

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

по диссертации Кулакович Ольги Сергеевны

«Металлические и гибридные металл-органические плазмонные наноструктуры их свойства и применение»,

представленной к присуждению ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия

### **Соответствие диссертации специальностям и отрасли науки, по которым она представлена к защите**

Положения и выводы представленной диссертации полностью соответствуют паспорту специальности 02.00.11 – коллоидная химия, отрасли «химические науки», поскольку в работе представлены результаты исследования физико-химических свойств и поверхностных явлений в гетерогенных высокодисперсных системах, их устойчивость, процессы адсорбции и взаимодействия на границах раздела фаз.

#### **Области исследований:**

Поверхностные явления в коллоидных системах, адсорбция на границе раздела фаз.

Процессы образования новых фаз, наноструктурированные вещества, гибридные органо-неорганические материалы и их свойства.

Лиофильные и лиофобные коллоидные системы.

Оптические и электрические свойства коллоидных систем.

Закономерности физико-химических процессов получения структурированных дисперсных систем.

### **Актуальность темы диссертации**

Основными нерешенными задачами в области разработки плазмонных сенсоров, с технологической точки зрения представляющих собой комплексные структуры, содержащие в своем составе нано- и микродисперсные материалы различной природы (металлы, полупроводники, полимеры) являются как понимание фундаментальных факторов и процессов, определяющих эффективность работы сенсоров, так и разработка конкретных методик их конструирования и применения. Поэтому рассмотренные в диссертации вопросы, касающиеся применения коллоидно-химических методов для создания металлических и металл-органических наноструктур, усиливающих интенсивность вторичного свечения молекул, нано- и микрокристаллов (комбинационное рассеяние света, люминесценция) и, соответственно, повышающих эффективность спектроскопических методов анализа, безусловно, является актуальной задачей.

### **Степень новизны результатов диссертации и научных положений, выносимых на защиту**

Положения, выносимые на защиту, содержат новые обоснованные результаты, среди которых можно выделить следующие:

1. Разработан новый методологический подход к получению анизотропных наночастиц золота соотношением длина/диаметр от 2 до 4, заключающийся в совместном использовании аскорбиновой кислоты и гидрохинона как восстановителей в процессе роста зародышей золота, что обеспечило высокие значения выхода реакции восстановления и морфологического выхода.

2. Установлено влияние природы, морфологии наночастиц металла, типа их лигандной оболочки, природы дисперсионной среды, а также порядка чередования слоев наночастиц и пигментов на интенсивность и положение полос в ГКР-спектрах микродисперсных пигментов в составе наноструктур «полупроводник-наночастицы металла», а также в спектрах молекулярных красителей, адсорбированных на поверхности слоя наночастиц Au, Ag, «ядро-оболочка» Au@Ag.

3. Предложен способ формирования пленочных плазмонных гибридных наноструктур посредством контролируемой самосборки полиэлектролитов и наночастиц серебра, морфология и оптические свойства которых определяется составом подложки и концентрационными параметрами осаждения компонентов.

4. Разработаны методы применения пленочных гибридных наноструктур на основе наночастиц серебра и полиэлектролитов для ряда актуальных задач аналитических задач: детекция окислителей, пестицидов бензимидазольного ряда, определение состава красочных слоев живописи с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света, количественное определение простат-специфического антигена в сыворотке крови иммунофлуоресцентным методом.

5. Обоснована активность разработанных гибридных наноструктур в изменении люминесцентных характеристик как меченых иммуноглобулинов, так и нанокристаллов халькогенидов кадмия, фосфида индия, содержащихся в их составе (интенсивности люминесценции молекул и нанокристаллов, фотостабильности нанокристаллов, возможности получения частично поляризованной люминесценции нанокристаллов в ориентированных комплексах с наностержнями золота).

6. Обоснованы физико-химические механизмы влияния полиэлектролитов в составе разработанных гибридных плазмонных структур на интенсивность излучения молекулярных люминофоров и нанокристаллов, связанные с влиянием показателя преломления полиэлектролитов на процессы возбуждения и люминесценции излучателей, а также участия полиэлектролитов в процессах переноса зарядов на границе раздела фаз «полиэлектролит- люминофор», «люминофор-металл».

### **Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Достоверность полученных результатов достигнута широким набором физико-химических методов исследования (сканирующая электронная, просвечивающая электронная и атомно-силовая микроскопия, ИК-спектроскопия, метод динамического светорассеяния, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, спектрофотометрия, гигантское комбинационное рассеяние

света, люминесцентная спектроскопия), качественным соответствием расчетов имеющимся экспериментальным данным. Результаты проведенного исследования достоверны, выводы диссертации обоснованы путем тщательного рассмотрения и анализа результатов исследований, что подтверждается также апробацией научных работ по теме диссертации.

Результаты, представленные в диссертации апробированы на международных конференциях и опубликованы в ведущих белорусских и международных рецензируемых журналах, в том числе с высоким импакт-фактором.

### **Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию**

Докторская диссертация Кулакович О.С. посвящена развитию коллоидно-химических методов создания функциональных наноструктур, понимая принципы реализации плазмонного усиления комбинационного рассеяния света и люминесценции в структурах «металл-диэлектрик», «металл-полупроводник» и гибридных металл-полимерных структурах, что позволило разработать способы их применения для ряда актуальных оптических задач и задач аналитической спектроскопии.

Результаты диссертации нашли применение и были использованы в Центре светодиодных и оптических технологий НАН Беларуси, в Национальном художественном музее Республики Беларусь, в Национальном Полоцком историко-культурном музее-заповеднике, в Центре исследования белорусской культуры, языка и литературы НАН Беларуси, а также при заключении контрактов с российской компанией «Элта» и институтами китайской Академии наук.

### **Опубликованность результатов диссертации в научной печати**

Основные результаты диссертации опубликованы в 76 научных работах, включая 32 статьи в белорусских и иностранных научных изданиях, признанных ВАК РБ, 23 статьи в сборниках материалов научных конференций. Результаты исследований прошли апробацию на 29 научных конференциях, включая международные профильные конференции, проводимые в России и Республике Беларусь.

### **Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК**

Тексты диссертации и автореферата оформлены в соответствии с требованиями ВАК и Инструкции о порядке оформления квалификационной научной работы (диссертации) на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, автореферата и публикаций по теме диссертации. В диссертационной работе должным образом соблюдено требование о правилах использования научных материалов других авторов. Ссылки на материалы, которые используются в диссертации, оформлены в соответствии с требованиями, изложенными в указанной инструкции.

### **Замечания по диссертации**

1. При синтезе наностержней золота и серебра формируется высокая доля сферических частиц, поэтому для последующих практических применений используются, в основном, наночастицы стержневой формы. Неясно, применял ли соискатель какие-либо методы разделения стержней и сферических частиц (стр. 46)? Также неясно, каким методом измеряли толщину серебряной оболочки для наностержней Au@Ag (стр. 61)?
2. В смешанной восстановительной системе, представленной на рисунке 1.13а, формирование наностержней золота наблюдается при большом избытке гидрохинона по отношению к аскорбиновой кислоте и минимизирует участие последней в процессе восстановления стержней. Неплохо было бы объяснить более подробно экстремальный вид зависимости максимума плазмонного резонанса от концентрации гидрохинона в системе (рис. 1.13б, стр.52).
3. Диссертантом разработан способ модификации заряженных и незаряженных поверхностей наночастицами серебра, основанный на принципах зарядовой и гидрофобной самосборки полиэлектролитов и наночастиц серебра, который позволил получать наноструктурированные покрытия серебра с контролируемыми оптическими свойствами. Разъясните, что имеется ввиду под термином «самосборка» (стр. 96)? И почему при осаждении наночастиц на покрытую полиэлектролитами подложку полипропилена имеется возможность наращивать как нечетное, так и четное число слоев полиэлектролитов (рис.1.40), а со стеклянной подложкой это невозможно (стр. 87)?
4. Диссертантом было обнаружено, что фотолюминесценция InP/ZnSe/ZnSeS/ZnS на подложках с наночастицами золота более стабильна в сравнении со стеклянной подложкой. В приложении Г, демонстрирующем практический аспект работы при сотрудничестве с «Центром светодиодных и оптоэлектронных технологий Национальной академии наук Беларуси» показано, что включение наночастиц серебра в состав люминофорной композиции позволяет стабилизировать интенсивность сигнала зеленого люминофора на основе нанокристаллов перовскитов, нанесенного на поверхность синих светодиодов. Объясните, что означает выражение «более стабильна» (стр.167) и «стабилизировать» (Приложение Г)?

Указанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации, не снижают научной и практической значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы.

### **Соответствие (несоответствие) научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует**

Все вышеизложенное позволяет оценить научную квалификацию Кулакович Ольги Сергеевны как соответствующую ученой степени доктора химических наук.

## Выводы

Диссертация Кулакович О.С. «Металлические и гибридные металл-органические плазмонные наноструктуры их свойства и применение», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук, отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, содержит принципиально новые результаты, совокупность которых является крупным вкладом в коллоидную химию в отношении развития методов получения функциональных гибридных наноструктур.

Кулакович Ольге Сергеевне может быть присуждена ученая степень доктора химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия за:

– совокупность результатов по влиянию состава восстановителей (аскорбиновая кислота, гидрохинон и их смесь) и их концентраций при синтезе дисперсий наностержней золота на оптические, морфологические характеристики частиц и выход реакции восстановления, что дало возможность варьировать оптические свойства и размеры наностержней в широком диапазоне при высоком выходе реакции (до 50%) и низком содержании примесных несферических частиц;

– установление влияния химического состава наночастиц металлов, их морфологии, состава лигандной оболочки и дисперсионной среды на интенсивность и положение полос в спектрах гигантского комбинационного рассеяния микродисперсных пигментов в составе наноструктур «полупроводник-наночастицы металла», что позволило применить разработанные структуры в анализе качественного состава неорганических пигментов;

– предложенный метод формирования пленочных гибридных наноструктур посредством контролируемой самосборки полиэлектролитов и наночастиц серебра на гибких и твердых подложках, на основе которого разработана твердая фаза для количественного определения простат-специфического антигена в сыворотке крови иммунофлуоресцентным методом с плазмонным усилением сигнала;

– разработку методологии обнаружения окислителей и пестицидов методом гигантского комбинационного рассеяния света с использованием покрытий на основе коллоидного серебра и полиэлектролитов, основанную на установленных зависимостях сигнала комбинационного рассеяния от расстояния до наночастиц серебра и от ориентации молекул относительно поверхности серебра в зависимости от растворителя;

– определение условий реализации усиления люминесценции и роста фотостабильности нанокристаллов халькогенидов кадмия и фосфида индия при их включении в состав гибридных структур «коллоидные частицы металла (Au, Ag)–полиэлектролит–нанокристаллы»;

– обоснование физико-химических механизмов влияния полиэлектролитов в составе разработанных гибридных плазмонных структур на интенсивность излучения молекулярных люминофоров и нанокристаллов, связанных с влиянием показателя преломления полиэлектролитов на процессы возбуждения и люминесценции излучателей, а также участия полиэлектролитов в процессах

переноса зарядов на границе раздела фаз «полиэлектролит-люминофор», «люминофор-металл».

Я, Подденежный Евгений Николаевич, даю согласие на обработку персональных данных, включение их в аттестационное дело соискателя, публикацию данного отзыва в открытом доступе на сайте.

Официальный оппонент

главный научный сотрудник научно-исследовательской части Учреждения образования «Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого»  
доктор химических наук, профессор



Подденежный

Е.Н.Подденежный

17.04.2026