

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Кулакович Ольги Сергеевны  
«Металлические и гибридные металл-органические плазмонные  
наноструктуры, их свойства и применение»,  
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по  
специальности 02.00.11 – коллоидная химия

### **1. Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки со ссылкой на область исследования паспорта соответствующей специальности, утверждённого ВАК**

Диссертационная работа О.С. Кулакович, основной целью которой являлось развитие научных основ создания плазмонных структур на основе наночастиц благородных металлов, способных обеспечить усиление комбинационного рассеяния света и люминесценции органических молекул и полупроводниковых нанокристаллов, и, таким образом, открывающих возможность для широкого круга аналитических приложений, с учетом специфики решаемых задач, характера достигнутых результатов и особенностей использованных синтетических подходов к получению оптически-активных дисперсных фаз и формированию на их основе гибридных органо-неорганических материалов в полной мере соответствует отрасли химические науки и специальности 02.00.11 – коллоидная химия (конкретная область исследований: «процессы образования новых фаз, пористые материалы, мембраны, наноструктурированные вещества, гибридные органо-неорганические материалы и их свойства»).

### **2. Актуальность темы диссертации**

Актуальность исследования, выполненного О.С. Кулакович, не вызывает сомнения и определяется перспективами создания новых химически-чувствительных элементов для реализации гигантского комбинационного рассеяния и флуоресцентного (в частности, иммунофлуоресцентного) анализа, что открывает возможность экспрессного определения критически важных соединений (пестицидов, др.) и важных для метаболизма ионов в ультранизких концентрациях (вплоть до единичных молекул), а также полимолекулярных структур (меченных иммуноглобулинов, др.), способных выполнить роль онкомаркеров.

### **3. Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту**

Результаты, полученные О.С. Кулакович и систематизированные в рамках настоящего диссертационного исследования, сделанные ею выводы, а также выносимые на защиту положения характеризуются высоким уровнем научной новизны. Предложенные и обоснованные О.С. Кулакович оригинальные подходы к двухстадийному синтезу металлических нанофаз с управляемой морфологией, обеспечивающих реализацию плазмонных

эффектов, и развитые в рамках выполненных исследований методы сборки и иммобилизации наноструктур на основе полученных коллоидных частиц металлов открыли возможность создания новых плазмонных наносенсоров (в том числе, иммуноферментных, а также для определения пестицидов, детектирования следовых количеств бромат-ионов, др.), и, одновременно, создали технологическую платформу для комбинирования наночастиц металлов и полупроводниковых нанокристаллов в рамках гибридных плазмонных наноструктур. Это позволило не только предложить и реализовать экспериментально оригинальные плазмонные сенсорные структуры с внутренним усилением аналитического сигнала, но и обосновать методы управления архитектурой сенсорного слоя и сформулировать требования к пробоподготовке, способные обеспечить достижение максимальной чувствительности при детектировании.

В целом, диссертационное исследование О.С. Кулакович следует рассматривать как закономерный и важный этап в развитии успешных многолетних исследований в области наноплазмоники, которые ведутся в Институте физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси.

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

Достоверность и обоснованность заключений, сделанных при обсуждении результатов выполненных экспериментов и обобщенных в виде выводов к диссертационной работе, а также перспективность предложенных технических решений не вызывают сомнения. Критический анализ текста диссертации и представленных публикаций, а также сопоставление результатов работы с современным состоянием исследований в данной области позволяют заключить, что в тексте диссертации отсутствуют внутренние противоречия.

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

Значимость работы О.С. Кулакович определяют как предложенная ею на основе выполненного систематического исследования новая стратегия коллоидно-химического синтеза золей серебра и золота с рекордными параметрами монодисперсности и выхода металлических частиц, что сочетается с возможностью управления аспектным отношением для палочкообразных наночастиц металла, так и развитые принципы использования эффектов самоорганизации для синтеза перспективных плазмонных наноструктур за счет их комбинирования с полиэлектролитами. Это открыло возможность использования приемов коллоидно-химического синтеза для получения целого ряда плазмонных сенсорных структур, позволило адаптировать нанопазы серебра и золота (включая частицы со структурой «ядро-оболочка») для идентификации пигментов за счет использования эффекта гигантского комбинационного рассеяния и

обеспечило создание гибридных коллоидных структур «Ag(Au)-полупроводниковый нанокристалл» с усиленной фотолюминесценцией.

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

Результаты диссертационной работы О.С. Кулакович опубликованы в 76 научных работах, в том числе, в 32 статьях в научных рецензируемых изданиях, имеющих мультидисциплинарный характер и по своей тематике соответствующих отрасли наук и специальности, по которой защищается диссертационная работа; кроме того, по результатам выполненной работы опубликовано 3 статьи в других научных рецензируемых журналах, 23 статьи в сборниках материалов научных конференций, а также 16 тезисов докладов на научных конференциях. Выводы диссертационной работы, выносимые на защиту положения и рекомендации по практическому использованию результатов, полученных в ходе ее выполнения, в полной мере отражены в указанных публикациях. По объему опубликованных результатов и числу обобщаемых публикаций диссертация соответствует требованиям ВАК для докторских диссертаций.

#### **7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК**

Диссертационная работа О.С. Кулакович «Металлические и гибридные металл-органические плазмонные наноструктуры, их свойства и применение», а также автореферат указанной диссертационной работы соответствуют требованиям «Инструкции о порядке оформления квалификационной научной работы (диссертации)». Диссертационная работа О.С. Кулакович, текст которой изложен на 242 страницах, включает 4 экспериментальные главы, в которых представлены и обобщены полученные результаты исследований, причем первая глава одновременно содержит полноценный критический обзор рассмотренных в литературе стратегий коллоидно-химического синтеза металлических наночастиц и подходов к управлению их морфологией. Библиографический список включает 404 литературных источника и исчерпывающим образом отражает современное состояние проблематики создания плазмонных наноструктур с управляемыми свойствами и особенностей их приложения для химико-аналитических целей; библиографический список дополнен перечнем публикаций самого соискателя. Иллюстративный ряд в диссертационной работе, включающий 88 рисунков, характеризуется высоким уровнем информативности и наглядности.

#### **8. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует**

Анализ текста диссертационной работы и автореферата позволяет с определенностью заключить, что с учетом актуальности выполненного исследования, обоснованности постановочных задач, новизны и практической значимости полученных результатов, а также значимости положений, выносимых на защиту, научная квалификация О.С. Кулакович соответствует

требованиям, предъявляемым к соискателям ученой степени доктора химических наук.

Высокая квалификация соискателя позволила ей предложить новые подходы к управлению морфологией металлической нанофазы в процессе ее химического синтеза, а также развить принципы спонтанного упорядочения коллоидных частиц металлов с использованием эффектов связывания полиэлектролитных оболочек. Это, в свою очередь, позволило в рамках настоящего диссертационного исследования продемонстрировать возможность создания химически-чувствительных элементов с управляемой архитектурой, обеспечивающей реализацию эффектов гигантского комбинационного рассеяния и усиленной фотолюминесценции.

## 9. Замечания

1. В подписи к рис. 1.2 указано, что приведенные изображения получены методом просвечивающей электронной микроскопии, однако изображения (г) и (д), судя по всему, получены методом сканирующей электронной микроскопии. Последнее обстоятельство должно затруднить сравнение полученных распределений структурных элементов по размеру.
2. Результаты, суммированные в табл. 1.3 (с. 58), не позволяют провести сопоставление эффективности различных восстановительных сред в процессах синтеза серебряных коллоидов вследствие различия в исходной концентрации ионов серебра (сопоставление для всех трех восстановительных систем оказывается возможным только в случае концентрации 95 мкМ).
3. Рассмотренный в работе метод определения следовых концентраций броматов (с. 113) базируется на окислении зондового красителя и не является селективным; по сути дела, он представляет собой метод определения общей концентрации окислителей в пробе (в том числе, хлоратов, иодатов, а также пероксо-соединений и озонидов после дезинфекции водных сред).
4. Не вполне понятно, почему рассмотренная в расчетах DFT (с.109) возможная ориентация молекулы карбендазима на поверхности частиц серебра с участием атомов азота имидазольной и карбаматной групп «характеризует хаотическую ориентацию молекул на поверхности наночастиц серебра».
5. На рис. 1.33 и рис. 3.2 приведены одинаковые атомно-силовые изображения.
6. Выполненные методами атомно-силовой микроскопии исследования поверхности иммунологических планшетов, модифицированных частицами серебра в комбинации с полиэлектролитами, свидетельствуют о наличии эффектов выраженной агрегации (стр. 136). Это обстоятельство практически не обсуждается в тексте работы и остается неясным, происходит ли агрегация в растворе или при осаждении, насколько негативное влияние оказывает агрегация на величину усиленной фотолюминесценции и может ли предупреждение агрегации рассматриваться как основа для дальнейшего увеличения коэффициента усиления фотолюминесцентного отклика?
7. Несмотря на общее высокое качества подготовки текста диссертационной работы, и в самой диссертации и в автореферате встречаются фактические ошибки и неудачные формулировки. В частности,

- в работе неверно указана химическая формула пигмента ультрамарин синий, который представляет собой не сульфидное (так в тексте диссертации), а полисульфидное соединение  $(2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4)$  и аналоги);
- на рис. 2.2 без комментариев указана интенсивность в относительных единицах и, одновременно, в секундах (?);
- на рис. 1.14 цифрами 1, 2, 3 одновременно обозначены как различные восстановительные системы, так и значения исходной концентрации ионов серебра при синтезе серебряных наночастиц;
- рисунки в тексте автореферата недостаточно полно прокомментированы в подписях (так, не указано, к чему относятся кривые (1), (2) и (3) на рис. 8а в тексте автореферата).

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационного исследования О.С. Кулакович и должны рассматриваться как уточнения, либо как пожелания.

## 10. Выводы

Диссертационная работа О.С. Кулакович «Металлические и гибридные металл-органические плазмонные наноструктуры, их свойства и применение», представленная на соискание учёной степени доктора химических наук, посвященная разработке коллоидно-химических методов формирования плазмонных наноструктур со сложной внутренней архитектурой, содержит принципиально новые экспериментальные и теоретические результаты, обеспечившие концептуальное развитие актуального направления – коллоидной наноплазмоники и полностью отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (пп.19-26). Считаю, что ученая степень доктора химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия может быть присуждена Кулакович Ольге Сергеевне за:

- разработку новых коллоидно-химических двухстадийных методов синтеза наночастиц серебра и золота (в том числе, палочкообразных нанокристаллов с управляемым аспектным отношением), обеспечивающих высокий выход наночастиц при рекордном уровне монодисперсности;

- разработку методов получения поверхностных монослоев из наночастиц серебра и золота (в том числе, ориентированных), обеспечивающих реализацию эффектов усиленной люминесценции и предполагающих использование модифицирования поверхности коллоидных частиц металлов полиэлектролитами для их связывания;

- разработку методов создания гибридных структур «коллоидные частицы металла–полимер–полупроводниковые нанокристаллы», в которых за счет плазмонных эффектов обеспечивается радикальное повышение интенсивности фотолюминесценции (на порядок в случае использования наностержней золота),

что позволило предложить новые наноплазмонные системы для иммунного анализа, обеспечивающие увеличение интенсивности флуоресцентного

сигнала от меченных антител до 18 раз и определения бромат-ионов в водных средах с рекордной чувствительностью (до  $10^{-10}$  моль/л), получить коллоидные наноструктуры «металл–полупроводник», обеспечивающие реализацию эффекта гигантского комбинационного рассеяния, а также создать базу данных спектров гигантского комбинационного рассеяния частиц пигментов, используемых в живописи для практического обоснования искусствоведческих исследований произведений живописи и в совокупности вносит существенный вклад в коллоидную химию плазмонных наноструктур.

#### Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор,  
член-корреспондент НАН Беларуси,  
заведующий кафедрой неорганической  
химии химического факультета  
Белорусского государственного  
университета

Д.В. Свиридов

