

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Звягина Андрея Ильича** «Нелинейно-оптические свойства ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов и молекул красителей», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - оптика

### **Актуальность темы диссертационного исследования.**

Диссертационная работа А.И. Звягина посвящена исследованию нелинейно-оптических свойств полупроводниковых квантовых точек (КТ) сульфидов серебра, кадмия и цинка, имеющих сложную структуру энергетических состояний, а также гибридных ассоциатов КТ и молекул органических красителей разных классов, в т.ч. соединений с высоким выходом интеркомбинационной конверсии в триплетные состояния. *Актуальность* данного исследования, в первую очередь, определяется запросами современной фотоники, приложения которой все чаще требуют создания новых функциональных гибридных материалов, структурированных на уровне отдельных молекул, молекулярных комплексов, наночастиц. Заданная во время синтеза композиция отдельных элементов позволяет управлять фотофизическими характеристиками новых материалов, что невозможно без фундаментального понимания процессов взаимодействия электромагнитного излучения с веществом на микро- и наноуровне. В этом направлении, без сомнения, важное место занимает нелинейная спектроскопия.

Исследования процессов нелинейной рефракции и поглощения КТ не носят пока систематический характер, что существенным образом сказывается на понимании механизмов их возникновения в поле лазерных импульсов различной длительности. Практически отсутствуют работы, посвященные исследованию нелинейно-оптических свойств гибридных комплексов КТ и молекул красителей. В данной диссертации продемонстрирована возможность управления нелинейно-оптическим откликом гибридных наноструктур за счет обмена электронными возбуждениями между их органическими и неорганическими компонентами. Конечно, установление закономерностей проявления гибридных свойств в нелинейно-оптическом отклике наноструктур является *актуальной задачей*.

## Общая характеристика диссертации

Материал диссертационной работы А.И. Звягина изложен в пяти главах, посвященных как обзору литературы, методикам исследований, описанию и обсуждению результатов, а также представлено введение, заключение и список используемой литературы, включающий 186 наименований.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, а также основные защищаемые положения.

В первой главе выполнен обзор литературы, посвященный рассмотрению основных механизмов реализации оптических нелинейностей “накопительного” характера. Рассмотрены особенности нелинейного поглощения света в молекулах красителей, а также механизмы возникновения оптических нелинейностей в коллоидных квантовых точках различных соединений. Определены пробелы в литературных данных, касающиеся понимания механизмов формирования нелинейного отклика в поле лазерных импульсов для гибридных ассоциатов в органо-неорганических структурах, в частности, в ассоциатах квантовых точек с молекулами красителя. Обзор представляется целостным и при соответствующей доработке может быть опубликован.

Вторая глава содержит детальное описание методики Z-сканирования, используемой в работе и позволяющей наблюдать проявление нелинейно-оптических свойств в исследуемых образцах. Приведены также методики синтеза коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  в различном окружении, а также описаны способы получения гибридных наноструктур, составленных из квантовых точек и молекул красителей.

В третьей главе диссертантом представлены результаты исследования нелинейно-оптического отклика одного из компонентов гибридных ассоциатов – молекул органических красителей. Методом Z-сканирования для молекул органических красителей тионина, азура А, метиленового голубого и эритрозина детально описаны оптические нелинейности, наблюдаемые в поле 10 нс импульсов второй гармоники  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  лазера. Определены основные механизмы их реализации на основании известных литературных данных о спектрах наведенного поглощения этих

органических молекул. Оригинальность этой части работы состоит в подборе красителей с разной степенью отстройки резонанса в поглощении растворов красителей от длины волны зондирующего излучения (532 нм). Таким образом, для метиленового голубого удалось наблюдать эффективное обратное насыщенное поглощение за счет преобладания триплет-триплетного поглощения над синглет-синглетным.

Четвертая глава посвящена рассмотрению нелинейно-оптических свойств квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ . Детально рассмотрены проявления нелинейного абсорбционного и рефракционного отклика в квантовых точках  $\text{Ag}_2\text{S}$  в различном окружении. В работе показано, что изменение структуры локализованных состояний в квантовых точках  $\text{Ag}_2\text{S}$ , проявляющихся в трансформации люминесцентных параметров сказывается на знаке и величине нелинейной рефракции. При этом автором выполнены оценки, свидетельствующие о незначительном вкладе тепловой динамической линзы в рефракционные свойства квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  в условиях действия 10 нс зондирующих импульсов, достигающих образца с частотой 1 Гц.

В пятой главе представлены результаты исследования нелинейно-оптического отклика в гибридных ассоциатах квантовых точек и молекул красителей тиазинового и ксантенового ряда в поле наносекундных лазерных импульсов. Приведенные экспериментальные результаты демонстрируют возникновение новых, нехарактерных для отдельных компонентов нелинейно-оптических свойств квантовых точек сульфидов серебра, кадмия и цинка. Обнаруженные новые нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов в работе отнесены к проявлению обмена электронными возбуждениями между компонентами в рассмотренных наносистемах.

**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 шести 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, отраженная в шести пунктах, восполняет некоторые пробелы в понимании механизмов реализации «накопительных» оптических нелинейностей в гибридных системах на основе КТ и молекул красителей, а также в компонентах по отдельности. Впервые обнаружен эффект обратного насыщенного поглощения в молекулах метиленового голубого вдали от резонанса, связанного с разрешенным синглет-синглетным переходом в поглощении (660 нм); закономерности нелинейно-оптических свойств гибридных ассоциатов, демонстрирующие эффекты взаимодействия компонентов гибридных ассоциатов и обмена электронными возбуждениями.

### **Замечания к диссертационной работе**

1. Обсуждение ловушечных состояний на поверхности КТ и интерфейсные состояния нельзя считать полным без рассмотрения эффекта мерцания фотолюминесценции одиночных КТ. Автор уделяет значительное внимание вкладу поверхностных состояний в фотофизику КТ и ассоциатов с ними, однако полностью игнорирует вопрос о мерцании. Я полагаю, что этот вопрос нужно было рассмотреть, в т.ч. с анализом литературных данных (работы И.С. Осадько, П.Французова, работы нашей группы).

2. При аналитическом описании экспериментальных кривых Z-скана для аппроксимации используется модель (ур. 2.29), однако из графиков (Рис. 3.2) видно, что на крыльях формула не работает – имеется значительное отличие теоретической кривой от экспериментальной. Чем вызвано это отличие?

3. В исследовании практически не обсуждаются необратимые фотопроцессы (фотовыжигание, обесцвечивание и т.п.). Насколько важно учитывать такого рода явления?

4. Чем вызвана асимметрия кривых Z-скана на Рис 4.1 (f,h)?


5. Имеется незначительное количество опечаток (напр, «из Сигнапура» стр. 32), что, впрочем, не мешает восприятию текста.

## Общая характеристика диссертационной работы

Отмеченные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Диссертация Звягина Андрея Ильича «Нелинейно-оптические свойства ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов и молекул красителей» является законченной научно-квалификационной работой. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Общее впечатление о диссертационной работе А.И. Звягина 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.

Диссертационная работа «Нелинейно-оптические свойства ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов и молекул красителей» соответствует всем требованиям ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (п. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о порядке присвоения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г.) и паспорту специальности 01.04.05 – «Оптика», а ее автор – Звягин Андрей Ильич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – «Оптика»

Официальный оппонент, д. ф.-м. н., доцент, профессор РАН  
заведующий отделом конденсированных сред  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки «Институт спектроскопии  
Российской академии наук» (ИСАН)  А.В. Наумов

Подпись и сведения Наумова А.В. заверяю  
Ученый секретарь ИСАН,  
к.ф.-м.н.  Р.Р. Кильдиярова

17 ноября 2020г.

Адрес организации: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, 5

Телефон: 8 (910) 470-67-03

Электронный адрес: [naumov@isan.troitsk.ru](mailto:naumov@isan.troitsk.ru)