

## УТВЕРЖДАЮ

Помощник директора по научной работе  
федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
«Физический институт им. П.Н. Лебедева  
Российской академии наук»,  
доктор физ.-мат. наук  
Савинов Сергей Юрьевич



«24»

ноября

2020 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

- федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук» - 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 диссертации.** Диссертация А.И. Звягина посвящена установлению закономерностей формирования нелинейно-оптического отклика в гибридных системах на основе полупроводниковых нанокристаллов и молекул красителя в поле наносекундных лазерных импульсов. Актуальность темы диссертационной работы обусловлена следующими факторами. Интерес к исследованиям оптических свойств полупроводниковых нанокристаллов, наночастиц металлов, органических красителей, а также гибридных систем подтверждается неуклонным ростом числа публикаций по данному направлению. До сих пор отсутствует однозначное понимание закономерностей возникновения нелинейного поглощения и рефракции лазерных импульсов, взаимодействующих с полупроводниковыми нанокристаллами и их ассоциатами с молекулами красителей. Исследование нелинейно-оптических свойств ассоциатов коллоидных нанокристаллов сульфидов металлов и молекул красителей имеет большую

перспективу практического применения в системах управления интенсивностью лазерного излучения, для создания активных сред адаптивной оптики, устройств пассивной синхронизации мод и т.п. В научной литературе проявления гибридных свойств в органо-неорганических наносистемах, в основном, рассмотрены в спектрах и кинетике затухания люминесценции, демонстрирующих процессы обмена энергией электронного возбуждения. Закономерности формирования нелинейно-оптического отклика в гибридных ассоциатах коллоидных полупроводниковых нанокристаллов с молекулами органических красителей остаются невыясненными. Тематика исследования, формулировка его целей, используемых методов и подходов решения задач, область применения результатов подтверждает, что в диссертационной работе представлена новая информация, восполняющая пробелы, имеющиеся в научной литературе, освещающей обсуждаемую область, и работа является актуальным научным исследованием.

#### **Общая характеристика диссертационной работы.**

Во Введении формулируется цель диссертации, аргументируется её актуальность, научная новизна и практическая значимость. Представлены выносимые на защиту научные положения, а также сведения о публикациях автора по теме диссертации, апробации работы и личном вкладе автора.

В Первой главе представлены основные механизмы реализации оптической нелинейности, и, в первую очередь, накопительной, которую удобно наблюдать в поле наносекундных импульсов; кратко рассмотрены нелинейно-оптические свойства молекул органических красителей, прежде всего основанные на рассмотрении спектров наведенного поглощения; рассмотрены современные представления о реализации нелинейно-оптических свойств полупроводниковых нанокристаллов. Обсуждаются немногочисленные работы, в которых показан гибридный нелинейно-оптический отклик в наносистемах на основе наночастиц металлов, полупроводников, органических и неорганических компонент. Сделаны выводы об отсутствии в научной литературе достаточного объема

экспериментальных данных, позволяющих установить механизмы формирования нелинейно-оптических свойств в гибридных наноструктурах.

Во Второй главе дано подробное описание используемой в работе экспериментальной техники исследования - метода Z-сканирования, приведены основные соотношения и обоснование взаимосвязи характеристик, получаемых в результате Z-сканирования, с параметрами оптических нелинейностей (нелинейного поглощения и рефракции). Кроме того, представлено описание методик водного синтеза коллоидных нанокристаллов «сферической» геометрии на основе сульфида серебра, цинка и кадмия в различном окружении, а также получения гибридных ассоциатов коллоидных нанокристаллов и молекул органических красителей. Приведены данные просвечивающей электронной микроскопии, позволившие аттестовать образцы.

В Третьей главе рассмотрены нелинейно-оптические свойства органических красителей ксантенового и тиазинового классов. Приведены данные, показывающие, что основными механизмами реализации нелинейно-оптического отклика для данных красителей являются насыщение поглощения, обратное насыщение поглощения и двухфотонное поглощение. Рассмотрены корреляции имеющихся в литературе спектров наведенного поглощения с результатами Z-сканирования для данных красителей. Приведены новые экспериментальные данные, демонстрирующие негативное влияние димеризации тиазиновых красителей на их нелинейно-оптический отклик.

В Четвертой главе рассмотрены особенности нелинейного поглощения и нелинейной рефракции коллоидных нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обладающих различным набором локализованных состояний, в поле наносекундных лазерных импульсов. Анализ экспериментальных данных позволил установить влияние отстройки резонансов в люминесценции и поглощении нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  от длины волны зондирующих импульсов на проявления обратного насыщения поглощения. Помимо этого, рассмотрены особенности проявления нелинейной рефракции в нанокристаллах  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; в зависимости от характера люминесценции (экситонная, рекомбинационная) наблюдалась положительная и отрицательная

динамическая линза. Определено существенное влияние состояний интерфейсов, замены пассиватора и локального окружения на нелинейный отклик нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Такой прием позволил усиливать или ослаблять нелинейную рефракцию. Приведенные оценки величины тепловой рефракции, оказавшейся на 2 порядка меньшей, чем наблюдаемая в эксперименте, позволяют говорить о том, что эффект заполнения состояний является преимущественным механизмом реализации нелинейной рефракции в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  для наносекундных зондирующих импульсов.

В Пятой главе рассмотрено проявление гибридной ассоциации в нелинейно-оптическом отклике ассоциатов наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  и молекул органических красителей. Наблюдаемое изменение нелинейно-оптического отклика рассмотрено с учетом спектральных особенностей поглощения и люминесценции данных гибридных наносистем. Основным механизмом гибридизации нелинейно-оптических свойств диссертант считает обмен энергией электронного возбуждения, что коррелирует с литературными данными и спектрально-кинетическими исследованиями компонентов. Рассмотрено усиление отрицательной наведенной линзы в нанокристаллах  $\text{Ag}_2\text{S}$  при ассоциации с молекулами тионина и эритрозина, а также изменение знака динамической линзы с отрицательного на положительный при ассоциации наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами метиленового голубого. Экспериментально показано влияние ассоциации нанокристаллов  $\text{CdS}$  и  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  на нелинейно-оптические свойства тиазиновых красителей азура А и метиленового голубого; указанные красители, находясь в ассоциате, демонстрируют насыщение поглощения, не свойственное красителю в свободной форме; основной причиной обеднения основного состояния красителя может служить перенос заряда от оптически возбуждённого красителя на локализованные состояния нанокристаллов сульфида кадмия и цинка.

В Заключение сформулированы основные результаты работы.

**Научная новизна исследования.** Диссертационная работа А.И. Звягина представляет собой цельное, обладающее научной новизной исследование в

направлении, представляющем значительный интерес в мировом научном сообществе в последние годы. Новизна наиболее существенных результатов заключается в следующем: определены механизмы реализации нелинейно-оптического отклика в растворах органических красителей метиленового голубого, азура А, тионина и эритрозина в поле наносекундных импульсов; установлены механизмы нелинейного поглощения и рефракции в коллоидных нанокристаллах  $\text{Ag}_2\text{S}$ , показано определяющее влияние локализованных состояний нанокристаллов на характер нелинейно-оптического отклика, а также показано отсутствие вклада в нелинейный показатель преломления тепловых эффектов при воздействии на нанокристаллы  $\text{Ag}_2\text{S}$  лазерных импульсов с длиной волны 532 нм, длительностью 10 нс, частотой следования 1 Гц и энергией в импульсе 0.06-0.22 мДж; обнаружена возможность управления нелинейной рефракцией нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  путем их ассоциации с молекулами тионина, метиленового голубого и эритрозина; впервые продемонстрировано фотообесцвечивание молекул азура А и метиленового голубого при их гибридной ассоциации с нанокристаллами  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  в поле лазерных импульсов с длиной волны 532 нм и длительностью 10 нс; обнаружена сборка тиазиновых красителей метиленового голубого и азура А в Н-агрегаты при ассоциации с нанокристаллами  $\text{CdS}$ , что усиливает нелинейное поглощение данных красителей.

**Практическая значимость работы.** Экспериментально установленные закономерности формирования нелинейно-оптического отклика органико-неорганических наноструктур дополняют некоторые пробелы в понимании механизмов проявления гибридных свойств данных структур. Это открывает перспективу создания нового поколения пассивных и активных сред, используемых для управления параметрами лазерного излучения, включая ограничители мощности, элементы адаптивной оптики, среды для пассивной синхронизации мод.

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

Обоснованность и достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием современного экспериментального оборудования и современных аргументированных методов исследования, корректной постановкой цели и задач диссертационной работы, сопоставлением ряда промежуточных результатов с данными работ других авторов. 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.

В диссертации обсуждаются полученные результаты, указывающие на возникновение фокусировки, вызванной гибридной ассоциацией нанокристаллов  $Ag_2S$  с молекулами метиленового голубого, и отнесенной автором к переносу заряда от нанокристаллов к уровням оптически возбужденного красителя, а также дефокусировки, создаваемой в системе наночастиц  $Ag_2S$  в желатиновой матрице в присутствии тиазинового красителя тионина, и обусловленной передачей энергии электронного возбуждения красителя к центру рекомбинационной люминесценции наночастиц указанного типа. Тем не менее, в работе нет информации о характеристиках процессов транспорта носителей заряда и безызлучательной передачи энергии возбуждения.

**В связи с этим возник ряд замечаний:**

1. При рассмотрении механизмов возникновения нелинейного отклика в гибридных ассоциатах автор не приводит значения энергии гибридных электронных уровней в ассоциатах.

2. Явно не хватает пояснений геометрии ассоциатов - сопоставление размеров коллоидной квантовой точки и окружения и тд.

3. Автору следовало бы четко указать, какой механизм передачи энергии реализуется и является преимущественным в гибридных системах указанных типов, а также значения скоростей передачи энергии электронного возбуждения между компонентами ассоциатов.

4. В работе необходимо было подробно обосновать, каким образом на основе информации о структуре энергетических уровней гибридной системы можно сделать вывод о знаке нелинейной добавки к показателю преломления и предсказать нелинейные свойства для гибридных систем нового типа.

5. На рисунке 3.13, стр. 87, неправильно указаны единицы измерения сечения оптического поглощения ( $\text{sm}^2$  вместо  $\text{cm}^2$  или  $\text{cm}^2$ ).

6. Автор часто использует в обозначениях, представленных на рисунках, англоязычные термины и жаргон. В частности, на рисунке 3.3 представлено обозначение "Fitting модель (2.29)".

7. Время релаксации красителя автор в работе называет временем возврата красителя в основное состояние (см., напр., стр. 74), что не соответствует устоявшейся терминологии.

8. При измерении оптического поглощения амплитуды спектральных максимумов, представленных на рисунках 3.4, 3.5 и 3.6 (стр. 76, 77) в некоторых случаях превышают 2 единицы оптической плотности. Стандартная методика измерений спектров оптического поглощения предполагает, что максимальное поглощение не должно превышать 0.3-0.7 единиц оптической плотности. При измерении оптических плотностей больше 1 существенным образом возрастают ошибки измерения, а также может наблюдаться вклад эффектов переизлучения красителя.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Звягина Андрея Ильича. Основным ее достоинством является ориентация на получение новых закономерностей формирования нелинейно-оптических свойств ассоциатов нанокристаллов сульфидов металлов и молекул органических красителей в поле наносекундных лазерных импульсов, представляющих несомненный интерес для ряда практических приложений в нанофотонике, лазерной технике, оптоэлектронике.

Основные выводы работы полностью соответствуют её целям и положениям, выносимым на защиту. Указанные в диссертации публикации автора по теме исследования соответствуют содержанию диссертационной работы.

Автореферат диссертации правильно и полно отражает её основное содержание, научную новизну, выводы и положения, выносимые на защиту.

Тема, содержание и результаты диссертации Звягина А.И. отвечают Паспорту специальности 01.04.05 – Оптика.

Основные материалы диссертации в полной мере представлены в публикациях автора, общее количество которых составляет 13, из которых 6 опубликованы в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых базами Web of Science и Scopus.

Диссертационная работа Звягина Андрея Ильича «Нелинейно-оптические свойства ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов и молекул красителей» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, удовлетворяющую всем требованиям п.п. 9, 10, 11, 13, 14 Положения о порядке присуждения учёных степеней в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, в части, касающейся диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, а ее автор - Звягин Андрей Ильич - заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - Оптика.

Диссертация Звягина Андрея Ильича представлена и обсуждена на заседании Ученого совета Отделения оптики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН 19 ноября 2020 г. (протокол № 11).

#### **Отзыв составлен**

Чернегой Николаем Владимировичем, доктором физико-математических наук по специальности 01.04.05 — оптика, высококвалифицированным ведущим научным сотрудником Оптического отдела им. Г.С. Ландсберга Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН



**Заведующий лабораторией «Когерентная оптика»  
Отделения оптики ФИАН  
доктор физ.-мат. наук**



**Н.В.Чернега**

Телефон: +7 (499) 135-65-51 (рабочий), +7 (909) 947-66-65 (мобильный).

E-mail: [tchera@lebedev.ru](mailto:tchera@lebedev.ru);

**Контактные данные:**

Отделение оптики Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

119991 город Москва, Ленинский проспект, дом 53, строение 4 (главный корпус),

Телефоны: +7(499) 132-65-51 (рабочий), +7 (909) 947-66-65 (мобильный).

E-mail: [cherneganv@lebedev.ru](mailto:cherneganv@lebedev.ru), [tchera@sci.lebedev.ru](mailto:tchera@sci.lebedev.ru)

Сайт: <https://www.lebedev.ru>

С основными трудами сотрудников Отделения оптики Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки Физического института им.  
П.Н. Лебедева РАН можно ознакомиться на сайте:

[https://www.lebedev.ru/ru/main-structure/main-units/optics.html?id\\_level=93](https://www.lebedev.ru/ru/main-structure/main-units/optics.html?id_level=93)

**Председатель Ученого совета  
Отделения оптики ФИАН  
Доктор физ.-мат. наук**



**В.С. Лебедев**

Телефон: +7 (499) 135-20-28 (рабочий), +7 (906) 794-01-93 (мобильный).

E-mail: [vlebedev@sci.lebedev.ru](mailto:vlebedev@sci.lebedev.ru); [vslebedev.mobile@gmail.com](mailto:vslebedev.mobile@gmail.com)

**ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ**

Ученый секретарь

Колобов А.В.

20 ноября 2020г.