

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Цибульниковой Анны Владимировны «Плазмонное усиление фотопроцессов в молекулах люминофоров и их комплексах под влиянием наночастиц серебра и золота в полимерных плёнках» по специальности 01.04.05 «Оптика», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Кандидатская диссертация А.В. Цибульниковой посвящена экспериментальному исследованию спектрально-кинетических особенностей фотофизических процессов, в первую очередь процессов переноса и обмена энергией электронного возбуждения в сложных молекулярных системах с металлическими НЧ и кластерами.

Актуальность темы диссертации. В связи с тем, что исследование фотопроцессов в сложных молекулярных системах нанометрового масштаба является приоритетной задачей для развития нано- и молекулярной электроники, нанофотоники и наноплазмоники, актуальность исследований проведенных диссертантом не вызывает сомнений. Кроме того, актуальной задачей на сегодняшний день является изучение процессов переноса и обмена энергии электронного возбуждения, с участием поверхностных плазмонов, которые тесно связаны с развитием технологии изготовления сенсоров, биозондов, устройств передачи и хранения информации.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов заключается в исследовании спектрально-кинетических особенностей обмена энергией между наночастицами металлов в полимерных матрицах с участием молекулярных комплексов.

К числу наиболее существенных результатов диссертации следует отнести:

1. Зарегистрированный плазмонный резонанс в электрохимически осажденных нанопористых серебряных плёнках, а также его проявления в гигантском комбинационном рассеянии света и молекулярной флуоресценции.

2. Установленное влияние поверхностных плазмонов наночастиц серебра на спектрально временную динамику и эффективность синглет-синглетного переноса энергии при электронной поляризации наночастиц серебра и поляризации флуоресценции молекул красителя.

3. Закономерности и роль плазмонного взаимодействия анионных и катионных красителей при реакции динамического взаимодействия НЧ Ag с цитрат-ионами и красителями.

4. Квантово-механическое моделирование, кинетический анализ диффузионных процессов в кислородопроницаемых системах и выявление особенностей переноса электронной и плазмонной энергии от НЧ Au в контактных комплексах синглетного кислорода и триплетных молекул.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, полученных в диссертации, подтверждаются корректным использованием современного оптического оборудования, развитой методикой получения наночастиц, пленок металлов и полимеров, грамотной техникой постановки эксперимента, компьютерным моделированием исследуемых процессов. Достоверность положений и результатов диссертации также обеспечивается использованием апробированных теоретических методов расчета, хорошее совпадение теоретических расчетов и экспериментальных данных и подтверждается публикациями автора в ведущих журналах по оптике.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики заключается в возможности использования информации о влиянии плазмонного резонанса в исследованных комплексах при разработке различных устройств обработки и хранения информации, наносенсоров и наногетероструктур. Результаты по исследованию синглет-триплетной аннигиляции молекул кислорода и триплетных молекул сенсibilизаторов в полимерной матрице в присутствии металлических наночастиц найдут применение в практической медицине.

Установленные спектрально-кинетические закономерности эффективности плазмонного усиления процессов переноса электронной энергии в молекулярных комплексах красителей в полимерных матрицах с наночастицами и пористыми пленками Ag и Au позволяют использовать полученные экспериментальные данные в виде модельных объектов передачи и преобразования электронной энергии в различных функциональных элементах для записи, передачи и воспроизведения информации в различных элементах и приборах нанофотоники.

Результаты исследований кинетики обменно-резонансных процессов переноса энергии в системах с запрещенными спиновыми правилами отбора при наличии плазмонных полей наночастиц в пленках полимеров с люминофорами с целью управления скоростью интеркомбинационных переходов в молекулах люминофоров, что представляет интерес для фотобиологии и медицины.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы и списка сокращений. Общий объем диссертации 195 страниц. Количество рисунков – 67, количество таблиц – 18. Список литературы включает 150 наименований на 15 страницах.

Введение содержит обоснование актуальности темы диссертационной работы, изложение цели и задач исследования, описание новизны и практической значимости работы, а также защищаемые положения.

В первой главе приведен критический литературный обзор современного состояния исследований процессов плазмонного переноса энергии в различных средах. Указывается, что в настоящее время не изучены механизмы воздействия плазмонной энергии на триплетные состояния молекул. Отмечается существующий пробел в исследованиях влияния поверхностных плазмонов шероховатых металлических поверхностей на процессы, протекающие в адсорбированных молекулах и их комплексах.

Во второй главе описаны методики получения растворов гидрозолей наночастиц (НЧ) Ag и Au, а также изложена методика изготовления и

исследования шероховатых поверхностей серебра методами СТМ-микроскопии и электронной микроскопии.

Для получения раствора наночастиц серебра и золота был выбран метод лазерной абляции чистого металлического образца в жидкости, позволяющий получить частицы с радиусом ≈ 40 нм без каких-либо примесей или солей.

В данной главе очень подробно описаны методика проведения спектрально-кинетических измерений и эллипсометрии.

В третьей главе исследовано влияние плазмонной энергии серебряных шероховатых поверхностей на процессы гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС) и флуоресценции полимерных пленок ПВХ с красителем Р6Ж в системе металл-диэлектрик.

Анализ ГКРС в пленке ПВХ с Р6Ж на шероховатой поверхности серебра показал, что с увеличением толщины пленки ПВХ от 2,5 до 10,0 мкм наблюдается пороговое тушение ГКРС, усиленное плазмонами, и уменьшение интенсивности рассеяния при толщине пленки диэлектрика $d \leq 5,0$ мкм.

В данной главе изучены константы дезактивации синглетных и триплетных состояний молекул катионных и анионных красителей в пленках ПВХ в присутствии НЧ Ag цитратного золя. Показано, что значения полученных констант значительно превышают константы тушения синглетов и триплетов и обусловлено переносом электрона.

Установлено, что при этом происходит образование ионных комплексов молекул Р6Ж и эозина с НЧ Ag с переносом заряда, включающих 14-18 молекул красителей, причем отрицательный заряд комплекса с анионными молекулами уменьшает эффективность тушения флуоресценции.

Спектрально-кинетические исследования диполь-дипольного синглет-синглетного переноса энергии между красителями эозин-метиленовый голубой в ПВХ в присутствии НЧ Ag цитратного гидрозоля представлены в пятом разделе главы.

Установлено существование комбинированной конкуренции тушением возбужденных состояний молекул металлом и плазмонным уменьшением эффективности процесса безызлучательного переноса энергии.

В заключительной части этой главы представлено математическое моделирование процессов d-d переноса энергии в паре красителей в присутствии поверхностных плазмонов Ag с учетом размеров НЧ.

В главе 4 представлены результаты изучения влияния локальных поверхностных плазмонов на запрещенный по спину синглет-триплетный (S-T) перенос между молекулами люминесцирующих красителей (используется пара Родамин 6Ж и акридиновый краситель акрифлавин) в тонких полимерных пленках поливинилового спирта.

В связи с тем, что S-T безызлучательный перенос электронной энергии может происходить в результате обменно-резонансного взаимодействия или индуктивно-резонансного при частичном снятии запрета по спину в результате внутреннего или внешнего спин-орбитального взаимодействия в работе проведено исследование влияния внешнего спин-орбитального возмущения на процессы деградации энергии в выбранной паре красителей. Показано, что наличие внешнего спин-орбитального возмущения в присутствии внешнего тяжелого атома (соль KI) во многом сказывается на эффективности заполнения триплетных состояний акцептора при фотовозбуждении в полосе поглощения Р6Ж-донора в пленках ПВС.

Исследованию влияния плазмонных возмущений на процесс синглет-триплетной аннигиляции молекул синглетного кислорода и триплетных молекул красителя в пленках поливинилбутираля посвящена **глава 5**.

Исследованы обменные процессы в контактных комплексах триплетных молекул эозина с молекулами кислорода в триплетном ($^3\Sigma_g^-$) и синглетном ($^1\Delta_g$) состояниях в тонких пленках поливинилбутираля (ПВБ) с участием наночастиц золота. Подробно рассмотрены механизмы взаимодействия поверхностных плазмонов и синглетного кислорода на модельных системах. Проведено численное моделирование процессов переноса энергии в

комплексе. В присутствии наночастиц золота рассмотрена кинетика процесса свечения замедленной флуоресценции красителя в результате синглет-триплетной аннигиляции триплетных молекул эозина с молекулами синглетного кислорода.

Рассчитанные константы скорости переноса энергии, синглет-триплетной аннигиляции и константы тушения триплетных состояний красителя молекулярным кислородом, а так же произведенная оценка квантового выхода люминесценции $^1\Delta_g$ позволили определить механизмы взаимодействия поверхностных плазмонов с синглетным кислородом.

Оценивая работу в целом, следует отметить следующее. Диссертационная работа А. В. Цибульниковой выполнена на высоком научном уровне. Приведенные результаты можно классифицировать как новые, обоснованные и имеющие большое практическое и научное значение. Диссертация написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

В то же время по диссертационной работе следует сделать следующие замечания.

1. Использованная методика определения толщины полимерных пленок дает высокую погрешность (величина которой в работе не указана). Автор определяет эту величину путем взвешивания растворов, определения их объема и площади стекла, на которое наносится раствор. При этом не учитывается изменение массы за счет сушки. Эта погрешность может сказываться на результатах измерений. Так для измеренных спектров поглощения родамина 6Ж в пленках различной толщины (рис. 3.14) не наблюдается линейная зависимость поглощения от толщины. В диссертации по оптике лучшим вариантом измерения толщин пленок был бы более точный оптический метод, например, интерференционный.

2. Автор часто при описании результатов измерений путает понятия шероховатости и пористости поверхности. Пористость – это доля объема пор в общем объеме тела. Шероховатость имеет несколько параметров: среднее

арифметическое отклонения профиля, средний шаг неровностей и т.д. Характеристики пористости и шероховатости не измерялись, но в тоже время при описании экспериментальных результатах говорится об увеличении (уменьшении) пористости и шероховатости.

3. Не совсем ясен выбор концентраций молекул донора (эозин) и акцептора (метиленовый голубой) при исследовании синглет-синглетного переноса энергии и влияния на него наночастиц серебра. При указанных концентрациях красителей наблюдается ассоциация, как молекул донора, так молекул акцептора. Это сильно осложняет анализ эффективности переноса энергии возбуждения. Кроме того, это может вызывать наблюдаемую в эксперименте нелинейность между квантовым выходом и средним времени возбужденного состояния донора.

4. В тексте диссертации есть некоторые неточности и неудачные обороты. Например,

- с. 52. Читатель узнает, что молярная масса измеряется в % (речь конечно идет о молярной доле);

- с. 56. Монохроматоры оснащены двумя решетками, что обеспечивает высокую чувствительность (?). Спектр создается при пошаговым продвижении монохроматора...;

- с. 67. Спектры комбинационного рассеяния света молекул родамина 6Ж...совпадают с библиотечными спектрами;

- и др.

Тем не менее, эти замечания не носят принципиального характера и не снижают научной значимости диссертации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 26 работах, включающих в себя 7 статей в рецензируемых научных изданиях (из них 5 статей по Перечню ВАК). Материалы работы были представлены на международных и всероссийских научных конференциях.

Таким образом, диссертация Цибульниковой А. В. «Плазмонное усиление фотопроцессов в молекулах люминофоров и их комплексах под

влиянием наночастиц серебра и золота в полимерных плёнках» является научно-квалификационной работой, в которой установлены спектрально-кинетические особенности обмена энергии между сложными молекулами и резонансно-возбужденными металлическими частицами и кластерами, имеющей значение для развития молекулярной оптики и спектроскопии, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Цибульникова Анна Владимировна заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
профессор, зав. кафедрой общей физики,
физический факультет

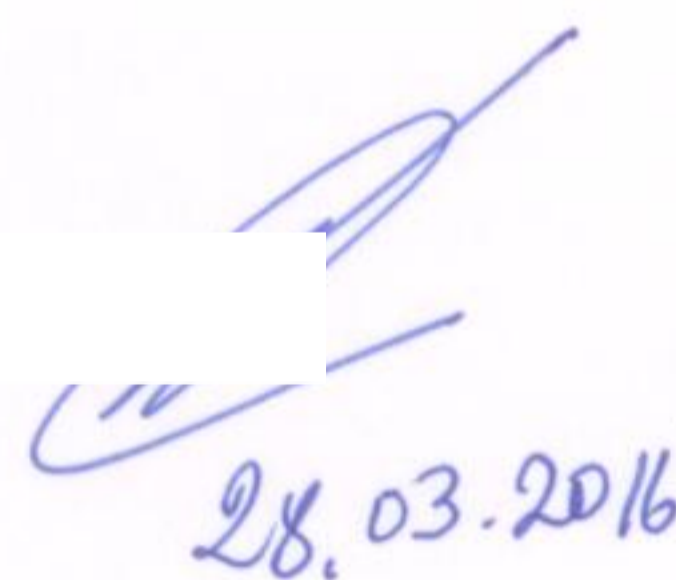
МГУ им. М. В. Ломоносова

Адрес: 119991. Москва, ГСП-1,

Ленинские горы, д.1, строение 2,

тел. +7(495)-939-3632

эл. почта: sam@physics.msu.ru



28.03.2016

А. М. Салецкий

Декан физического факультета

МГУ им. М.В. Ломоносова

профессор



Н.Н. Сысоев