

УТВЕРЖДАЮ

Директор Государственного научного  
учреждения «Институт физико-  
органической химии Национальной  
академии наук Беларуси»



А.В.Бильдюкевич

## ОТЗЫВ

оппонирующей организации по диссертационной работе  
**КУЛАКОВИЧ Ольги Сергеевны**

«Металлические и гибридные металл-органические плазмонные наноструктуры их свойства и применение», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия

Экспертиза диссертации проводилась в соответствии с требованиями «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий», утвержденного Указом Президента Республики Беларусь от 17.11.2004 № 560 (в ред. Указа Президента Республики Беларусь от 02.06.2022 № 190), и «Положения о совете по защите диссертаций», утвержденного постановлением Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 22.02.2005 № 19 (в ред. постановлений ВАК от 07.03.2007 №2, от 21.08.2007 № 5, от 08.06.2009 №2, от 15.06.2015 №1, от 19.08.2022 №2).

### **1. Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки**

Диссертационная работа Ольги Сергеевны Кулакович посвящена получению наночастиц благородных металлов и пленочных гибридных наноструктур на их основе, установлению физико-химических параметров, определяющих их активность в усилении оптических сигналов (люминесценция, комбинационное рассеяние света). Область исследований и результаты диссертационной работы соответствуют отрасли наук «химические науки». Задачи, содержание, полученные результаты соответствуют пунктам 3 (процессы образования новых фаз, наноструктурированные вещества, гибридные органо-неорганические материалы и их свойства) и 8 (закономерности физико-химических процессов получения структурированных дисперсных систем) раздела III паспорта специально-

сти «02.00.11 – коллоидная химия» и удовлетворяют требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук.

## **2. Научный вклад соискателя в разработку научной проблемы с оценкой его значимости**

Вследствие все более широкого внедрения нанотехнологий в различные области науки и техники, разработка методов контролируемого синтеза наночастиц и наноструктур является одной из актуальных задач не только коллоидной химии, но и таких прикладных отраслей, как катализ, медицинская диагностика, фотовольтаика, оптоэлектроника и др. Относительно создания металл-содержащих структур с плазмонным усилением люминесценции и комбинационного рассеяния света существуют недостаточно решенные вопросы, касающиеся одновременного обеспечения и воспроизводимых методик получения и функциональной активности материалов. Это становится возможным только при глубоком понимании как закономерностей формирования структур, так и физико-химических, оптических процессов, происходящих в них, чему и посвящена диссертационная работа Кулакович О.С. Соискателю удалось установить и сформулировать основные принципы и закономерности создания пленочных структур «металл-диэлектрик», «металл-полупроводник», и гибридных металл-полимерных структур с плазмонным усилением оптического сигнала, определить физико-химические факторы, влияющие на оптические свойства, в том числе на интенсивность сигнала комбинационного рассеяния и люминесценции молекул, нано- и микрокристаллов и разработать способы применения таких структур для широкого круга спектрально-аналитических задач: детектирование окислителей, пестицидов, определение состава красочных слоев живописи, концентрации простат-специфического антигена в сыворотке крови.

Таким образом, работа вносит существенный вклад в развитие коллоидной химии наночастиц металлов и функциональных гибридных металл-диэлектрических структур.

## **3. Конкретные научные результаты (с указанием их новизны и практической значимости), за которые соискателю может быть присуждена искомая ученая степень**

Основные результаты диссертации О.С. Кулакович, за которые может быть присуждена учёная степень доктора химических наук, а также положения, выносимые на защиту, являются новыми и оригинальными. Наиболее важные из них следующие:

1. Новый подход к синтезу наностержней золота в рамках метода опосредованного роста зародышей с помощью использования гидрохинона на стадии восстановления  $Au^{3+}$  до  $Au^+$  в сочетании с аскорбиновой кислотой на этапе восстановления  $Au^+$  до  $Au^0$ , что обеспечило более высокую

монодисперсность и меньшее содержание примеси сферических частиц в продукте реакции, чем использование индивидуальных восстановителей – аскорбиновой кислоты и гидрохинона.

2. Получение наноструктур «наночастицы металла (Au, Ag)-полупроводник» и обоснование активности в усилении сигнала комбинационного рассеяния нано- и микрокристаллических полупроводников, являющихся неорганическими пигментами, в составе данных структур.

3. Способ модификации поверхности стекла и полимеров наночастицами серебра, основанный, на принципах самосборки полиэлектролитов и наночастиц серебра, на основании которого разработана иммунохимическая тест-система с плазмонным усиление флуоресценции для определения низких концентраций простат-специфического антигена.

4. Методы обнаружения окислителей и бензимидазольных пестицидов с помощью пленочных наноструктур коллоидного серебра, связанные с чувствительностью сигнала гигантского комбинационного рассеяния к таким параметрам как расстояние между окислителем и наночастицами серебра, зависимость положения полос в спектре от конформации адсорбции бензимидазолов, обусловленной растворителем.

5. Методы формирования гибридных структур «наночастицы металла (Au, Ag)-полиэлектролит-полупроводниковые нанокристаллы» и подходы к повышению интенсивности люминесценции, фотостабильности, поляризацией люминесценции нанокристаллов через варьирование морфологических и оптических свойств плазмонных наночастиц в составе структур, расстояния «частицы металла-полупроводниковые нанокристаллы», выбор длины волны возбуждающего излучения.

6. Установление характера влияния полиэлектролитной оболочки наночастиц металла в составе светоизлучающих гибридных структур на интенсивность излучения люминофоров. Показано, что полиэлектролитный слой воздействует на оптические свойства гибридной структуры не только через изменение локального показателя преломления, но и может способствовать или препятствовать процессам переноса зарядов (электронов, дырок, ионов) между наночастицами металлов и люминофора.

Практическое значение этих результатов заключается в развитии на основе разработанных структур и выявленных особенностей их оптических свойств новых высокочувствительных спектрально-аналитических методов обнаружения токсикантов и диагностических антигенов, а также в возможности совершенствования с помощью коллоидно-химическим методов светоизлучающих материалов и устройств.

#### **4. Замечания по диссертации**

При общей положительной оценке к диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. На рис. 1.1 представлены четыре спектра оптической плотности золей серебра, полученных по методу цитратного восстановления. Необходимо пояснить, в чем состоит причина различий в этих спектрах. Также желательно подробнее остановиться на методиках определения и расчета выхода реакции восстановления золота, степени полидисперсности и геометрических размеров полученных наностержней золота из спектров оптической плотности. Кроме того, необходимо пояснить условия модификации лунок планшета Greiner полиэлектролитами – природу полиэлектролита, концентрацию в растворе, количество слоев, перед осаждением наночастиц серебра.
2. Из текста диссертационной работы (с. 48-50, с. 60) не ясно, какова роль нитрата серебра при получении наностержней золота и для синтеза ядра золота для биметаллических частиц Au@Ag. Не будут ли наностержни золота загрязнены серебром? Проводился ли анализ химического состава наностержней золота?
3. Неясно, почему для синтеза ядра из наностержней золота для биметаллических частиц Au@Ag не использовали разработанную в рамках данной диссертации смешанную восстановительную систему «аскорбиновая кислота-гидрохинон», хорошо зарекомендовавшую себя для синтеза наностержней золота, что было бы логичным продолжением исследований.
4. В чем состоит новизна способа модификации поверхности стекла и полимеров коллоидными частицами серебра с использованием зарядовой самосборки с применением поли(диаллилдиметиламмоний хлорида)?
5. В выводах к главе 3 указано, что «применение сильного полиэлектролита для сорбции антител на твердую фазу и повышение шероховатости за счет адсорбции наночастиц, дает дополнительное усиление в 1,6 раза интенсивности ФЛ иммунных комплексов «моноклональное антитело\*PSA\*antiPSA-FITC»», однако, значения средней степени шероховатости поверхности наноструктурированных покрытий серебра на поверхности стекол и полимерных лунок планшетов не приводятся.
6. Желательно было бы в тексте диссертационной работы привести характеристики используемых материалов и реактивов, более подробно описать методики пробоподготовки при исследовании наночастиц и гибридных наноструктур методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, привести описания методик характеристики разработанных наноматериалов.

Сделанные замечания не затрагивают сути и высокого качества работы и не влияют на её положительную оценку в целом.

## **5. Соответствие научной квалификации соискателя учёной степени, на которую он претендует**

Анализ содержания диссертации О.С.Кулакович позволяет сделать вывод, что соискатель обладает глубокими знаниями в области химии наноразмерных структур (металлы, полупроводники, гибридные материалы), а также в смежных междисциплинарных областях нанопластики и физики твердого тела. Соискатель не только самостоятельно проводит научные исследования на высоком уровне, но и активно участвует в руководстве и координации исследований. О.С.Кулакович являлась ответственным исполнителем и руководителем ряда научных международных проектов и контрактов (Китай, Турция, Россия). Результаты научной работы соискателя опубликованы в ведущих международных научных журналах с высоким импакт-фактором, включая «Colloids and Interface Communications», «ACS Nano», «Journal of Raman Spectroscopy», «Spectrochimica Acta», «Nanotechnology» и др., представлялись на ведущих научных конференциях. Всего, по теме диссертационной работы опубликовано 35 статей (из них 32 соответствуют требованиям п. 19 положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь по химическим наукам), 23 статей в сборниках научных трудов и международных конференций, 16 тезисов докладов. Учитывая вышесказанное, можно заключить, что квалификация соискателя соответствует искомой ученой степени доктора химических наук.

Диссертационная работа Кулакович Ольги Сергеевны является завершенным самостоятельным квалификационным исследованием, соответствует требованиям ВАК Республики Беларусь, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук (Глава 3 «Положения о присуждении учёных степеней и присвоении учёных званий»), и заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия за:

- новый подход к синтезу наностержней золота с регулируемыми оптическими свойствами в рамках метода опосредованного роста зародышей с помощью использования в качестве восстановителя гидрохинона совместно с аскорбиновой кислотой;
- обоснование активности наноструктур «наночастицы металла (Au,Ag)-полупроводник» в усилении сигнала комбинационного рассеяния нано- и микрокристаллических полупроводников, являющихся неорганическими пигментами;
- разработку иммунохимической тест-системы с плазмонным усилением флуоресценции на основе гибридных наноструктур «наночастицы серебра-полиэлектролиты» для определения низких концентраций простат-специфического антигена;
- разработку методов обнаружения окислителей и бензимидазольных пестицидов с помощью пленочных наноструктур коллоидного серебра методами гигантского комбинационного рассеяния света;

- выявление возможности и механизма повышения интенсивности люминесценции и фотостабильности полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек)  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$  через их включение в состав гибридных структур, содержащих наночастицы золота и серебра;
- впервые проведенное комплексное исследование влияния полиэлектролитной оболочки наночастиц металла в составе светоизлучающих гибридных структур на интенсивность излучения люминофоров, включающее обоснование влияния показателя преломления полиэлектролитного слоя на оптические свойства гибридной структуры и участия полиэлектролитного слоя в процессах переноса зарядов.

## 6. Заключение

Диссертационная работа «Металлические и гибридные металл-органические плазмонные наноструктуры их свойства и применение» является законченным самостоятельно выполненным квалификационным междисциплинарным исследованием, соответствующим всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, содержащим новые научно-обоснованные результаты, вносящие крупный вклад в развитие коллоидно-химических основ создания функциональных материалов с плазмонными свойствами.

Соискатель Кулакович О.С. заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия за полученные новые научно-обоснованные результаты.

Проект отзыва составлен экспертом – доктором химических наук, профессором Плиско Татьяной Викторовной.

Устный доклад соискателя Кулакович О.С. и отзыв эксперта по диссертации доктора химических наук, профессора Плиско Т.В. заслушаны и обсуждены на заседании объединенного научного семинара лаборатории физико-химических методов исследований, лаборатории мембранных процессов, лаборатории ионного обмена и сорбции, лаборатории синтеза и исследования свойств ионообменных волокон, лаборатории химии гетероциклических соединений Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси» (протокол №3 от 03.05.2026 г.), организованном согласно приказу директора №8-А от 15.04.2026 г.

На семинаре присутствовали 35 человек, из них 5 докторов химических наук (Бильдюкевич А.В., Солдатов В.С., Косандрович Е.Г., Куваева З.И., Плиско Т.В.), 24 кандидата наук: 20 кандидатов химических наук (Медяк Г.В., Шаченкова Л.Н., Орел А. С., Фомич М.А., Ронишенко Б.В., Улащик Е.А., Праценко С.А., Невар Т.Н., Лысенко И.Л., Шарко О.Л., Бекиш Ю. Н., Тычинская Л.Ю., Матвейчук С.В., Терешко А.Б., Поликарпов А.В.,

Глевицкая Т.А., Колесник И.А., Касперчик В.П., Огородникова М.М., Лысенко Г.Н.), 2 кандидата технических наук (Гапанькова Е.И., Латышев И.А.) и 2 кандидата физико-математических наук (Безъязычная Т.В., Пушкарчук А.Л.), 6 человек без ученой степени (Садовский И.А., Федоренко А.А., Акишина Е.А., Флерко А.С., Шиканов С.С., Хадарович А.А.). Утверждение отзыва оппонировающей организации было вынесено на голосование. В голосовании приняли участие 29 человек с ученой степенью.

Результаты открытого голосования: «за» – 29, «против» – 0, «воздержался» – 0.

Председатель объединенного научного семинара  
к.х.н., доцент

Глевицкая Т.А.

Эксперт по диссертационной работе,  
д.х.н., профессор

Плиско Т.В.

Секретарь объединенного научного семинара  
к.х.н.

Медяк Г.В.