Phys. Rev. B., 66, 233202, 2002}.

Более того, мерцающая люминесценция свойственна и одиночным органическим молекулам красителя [Orlov et al. // J. Chem. Phys. 137, 194903, 2012]. Данный процесс в ансамблевых экспериментах будет приводить к уменьшению квантового выхода люминесценции и, возможно, к необходимости введения поправок в модели, описывающие спектрально-люминесцентные свойства ассоциатов и процессы переноса энергии в гибридных нанобъектах [Osad'ko // Phys. Rev. E 85, 061907, 2012]. В диссертации данный процесс в явном виде не обсуждается и присутствует лишь косвенно в контексте переноса электрона (дырки) между отдельными люминофорами и/или матрицей.

2. Диссертационная работа не лишена некоторой небрежности. В тексте присутствуют опечатки, пунктуационные и орфографические ошибки (напр., сс. 8, 15, 25, 32, 38, 53, 54, 56, 71, 74, 82, 84, 92, 121). Некоторые рисунки трудны для восприятия по причине перегруженности и мелких шрифтов (Рис. 1.4, 1.12, 3.5, 4.3). На Рис. 1.7а, по всей видимости, перепутаны обозначения спектров люминесценции и поглощения CdSe. В ряде случаев используются неудачные/неоднозначные обороты (напр., с. 34: «... если спектр излучения органической молекулы перекрывается со спектром излучения QD, она ведет себя как акцептор...»; с.74: «величина импульса 75 пс»).

3. В ряде случаев используется профессиональный сленг. Кроме того, без кратких пояснений и указания референтных источников используется весьма узкоспециализированная терминология (батохромный и гипсохромный сдвиг, константа Штерна-Волмера, механизм Вильямса-Пренера).

### **Общая характеристика диссертационной работы**

В целом, несмотря на отмеченные замечания, считаю, что представленная диссертационная работа выполнена на самом высоком научном и техническом уровне; представляет собой законченную научно-квалификационную работу; выполнена на одну из наиболее актуальных в современном естествознании тем. Полученные новые результаты отличаются высокой практической значимостью и, без сомнения, будут в дальнейшем востребованы как при фундаментальных исследованиях, так и при решении прикладных задач и в области технологических разработок.

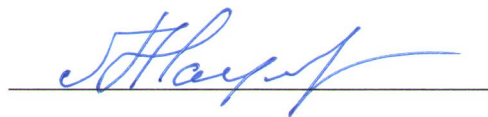
Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли достаточную апробацию на научно-технических конференциях, в том числе с международным участием, и опубликованы в 24 печатных работах

соискателя, включая один патент РФ на полезную модель, 2 статьи в международных журналах (из списка ISI WoS) и 3 статьи из списка ВАК.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

В целом, учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов считаю, что диссертационная работа "*Фотофизические процессы в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого*" соответствует всем требованиям п.9. «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – *Шатских Тамара Сергеевна* - заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико - математических наук по специальности 01.04.05 «Оптика».

Официальный оппонент  
заместитель директора по научной  
работе, заведующий отделом  
молекулярной спектроскопии  
Института спектроскопии РАН,  
д.ф.-м.н.



А.В. Наумов  
Тел: +7(910)4706703  
E-mail: [naumov@isan.troitsk.ru](mailto:naumov@isan.troitsk.ru)  
Web: [www.single-molecule.ru](http://www.single-molecule.ru)

« 16 » февраля 2015

«Подпись Наумова А.В. удостоверяю»  
Заместитель директора по научной работе  
Института спектроскопии РАН,  
д.ф.-м.н.



О.Н. Компанец