

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Гревцовой Ирины Геннадьевны** «Фотопроцессы в коллоидных квантовых точках Ag_2S и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - оптика

Диссертационная работа И.Г. Гревцовой посвящена исследованию функциональных материалов с уникальными энергетическими, оптическими и спектральными свойствами, достигаемыми как за счет суммирования свойств органических и неорганических компонентов, так и в результате их взаимодействия. Автор постарался установить закономерности фотофизических и фотохимических процессов, обеспечивающих управление люминесценцией в коллоидных КТ (квантовых точек) Ag_2S и их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей различных классов. Несомненно, что все исследования, связанные с изучением фотофизических и фотохимических процессов, определяющих люминесцентные характеристики коллоидных квантовых точек и наноструктур, построенных на их основе представляют большой интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Поэтому следует считать тему диссертационной работы актуальной.

И.Г. Гревцева разумно распределила материал 141-страничной Диссертации в четырех главах, посвященных как обзору литературы, методикам, описанию и обсуждению результатов, также представлено введение, заключение и список литературы (220 наименований!)

Во **Введении** сформулированы цели и задачи диссертационной работы, а также и основные защищаемые положения.

Первая глава (сорок одна страница) традиционно посвящена обзору литературы. Следует отметить, выделенные диссертантом «белые пятна» в исследованиях в данной области. В частности, отсутствие детального понимания физики фотопроцессов в коллоидных КТ и гибридных структурах на их основе, инициируемых возбуждающим излучением, приводящим к трансформации люминесцентных свойств КТ.

Вторая глава, в основном, содержит детальные описания методики

синтеза коллоидных КТ Ag_2S . Глава также содержит описания ряда методик, которые использовались при выполнении диссертационной работы. Достаточно полно представлено описание методов УФ и видимой абсорбционной спектроскопии, люминесцентной спектроскопии, время-разрешенной люминесценции.

В третьей главе диссертантом представлены результаты исследования фотофизических процессов, определяющих люминесценцию КТ Ag_2S при ассоциации с молекулами органических красителей DEC, TH^+ , MB^+ и Ery.

Диссертантом определены средние размеры для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$, вычисленные из спектров оптического поглощения по формуле Yosuke Кауапита, представленной в теоретической работе (Phys.Rev.B.,1988) *Представляется более убедительным сопоставление подходом Кауапита с прямыми измерениями размеров КТ с помощью электронного микроскопа. Также требует дополнительного объяснения дисперсия размеров исследуемых КТ.* Спектры фотолюминесценции оказались более важными для исследования взаимодействия КТ Ag_2S и молекул красителей. Обнаружена фотосенсибилизация ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (1205 нм и 920 нм) при возбуждении в полосах поглощения сопряженных с КТ молекул TH^+ и J-агрегатов DEC (600-700 нм). *Желательны пояснения по методике измерений ИК-люминесценции.*

Детальное исследование спектрально-кинетических свойств коллоидных КТ Ag_2S и их ассоциатов с молекулами красителей дало возможность диссертанту утверждать, что смена поверхностного окружения (желатина, TGA) способствует изменению положения максимума полосы люминесценции КТ Ag_2S от 1205 нм до 920 нм для КТ размерами 1.5 нм и 3.0 нм соответственно. *(Спектральные изменения достаточно существенны и их причины требуют пояснений).*

Необходимо отметить использование для аппроксимации кинетики модифицированной функцией R. Kohlrausch. Входящий в формулу параметр β , значение которого указывает на механизм переноса энергии электронного возбуждения. Значение показателя β для молекул TH^+ в желатине составило

0.49, а для ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{TH}^+$ - 0.53. Таким образом экспериментально показан индуктивно-резонансный диполь-дипольный механизм безызлучательной передачи энергии (FRET) в рассматриваемых гибридных ассоциатах (по теории величина β должна быть 0.5)

В диссертации убедительно доказано, что фотосенсибилизация синглетного кислорода происходит при пространственном разделении компонентов ассоциатов, предотвращающем перенос заряда между ними.

Наиболее интересна **Четвертая глава** посвящённая исследованию обратимой фотодеградации коллоидных квантовых точек КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и их ассоциатов с красителями с помощью люминесценции в ИК-диапазоне.

Можно отметить ряд важных на мой взгляд результатов. Например, обнаружение темнового температурного восстановления ИК люминесценции КТ Ag_2S на 65-75%, происходящее с характерными энергиями активации 0.9 эВ.

Также важен вывод о том, что в основе обратимых фотоизменений люминесценции свободных и находящихся во взаимодействии с молекулами красителей КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ лежит фотохимический процесс формирования центров безызлучательной рекомбинации за счет начальной стадии фотолиза поверхностных состояний КТ, предположительно связанных с преобразованием малоатомных кластеров серебра, которые термически нестабильны.

Диссертант приводит данные о сокращении среднего времени жизни ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ в результате дополнительного облучения 100 мВт лазером (445 нм) и связывает это с образованием новых каналов тушения люминесценции КТ в результате (*по-видимому?*) фотохимических реакций.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач, сопоставлением полученных результатов с данными других авторов. Основные результаты диссертации изложены в работах, опубликованных в журналах, входящих в

перечень ВАК и индексируемых в базах Web of Science и Scopus. Материалы диссертационной работы апробированы на международных и всероссийских научных конференциях.

Новизна научных положений и результатов

Новизна научных результатов, сформулированных диссертантом в виде семи пунктов не равноценна. *Трудно выделить главный элемент новизны и не ясно насколько применимы полученные результаты к широкому классу коллоидных КТ. Желательно подчеркнуть низкотоксичность, фотостабильность и высокие квантовые выходы, рассматриваемых в диссертации материалов, важных для биомедицинских приложений.*

В целом диссертационная работа выполнена на хорошем научном уровне, что подтверждается публикациями в авторитетных журналах и докладами на известных конференциях. Сделан ряд замечаний, которые внесены в текст Отзыва курсивом. Помимо этого:

1. В отзыве отмечаются также некоторые несуразицы, например «деградация» люминесценции. Можно говорить о деградации люминофора или об изменении интенсивности люминесценции. Также вызывает удивление название 4-й главы «*Фотодegradация люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек Ag_2S* ». Имеются некоторые опечатки: например, «молекулами орагнических красителей»(!) (стр.68) и др.

2. Вряд ли целесообразно включение в диссертацию описания ряда приборов, которые легко находятся в Интернете.

3. Вынесение на защиту положения №3 требует пояснений. Неясно, что имеет диссертант говоря, об обменно-резонансном переносе возбуждений от триплетного состояния красителя к «триплетной» (!) молекуле кислорода.

Общая характеристика диссертационной работы

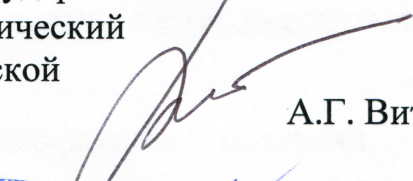
Отмеченные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Диссертация Гревцевой Ирины Геннадьевны «*Фотопроцессы в коллоидных квантовых точках Ag_2S и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей*» является законченной научно-квалификационной работой. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Общее впечатление о диссертационной работе И.Г. Гревцевой

положительное, диссертант продемонстрировал глубокое понимание изучаемых процессов и изрядное экспериментальное мастерство.

Публикации автора, в том числе статьи в журналах, включенных в Перечень изданий ВАК, достаточно полно отражают содержание диссертации. Автореферат соответствует тексту диссертационной работы.

Итак, диссертационная работа «Фотопроцессы в коллоидных квантовых точках Ag_2S и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей» соответствует всем требованиям ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (п. 9 «Положения о порядке присвоения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. ред. от 28.08.2017 г.) и паспорту специальности 01.04.05 – «Оптика», а ее автор – Гревцева Ирина Геннадьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – «Оптика»

Официальный оппонент, д. ф.-м. н., профессор,
заведующий отделом люминесценции
им. С.И. Вавилова федерального государственного
бюджетного учреждения науки Физический
институт им. П.Н. Лебедева Российской
академии наук (ФИАН)


А.Г. Витухновский

Подпись и сведения Витухновского А.Г. заверяю
Ученый секретарь ФИАН,
к.ф.-м.н.


А.В. Колобов

Адрес организации: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 53
тел. (499)132-6364
Электронный адрес: vitukhnovsky@mail.ru

