

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор
федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Московский педагогический
государственный университет»
(МПГУ),
академик РАО, доктор
географических наук,
профессор Дронов Виктор
Павлович



2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

- федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет» - на диссертационную работу Гревцевой 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

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Гревцевой Ирины Геннадьевны посвящена исследованию закономерностей фотофизических и фотохимических процессов в коллоидных наночастицах (квантовых точках, КТ) Ag_2S и их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей. Основная цель исследования состояла в разработке экспериментальных приемов управления люминесцентными свойствами коллоидных квантовых точек Ag_2S как на стадии синтеза образцов, их сопряжения с красителями, так и за счет фотореакций, наблюдаемых при их фотовозбуждении. В настоящее время во многих зарубежных и российских научных центрах и университетах выполняются фундаментальные и прикладные исследования, посвященные разработке приемов синтеза полупроводниковых коллоидных квантовых точек и композитных наноструктур на их основе, а также анализу оптических и спектроскопических эффектов в разрабатываемых наноструктурах. Однако

всего несколько лет назад начал возрастать интерес к анализу свойств структурно-примесных дефектов в коллоидных квантовых точках и их роли в фотопроцессах. Оказалось, что идеализация КТ, как совершенных и бездефектных «атомоподобных» наночастиц неплодотворна. Ряд важных эффектов, в частности, мерцание люминесценции одиночных КТ остаются предметом оживленных дискуссий и экспериментального изучения. Данная работа сконцентрирована преимущественно на исследовании фотопроцессов в квантовых точках сульфида серебра с участием уровней структурно-примесных дефектов. В числе подобного рода закономерностей следует отметить перенос электронных возбуждений с участием центров рекомбинационной люминесценции. Подобного рода эффекты остаются практически нерассмотренными. В свою очередь, наличие ИК люминесценции квантовых точек сульфида серебра делает их интересными для применения в люминесцентной диагностике в медицине и биологии в пределах терапевтического окна прозрачности. Таким образом, тема диссертации И.Г. Гревцевой несомненно актуальна как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа И.Г. Гревцевой содержит введение, четыре главы основного текста, заключение и список литературы.

Во введении сформулированы цели и задачи диссертации, а также научная новизна и практическая ценность работы. Перечислены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об основных публикациях.

В первой главе представлен обзор литературы, посвященной установлению закономерностей фотопроцессов, обеспечивающих управление люминесценцией в коллоидных КТ и их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей. Сделан вывод о недостаточном объеме данных касающихся фундаментальных закономерностей фотопроцессов в КТ и, особенно, в сульфиде серебра и их ассоциатах с молекулами красителей.

Вторая глава носит методический характер. В ней представлено описание аппаратуры, методик исследования, а также методик водного синтеза квантовых точек Ag_2S , диспергированных в желатине. Методики создания пассивированных тиогликолевой кислотой квантовых точек Ag_2S и методики получения их гибридных ассоциатов с красителями различных классов разработаны автором диссертации лично и обладают несомненной новизной.

В третьей главе приведены результаты исследования фотофизических процессов, определяющих управление люминесценцией квантовых точек Ag_2S за счет смены поверхностного окружения, включая гибридную

ассоциацию с молекулами красителей. Представлены новые закономерности абсорбционных и люминесцентных свойств КТ сульфида серебра. Получены экспериментальные факты, свидетельствующие о поверхностной природе дефектов, выступающих в роли центров излучательной рекомбинации для исследуемых квантовых точек. Оригинальным следует признать экспериментальный факт, показывающий, что изменение условий водного синтеза квантовых точек Ag_2S в тиогликолевой кислоте, приводит к изменению механизма люминесценции КТ от излучательной рекомбинации к экситонной люминесценции.

Автором представлены спектроскопические доказательства гибридной ассоциации полупроводниковых квантовых точек Ag_2S и четырех органических молекул красителей с близкими спектральными, но отличающимися энергетическими свойствами. Интересным проявлением гибридной ассоциации следует признать изомерную трансформацию J-агрегатов красителя DEC. Также новизной обладают эффекты усиления и тушения люминесценции квантовых точек Ag_2S , возбуждаемой в полосах поглощения молекул красителей, входящих в состав гибридных ассоциатов. Исследование спектров возбуждения ИК люминесценции КТ и кинетики люминесценции молекул красителей позволило доказать, что усиление ИК люминесценции квантовых точек Ag_2S осуществляется за счет резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения от молекул тионина к центрам рекомбинационной люминесценции квантовых точек Ag_2S . Для смесей квантовых точек Ag_2S с молекулами красителей метиленового голубого и эритрозина наблюдали тушение интенсивности люминесценции обоих компонентов ассоциатов. При этом установлены признаки фотопереноса носителей заряда. Автору диссертации удалось сопоставить наблюдаемые спектральные особенности и данные об энергетических свойствах молекул красителей и квантовых точек Ag_2S . При формировании ассоциатов квантовых точек Ag_2S с молекулами красителей, энергетические уровни НОМО-LUMO которых расположены в пределах эффективной запрещенной зоны КТ Ag_2S (тионин и DEC) возможен резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от красителей к центрам рекомбинационной люминесценции квантовых точек Ag_2S . В случае ассоциатов Ag_2S с молекулами метиленового голубого и эритрозина взаимное расположение их энергетических уровней допускает фотоперенос заряда.

В этой же главе представлены экспериментальные доказательства фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами КТ Ag_2S/TGA и молекулами MB^+ . Установлена особенность, которая должна далее использоваться при создании фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. Показано, что фотосенсибилизация

синглетного кислорода оптимальна в условиях пространственного разделения компонентов ассоциата, предотвращающего фотоперенос носителей заряда между компонентами ассоциата.

В четвертой главе представлены новые результаты, посвященные исследованию процессов фотодеградации ИК люминесценции квантовых точек Ag_2S , стабилизированных желатиной и пассивированных тиогликолевой кислотой. Установлено отсутствие заметного эффекта фототравления квантовых точек Ag_2S в условиях, характерных для процесса фотодеградации ИК люминесценции в условиях. Получены доказательства протекания фотохимической реакции, вызывающей формирование новых каналов тушения люминесценции квантовых точек Ag_2S , формирующихся на начальной стадии фотолиза интерфейсов КТ. Отмечена важная для практики особенность, связанная с обратимостью процесса фотодеградации, в том числе при комнатной температуре.

В заключении приведены основные выводы работы.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность и достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием современных методов исследования и экспериментального оборудования, корректной постановкой цели и задач диссертационной работы, а также конкретных экспериментов. Основные результаты диссертации изложены в печатных работах, опубликованных в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базе Web of Science и Scopus. Апробация диссертационной работы выполнена на международных и всероссийских научных конференциях. Основные результаты достаточно полно изложены в опубликованных работах.

Новизна научных положений и результатов

Научная значимость результатов диссертационной работы И.Г. Гревцевой заключается в существенном развитии представлений о фундаментальных закономерностях фотопроцессов в гибридных наноструктурах, одним из компонентов которых являются полупроводниковые коллоидные КТ сульфида серебра, обладающие рекомбинационной люминесценцией.

К наиболее значимым новым результатам можно отнести:

1. Эффекты усиления и тушения ИК люминесценции квантовых точек Ag_2S при формировании органо-неорганических ассоциатов с молекулами красителей разных классов.

2. Доказательства Ферстеровского резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекул

красителя тионина непосредственно к центрам рекомбинационной люминесценции квантовых точек Ag_2S .

3. Экспериментальный факт обратимой фотодеградация ИК люминесценции квантовых точек Ag_2S , обусловленный формированием и преобразованием центров рекомбинации за счет начальной стадии фотолиза поверхности нанокристаллов.

Замечания к диссертационной работе

1. Автору следовало бы рассмотреть вклад дисперсии (разброса значений) размеров квантовых точек сульфида серебра в результирующий спектральный контур их люминесценции, особенно для образцов с экситонным свечением.

2. В диссертации отсутствует подробное теоретическое описание Ферстеровского механизма переноса энергии и особенностей его влияния на кинетику люминесценции. При этом формулируется доказательство его наличия в ряде исследованных систем. Особенно важным представляется обсуждение вклада во FRET процессов, приводящих к мерцанию люминесценции одиночных КТ.

3. Из работы не вполне ясен вклад в обнаруженный эффект фотодеградации ИК люминесценции КТ деструкции (а также обратимых конформационных изменений) окружающих молекул пассиваторов, равно как и их присутствие в составе центров рекомбинационной люминесценции.

4. В тексте диссертации имеется ряд грамматических/стилистических ошибок и опечаток.

Приведенные замечания не являются принципиальными. Диссертационная работа Гревцевой Ирины Геннадьевны несомненно отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Диссертационное исследование Гревцевой И.Г. представляет собой самостоятельно проведенную автором научно-квалификационную работу на актуальную тему, результаты которой имеют теоретическое и практическое значение. Автореферат диссертации отражает основное содержание исследования, его результаты и выводы. Название диссертации «Фотопроцессы в коллоидных квантовых точках Ag_2S и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей» соответствует содержанию работы и отражает основную проблему исследования.

Основные материалы диссертационного исследования в полной мере представлены в публикациях автора – всего 32 научные работы, в том числе в 10 научных статьях в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, из которых 9 индексируются базами данных WoS и Scopus. В опубликованных работах в полной мере отражено основное содержание, результаты и выводы диссертационного исследования.

Тема, содержание и результаты диссертации Гревцевой И.Г. отвечают Паспорту специальности 01.04.05 - Оптика.

Диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9, 10, 11, 13, 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор – Гревцева Ирина Геннадьевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - Оптика.

Отзыв подготовлен Наумовым Андреем Витальевичем, доктором физико-математических наук (по специальности 01.04.05 - Оптика), профессором РАН, заведующим кафедрой теоретической физики им. Э.В. Шпольского, Института физики технологии и информационных систем, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет».

Диссертация и отзыв обсуждены на заседании кафедры теоретической физики им. Э.В. Шпольского, Института физики технологии и информационных систем, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет» «26» ноября 2018г., протокол № 3.

Заведующий кафедрой теоретической физики им. Э.В. Шпольского, Института физики технологии и информационных систем, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет».

доктор физико-математических наук, профессор РАН, доцент

Контактные данные:

Заведующий кафедрой теоретической физики им. Э.В. Шпольского, д.ф.-м.н., профессор РАН Наумов Андрей Витальевич.

Институт физики технологии и информационных систем, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет»

119435, город Москва, улица Малая Пироговская, дом 29/7, строение 1, кабинет 61

Тел.: 8 (499) 246-05-43

Сайт: <http://mpgu.su>

e-mail: tf@mpgu.edu

С основными трудами сотрудников кафедры теоретической физики им. Э.В.Шпольского, Института физики технологии и информационных систем, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет» можно ознакомиться на сайте:

<http://mpgu.su/ob-mpgu/struktura/faculties/institut-fiziki/struktura-instituta/kafedryi/kafedra-4/spisok-publikatsiy/>