

# Физический ИНСТИТУТ



имени  
*П.Н. Лебедева*

Российской академии наук

**Ф И А Н**

119991, ГСП-1, Москва,  
Ленинский проспект, 53, ФИАН  
Телефоны: (499) 135 1429  
(499) 135 4264  
Телефакс: (499) 135 7880  
<http://www.lebedev.ru>  
[postmaster@lebedev.ru](mailto:postmaster@lebedev.ru)

Утверждаю  
Заместитель директора  
Федерального Государственного  
Бюджетного Учреждения Науки  
Физического института им.  
П.Н. Лебедева РАН  
профессор В.Н. Неволин



Дата №

На № от

## ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального Государственного Бюджетного Учреждения Науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН) – на диссертацию 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 Оптика – 01.04.05.

Диссертационная работа Тамары Сергеевны Шатских посвящена исследованию гибридных наноструктур, состоящих из полупроводниковых коллоидных квантовых точек CdS и органических молекул метиленового голубого. Основная цель работы состояла в разработке методик синтеза указанных гибридных наноструктур, в детальном спектроскопическом исследовании их люминесцентных свойств, а также в изучении физических механизмов происходящих в такого рода системах фотофизических процессов. Фундаментальные и прикладные исследования композитных наноструктур и материалов, созданных на основе полупроводниковых квантовых точек и разнообразных органических молекул интенсивно проводятся в настоящее время во многих зарубежных и российских научных центрах и университетах. Это связано, в частности, с тем, что органо/неорганические наноструктуры и материалы широко используются в настоящее время для создания эффективных светоизлучающих диодов и фотовольтаических элементов. Изучаются возможности использования гибридных органо/неорганических наноструктур для разработки нанолазеров, оптических переключателей и элементов памяти для потенциального использования в нанофотонных интегральных схемах. С другой стороны активно ведутся работы по изучению возможностей применения подобных наноструктур в медицине и биологии. Поэтому тема диссертации Т.С. Шатских

несомненно актуальна как с фундаментальной точки зрения, так и для многих практических приложений.

Диссертационная работа Т.С. Шатских содержит введение, заключение, список литературы и пять глав основного текста. Объем диссертации – 165 страниц, включая 60 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 181 наименование. Во введении ясным образом сформулированы цели и конкретные задачи диссертации, а также научная новизна и практическая ценность работы. Перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, посвященной установлению закономерностей фотофизических процессов в гибридных ассоциатах органических молекул и полупроводниковых коллоидных нанокристаллов с размерами порядка радиуса экситона Ванье-Мотта в соответствующем веществе (или квантовых точек). Сделан вывод о необходимости проведения детальных спектроскопических исследований изучаемых структур. Дана историческая справка основных результатов и достижений в этой области. Обзор правильно отражает основные современные тенденции развития области.

Вторая глава носит методический характер. В ней проведено физико-химическое обоснование методики синтеза гидрофильных желатинизированных коллоидных растворов квантовых точек CdS на основе золь-гель техники. Автором представлены результаты исследования синтезированных гибридных наночастиц методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии. Дано описание используемых в работе абсорбционных, люминесцентных методик и экспериментальной аппаратуры.

В третьей главе приведены результаты исследований абсорбционных и люминесцентных свойств исходных компонентов изучаемых гибридных наноструктур (квантовых точек CdS различного размера и молекул метиленового голубого в желатине). Автором установлены спектральные проявления гибридной ассоциации полупроводниковых квантовых точек и молекул красителя. Рассмотрены спектральные свойства ансамблей нанокристаллов CdS различных размеров диспергированных в желатине, а также водных и этанольных растворов и желатиновых пленок, содержащих молекулы метиленового голубого в различных концентрациях. Для нанокристаллов CdS автором наблюдалось проявление размерного эффекта в смещении спектров оптического поглощения и изменении формы спектральной полосы по сравнению с массивными кристаллами CdS. Были выполнены оценки средних размеров нанокристаллов, поглощающих свет. Полученные результаты в целом согласуются со значениями, полученными из анализа ПЭМ-изображений и спектров рентгеновской дифракции, а также с данными других авторов. По результатам исследований положений полос люминесценции сделано заключение о донорно-акцепторном механизме Вильямса–Пренера ее возникновения с участием достаточно мелкой электронной  $\sim 0.1$  эВ и более глубокой дырочной ловушки. Для спектральных свойств смесей



нанокристаллов CdS с молекулами метиленового голубого (МВ) в желатине установлены новые закономерности, в том числе гипсохромное смещение полос поглощения и люминесценции и увеличение полуширины полосы поглощения МВ, а также возрастание оптической плотности в области 620-640 нм. Сделано заключение о формировании гибридных ассоциатов, которое подтверждено данными ИК спектроскопии и люминесценции. Обнаружено значительное увеличение интенсивности люминесценции  $MB^+$  при ассоциации с CdS. Совместно с тушением люминесценции CdS это позволило предположить, что возбуждение молекул  $MB^+$  осуществляется за счет резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения от квантовых точек. Заключение подтверждено спектрами возбуждения люминесценции ассоциатов CdS- $MB^+$ .

Четвертая глава посвящена установлению основных конструкций формирующихся гибридных ассоциатов в результате исследований ИК спектров молекул МВ, находящихся в смесях с квантовыми точками CdS. Автором сделано заключение о возникновении двух типов конструкций гибридных ассоциатов CdS- $MB^+$ , имеющих различные механизмы взаимодействия. Было показано, что в гибридной ассоциации первого типа, наблюдающейся в условиях сопряжения молекул МВ с формирующимися квантовыми точками CdS, происходит возникновение межмолекулярных Н-связей с атомами азота гетероцикла  $N(Ar)...N-O-N$  и диметиламиногруппы  $N-O-N...=N^+-(CH_3)_2$  в смеси МВ с квантовыми точками. Обнаруженной в работе Т.С. Шатских наиболее существенной особенностью ИК спектров ассоциатов второго типа является снижение интенсивности поглощения в области колебаний двойных  $=N^+-(CH_3)_2$  связей, и значительное усиление полосы деформационных колебаний C-N-C гетероцикла  $MB^+$ . Установлено, что для конструкций этого типа характерен батохромный сдвиг электронных полос поглощения и люминесценции  $MB^+$ , а также спектральные проявления димеризации и Н-агрегации молекул красителя, находящихся в составе гибридных ассоциатов.

В пятой главе в результате анализа обнаруженных в диссертации спектральных закономерностей для гибридных ассоциатов CdS- $MB^+$  обоснована последовательность происходящих в них фотофизических процессов. Автором показано, что наиболее существенными особенностями люминесценции является тушащее действие  $MB^+$  на рекомбинационное свечение в квантовых толчках CdS и совпадение спектра возбуждения люминесценции красителя  $MB^+$  в ассоциате CdS- $MB^+$  со спектрами оптического поглощения как  $MB^+$ , так и CdS. Результаты по динамическому тушению люминесценции подтверждены анализом изменений пикосекундной кинетики люминесценции исходных компонентов при ассоциации и формировании конструкций CdS- $MB^+$ . Было обнаружено сокращение среднего времени жизни люминесценции квантовых точек CdS и его увеличение для  $MB^+$ . Важным результатом работы представляется сделанный в ней вывод о резонансном безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения от CdS к  $MB^+$ . Донорами электронного возбуждения в гибридных ассоциатах выступают центры



люминесценции CdS, возникающей по механизму Вильямса-Пренера. В этой же главе представлены экспериментальные данные, доказывающие эффект фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами CdS-MB<sup>+</sup>. Установлено, что эффект фотосенсибилизации возникает в результате поглощения УФ излучения ассоциатом CdS-MB<sup>+</sup> и последующего безызлучательного переноса энергии от квантовых точек в ассоциированные молекулы MB<sup>+</sup>. Показано, что интеркомбинационная конверсия части возбужденных в синглетном состоянии молекул MB<sup>+</sup> в триплетное состояние приводит к формированию доноров энергии электронного возбуждения в его безызлучательном переносе по обменно-резонансному механизму и продуцировании синглетного кислорода.

По диссертации следует сделать следующие замечания:

1). При том, что в главах 1 и 2 диссертации достаточно подробно обсуждаются вопросы, связанные с дисперсией по размерам коллоидных квантовых точек, возникает вопрос о том, в какой мере результирующие выводы диссертации в главе 5 об основных механизмах и последовательности фотофизических процессов в гибридных ассоциатах CdS-MB<sup>+</sup> (сделанные на основе спектроскопических экспериментов) зависят от степени монодисперсности квантовых точек. Имеются ли резервы повышения монодисперсности квантовых точек в используемых в работе схемах их синтеза и как это повлияло бы на ключевые результаты работы в фундаментальном и прикладном аспектах? Этому кругу вопросов в работе не уделено достаточного внимания.

2). Во введении к диссертации отмечено, что практическая ценность работы состоит в том, что проведенные в ней фундаментальные исследования открывают возможности разработки нового поколения низкотоксичных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода для фотодинамической терапии тяжелых заболеваний человека, а также для разработки новых сенсорных систем и измерительных инструментов на основе использования эффекта безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения (*ДНК, пептидные, белковые сенсоры, pH-сенсоры, сенсоры металлических ионов и т.п.*). Тем не менее, в диссертации (за исключением стр. 150 в главе 5) не уделено должного внимания обсуждению вопроса о том, в какой мере предложенная автором по результатам исследований эмпирическая схема фотофизических процессов для изучаемых гибридных ассоциатов CdS-MB<sup>+</sup> могла бы способствовать практическим разработкам в указанных выше направлениях. От более подробного и конкретного обсуждения возможностей практического применения полученных в работе результатов диссертация только бы выиграла.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Основным ее достоинством является ориентация на получение новых конкретных результатов по спектральным свойствам созданных и



исследуемых в работе композитных органо/неорганических наноструктур, представляющих несомненный интерес для ряда практических приложений в нанофотонике, медицине и биологии.

Диссертационная работа Т. С. Шатских составляет оригинальное законченное исследование и содержит новые интересные результаты в быстро развивающейся области – фотонике композитных органо/неорганических наноструктур и наноматериалов, актуальной для целого ряда приложений. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, написана ясным языком и аккуратно оформлена. Автореферат правильно отражает основные результаты и содержание диссертации. Достоверность результатов диссертации обеспечена тщательным проведением экспериментов с использованием апробированных методик, сравнением ряда результатов с имеющимися экспериментальными данными других авторов. Результаты диссертации опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ (*Оптика и спектроскопия*, *Оптический журнал*, *Теоретическая и экспериментальная химия*), и в журналах, индексируемых базами Web of Science и Scopus (в том числе *Journal of Nanoparticle Research* и *Journal of Biological and Chemical Luminescence*), а также доложены на российских и международных конференциях. Получен патент РФ на полезную модель. Результаты работы могут быть использованы в фундаментальных и прикладных исследованиях, проводимых в ФИАН, ИСАН, ИОФАН, ИХФ РАН, Центре фотохимии РАН, а также в МГУ, МФТИ, МИФИ, СПГУ, ВГУ и в других университетах и научных центрах.

Работа заслушана и обсуждена на заседании Ученого Совета Отдела люминесценции ФИАН им. С.И. Вавилова 4 февраля 2015 г.

Диссертационная работа “*Фотофизические процессы в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого*” Шатских Тамары Сергеевны является научно-квалификационной работой на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические решения, имеющие существенное значение для развития нанофотоники в нашей стране, что соответствует п. 9 Положения ВАК РФ о порядке присуждения ученых степеней. Диссертация удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор Т. С. Шатских заслуживает присуждения ей искомой ученой степени по специальности Оптика – 01.04.05.

Заведующий сектором  
Отделения Оптики ФИАН  
Заведующий кафедрой  
Квантовой радиофизики МФТИ  
доктор физ.-мат. наук

В.С. Лебедев