

ОТЗЫВ

На автореферат диссертации Гревцевой Ирины Геннадьевны на тему «Фотопроцессы в коллоидных квантовых точках Ag_2S и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

Диссертационная работа Гревцевой И.Г. посвящена экспериментальному исследованию процессов передачи электронного возбуждения в комплексах квантовых точек Ag_2S и ряда органических красителей и их агрегатов. Показано, что природа излучательного перехода в квантовых точках данного типа и положение полосы их люминесценции определяются условиями синтеза. Продемонстрировано, что в процессе однокомпонентного синтеза квантовых точек сульфида серебра в присутствии молекул тиогликолевой кислоты происходит формирование коллоидных нанокристаллов с ярко выраженным квантово-размерным эффектом в области их электронного поглощения и экситонной люминесценцией. В то же время, использование в качестве матрицы 2% водного раствора желатины позволило синтезировать квантовые точки, характеризующиеся полосой люминесценции с максимумом в ближней ИК области и рекордно большим стоксовым сдвигом (1,77 эВ).

Автором на примере комплексов квантовых точек Ag_2S , синтезированных в присутствии желатины, и *J*-агрегатов пиридиниевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензо-тиакарбо-цианинбетаина, а также молекул тионина, продемонстрирована возможность сенсбилизации люминесценции квантовых точек за счет резонансного безызлучательного переноса энергии.

Показано, что переход к молекулам метиленового синего или эритрозина, расположение уровней НОМО и LUMO которых допускает фотоиндуцированный перенос заряда между молекулами и квантовыми точками, приводит к заметному тушению люминесценции всех компонентов комплексов КТ/молекула. Установлено, что используемым в работе Ag_2S квантовым точкам присуща обратимая фотодеградация их люминесцентных свойств за счет фотоиндуцированного изменения количества и состояния ловушечных состояний на их поверхности, которые служат центрами безызлучательной рекомбинации электронного возбуждения в КТ.

На примере комплексов квантовых точек с молекулами метиленового синего продемонстрировано, что введение желатины, которая способна эффективно увеличить средние расстояния в комплексах между квантовыми точками и молекулами метиленового синего, приводит к уменьшению вероятности фотоиндуцированного переноса заряда между компонентами комплекса, и позволяет экспериментально зарегистрировать генерацию синглетного кислорода данными комплексами. Данное свойство комплексов может быть эффективно использовано в различных экологических и биомедицинских приложениях.

Таким образом, в работе автором убедительно продемонстрирована возможность управления оптическими свойствами как свободных Ag_2S в процессе их синтеза, так и в составе комплексов с различными красителями и их агрегатами. Полученные в работе экспериментальные данные о фотоиндуцированных процессах в комплексах квантовых точек сульфида серебра и органических красителей являются, безусловно, актуальными, поскольку наглядно демонстрируют эффективность использования данного типа квантовых точек в качестве неорганических люминофоров для ближней ИК области спектра электромагнитного излучения и в качестве эффективных доноров заряда и акцепторов энергии.

Из текста автореферата остаются непонятными несколько моментов:

1. Неясно, применялись ли в работе оригинальные методики синтеза квантовых точек или были использованы методики, изложенные в литературе.

2. Не приведены данные по квантовым выходам люминесценции используемых в работе образцов квантовых точек и по кинетике их люминесценции. Также отсутствует информация о том, насколько типичны люминесцентные свойства полученных автором образцов квантовых точек Ag_2S по сравнению с образцами коллоидных квантовых точек данного химического состава, синтезируемых другими научными группами.
3. Вызывает некоторое недоумение отсутствие на рисунке 2.а спектра возбуждения люминесценции образца квантовых точек КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$, характеризующегося экситонной люминесценцией, в то время как для двух других образцов квантовых точек, характеризующихся дефектной люминесценцией, аналогичные спектры приведены. Также следует отметить, что отображение спектров поглощения и возбуждения люминесценции в энергетической шкале (в эВ) на рисунке 2.а, а спектров люминесценции в шкале длин волн (в нм) на рисунке 2.б затрудняет сопоставление спектров между собой и оценку величины стоксова сдвига между фундаментальным поглощением квантовых точек и полосой их люминесценции.
4. Эффективность переноса энергии от молекул тионина к квантовым точкам оценивается автором по степени сокращения времени затухания люминесценции донора. Представляется полезным иметь информацию об оценках, выполненных согласно формализму Ферстера для данной пары донора и акцептора энергии. Отсутствие в автореферате данной информации не позволяет сравнить данные об эффективности тушения люминесценции молекул тионина в комплексах квантовых точек с теоретическими оценками.
5. В работе продемонстрирована способность комплексов квантовых точек КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-\text{MB}^+$, сформированных в присутствии желатины, генерировать синглетный кислород. В то же время нет информации о том, способен ли образец квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ в свободном состоянии генерировать синглетный кислород. Также, в силу взаимного расположения спектра поглощения образца $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ квантовых точек (положение края экситонного поглощения: 1,8 эВ или 689 нм) и спектра люминесценции метиленового синего (максимум полосы люминесценции 680 нм) в комплексах $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-\text{MB}^+$ должен реализовываться безызлучательный резонансный перенос энергии. К сожалению, в тексте автореферата отсутствует информация о том, проводились ли автором оценки эффективности данного процесса.

Приведенные выше замечания не снижают общего хорошего впечатления от полученных автором результатов и сделанных на их основании выводов. На основании текста автореферата считаю, что диссертация Гревцевой Ирины Геннадьевны «Фотопроцессы в коллоидных квантовых точках Ag_2S и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей», является завершённой научной работой, полностью соответствует требованиям ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 ред. от 28.08.2017), а ее автор, И.Г. Гревцева, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – «Оптика».

Орлова Анна Олеговна

д. ф-м. н., доцент

Профессор факультета фотоники и
оптоинформатики университета ИТМО,
руководитель международной лаборатории

"Гибридные наноструктуры для биомедицины"

199034, г. Санкт-Петербург,

Биржевая линия, д.14, лит. А

тел. +7(921) 397-6456,

a.o.orlova@gmail.com



Подпись Орловой А.О.

Подлинно

Специалист ОК

Университета ИТМО

И.Г. Гревцева

13.11.2018

/ А.О. Орлова /