

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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

Наноструктуры различного состава и морфологии внесли важный вклад в науку и технику, а значимость исследований в этой области было отмечено в 2023 году Нобелевской премией по химии за открытие и синтез полупроводниковых квантовых точек. За четыре десятилетия исследования в этой области привели к многочисленным достижениям в различных областях, таких как оптоэлектроника, катализ, энергетика, биомедицина, квантовая информатика и др. Ученые из самых разных областей, включая химию, физику, материаловедение и инженерию, внесли свой вклад в развитие этой области знаний. Этот дух сотрудничества сыграл решающую роль в преодолении сложных задач, таких как достижение точного контроля над синтезом наноструктур, понимание физико-химии поверхностных эффектов и интеграция наноструктур в устройства опто- и нанoeлектроники. В настоящее время нанотехнологии приобретают все большую экономическую значимость, в том числе становясь глобальным фактором формирования рынка изделий, товаров и услуг, включая также и подготовку специалистов.

Именно в этом актуальном направлении выполнена диссертационная работа Кулакович Ольги Сергеевны, связанная с разработкой химических методов формирования и функционирования гибридных коллоидных наноструктур с управляемым составом, содержащих наночастицы металлов (Ag, Au), активных в усилении сигналов вторичного свечения молекул, нано- и микрокристаллов, и перспективных для применений в молекулярной спектроскопии и коллоидной нанофотонике. В дополнение к фундаментальным исследованиям, в данной диссертации представлены и практические результаты, связанные с нанотехнологией и применением плазмонных гибридных структур в светоизлучающих устройствах, а также в иммунофлуоресцентном анализе и при исследовании предметов изобразительного искусства.

1. Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки, по которым она представлена к защите

Диссертационная работа Кулакович О.С. относится к области исследования методов и процессов формирования, а также механизмов функционирования гибридных коллоидных наноструктур с управляемым составом, содержащих наночастицы металлов (Ag, Au), и соответствует отрасли - «химические науки», специальности 02.00.11- коллоидная химия – в соответствии с Постановлением Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 19 августа 2022 г. № 2 (зарегистрировано в Национальном реестре - № 7/5131 от 15.09.2022 г.) и паспортом специальности (утвержден приказом Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 12 сентября 2018 г. № 201). Содержание диссертации соответствует пункту 3 (гибридные органо-неорганические материалы и их свойства), пункту 6 (оптические свойства коллоидных систем) и пункту 8 (закономерности физико-

химических процессов получения структурированных дисперсных систем) раздела «Области исследований» паспорта специальности 02.00.11- коллоидная химия.

Основу диссертационной работы Кулакович О.С. составили многолетние исследования (включая и международное сотрудничество), связанные с разработкой физико-химических принципов управляемого формирования металл-полупроводниковых наноструктур и гибридных коллоидных структур, содержащих частицы золота и серебра, и детальным анализом их морфологических и оптических характеристик, а также с исследованием механизмов релаксации и параметров люминесценции и гигантского комбинационного рассеяния в молекулах, нано- и микрокристаллах, входящих в состав гибридных пленочных металлсодержащих наноансамблей. Кроме того, в методологическом плане, на основе созданных плазмонных металлизированных наноструктур разработаны и предложены новые спектрально-аналитические экспресс-методы анализа биологических жидкостей и объектов окружающей среды, а также обоснована возможность применения таких наноструктур для решения разнообразных прикладных задач в аналитической молекулярной спектроскопии.

2. Актуальность темы диссертации

В последнее десятилетие в мировой практике (в том числе и в Беларуси) отмечается значительный прогресс в разработке и изучении функциональных наноструктур с использованием различных материалов и подходов. Эта область исследований, являясь развитием естественных наук и основой технологической революции XXI века, становится предметом фундаментальных и технологических исследований, связанных, прежде всего, с улучшением качества жизни людей. Основное внимание при этом уделяется междисциплинарному характеру исследований, где вместе с общим уровнем знаний для всех традиционных специальностей (физика, химия, материаловедение, электроника, биомедицина и т.д.) требуется профессиональная компетенция в междисциплинарных областях науки и техники.

Одним из направлений в этой области является разработка чувствительных плазмонных сенсоров и методов анализа, основанных на гигантском комбинационном рассеянии (ГКР) и усиленной люминесценции, что является необходимым этапом для создания новых композитных материалов с заданными свойствами на основе полупроводниковых нанокристаллов, которые находят применение в современной наноэлектронике. Решение этих физико-химических задач в диссертационной работе Кулакович О.С., а именно разработка металл-полупроводниковых наноструктур и металл-диэлектрических структур для наносенсорики, нанокатализа, фотовольтаики, биомедицины в целом и определяет несомненную актуальность данной диссертационной работы. Рассматриваемая работа выполнялась в рамках крупных научных программ и тем, выполняемых по приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь (ГПНИ в 2016-2020 г.г.), грантов БРФФИ (2013-2023 г.г.), а также в кооперации с научными центрами Беларуси (ГрГУ, БГУ) зарубежных стран (Украина, Турция, Китай), что также свидетельствует об актуальности и важности выполненных исследований.

Обсуждаемые в диссертации вопросы полностью соответствуют современным тенденциям по развитию фундаментальных и прикладных исследований, инновационных разработок, а также соответствующей учебной базы.

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

В диссертационной работе Кулакович О.С., детально и успешно решен комплекс физико-химических задач по разработке принципов управляемого формирования металл-полупроводниковых наноструктур и гибридных коллоидных структур, содержащих частицы золота и серебра, а также проведен детальный анализ их структурных и оптических характеристик. При этом выполнены исследования механизмов релаксации возбуждения и особенностей гигантского комбинационного рассеяния в компонентах гибридных пленочных металлсодержащих наноансамблей, что является необходимым этапом для создания чувствительных плазмонных сенсоров и соответствующих методов анализа, основанных на гигантском комбинационном рассеянии (ГКР) и усиленной люминесценции

По мнению оппонента, среди принципиальных результатов диссертации Кулакович О.С., отличающихся новизной, можно выделить следующие:

- Предложена и обоснована новая методология формирования наностержней золота и плазмонных гибридных наноструктур, обеспечивающая усиление ГКР и люминесценции, основанная на применении смешанного восстановителя, а также разработана контролируемая самосборка покрытий коллоидного серебра на поверхности гидрофобных полимеров за счет осаждения полиэлектролитов и наночастиц Ag.
- Обнаружено, что включение нанокристаллов фосфида индия и селенида кадмия в состав металло-органических гибридных наноструктур на основе полиэлектролитов и коллоидных частиц золота повышает фотостабильность нанокристаллов (за счет сокращения длительности свечения) и сопровождается ориентацией комплексов нанокристаллов с наностержнями золота в матрице поливинилового спирта и частичной поляризацией фотолюминесценции нанокристаллов.
- Установлено что влияние полиэлектролитного слоя на излучательные и безызлучательные характеристики молекулярных и нанокристаллических люминофоров в составе гибридных структур проявляется в следующих эффектах : а) уменьшение тушения люминесценции; б) изменение соотношения вероятностей излучательных/безызлучательных переходов люминофоров при вариации локального показателя преломления окружающего полиэлектролита; в) изменение излучательных свойств люминофоров за счет зарядовых и химических взаимодействий с диэлектрическим компонентом полиэлектролитного слоя.
- Обосновано, что формирование структур «металл-полупроводниковые микрокристаллы» с использованием гидрозолей золота (полученных цитратным восстановлением) и органозолой золота (полученных боргидридным восстановлением в присутствии тетраоктиламмоний бромида) позволяет существенно повысить возможности ГКР в идентификации микрокристаллических пигментов в составе красочных слоев произведений живописи.
- На основании анализа положения полос и их интенсивностей в спектрах ГКР молекул карбендазима при вариации их ориентации относительно наночастиц

серебра, а также зависимости интенсивности ГКР-полос броматов от расстояния между красителем и наночастицами серебра в присутствии окислителя обоснована возможность применения металло-органических гибридных наноструктур для количественного обнаружения пестицидов и окислителей.

• На основании установленных зависимостей интенсивности фотолюминесценции меченых антител от морфологии наноструктурированных покрытий Ag и химического состава полиэлектролитов разработаны и предложены функциональные покрытия иммунологических планшетов, повышающие эффективность флуоресцентного анализа на простат-специфический антиген (PSA).

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

Достоверность и обоснованность всей совокупности экспериментальных данных, полученных с использованием разнообразных современных химических, физических и спектральных методов (формирование металл-полупроводниковых наноструктур и гибридных структур методами коллоидной химии, стационарная и время-разрешенная спектроскопия, люминесценция, спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния в видимой и ближней ИК-области), а также с привлечением в ряде случаев результатов теоретического анализа (квантово-химические расчеты ГКР-спектров, расчеты по плазмонному усилению флуоресценции) не вызывает сомнений. В целом полученные результаты достаточно полно обсуждены, их интерпретация представляется аргументированной и содержит необходимые литературные ссылки.

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

Научная значимость диссертации состоит в следующем: 1) В ходе выполнения работы разработана новая методология формирования наностержней золота методом опосредованного роста зародышей, позволившая повысить в 1,5–2,3 раза монодисперсность по сравнению с использованием индивидуальных восстановителей и обеспечить возрастание выхода реакции восстановления ионов золота; для таких гибридных наноструктур обоснованы условия резонансного усиления люминесценции и ГКР в видимой и ближней ИК-области. 2) На основе нано- и микрокристаллических полупроводников и наночастиц золота и серебра получены новые ГКР-активные наноструктуры «металл-полупроводник» и обоснованы особенности ГКР-спектров этих объектов, повышающие эффективность и селективность идентификации микрокристаллических пигментов и других органических соединений. 3) Установлена зависимость ГКР-активности плазмонных наночастиц золота от морфологии, природы лигандной оболочки, дисперсионной среды, взаимного расположения слоя наночастиц золота и красителя, что представляет интерес для разработки методов неразрушающего анализа произведений живописи. 4) Разработан способ модификации полимерных и стеклянных поверхностей коллоидными частицами серебра, основанный на принципах самосборки полиэлектролитов и частиц серебра, на основании которого созданы высокочувствительные металлизированные планшеты для иммунофлуоресцентного анализа и иммунохимические тест-системы для определения низких концентраций PSA, а также предложены

наноструктуры, перспективные в разработке плазмонных сенсоров для анализа бромата в питьевой воде. 5) Разработаны методы повышения интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов $\text{InP/ZnSe/ZnSeS/ZnS}$, CdSe/CdZnS , CdSe/ZnCdS/ZnS , CdTe и их фотостабильности, основанные на их введении в состав гибридных наноструктур “коллоидные частицы металла (Au , Ag)–полимер–полупроводниковые нанокристаллы” и обоснованы наблюдаемые эффекты. 6) На основании совокупности экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов обоснованы морфология гибридных наноструктур различного состава, а также проанализированы механизмы фотоиндуцированных излучательных и безызлучательных процессов в исследованных системах.

Практическая значимость результатов диссертационной работы определяется тем, что разработанные принципы управляемого формирования гибридных коллоидных структур, содержащих частицы золота и серебра, существенно расширяют возможности их использования в коллоидной нанопотонике и других в других областях нанотехнологий и биомедицины: 1) Усовершенствование стандартных методик иммунофлуоресцентного анализа и создание высокочувствительных портативных приборов количественной экспрессной диагностики PSA (контракт с Институтом биологической и медицинской инженерии Академии наук провинции Гуандун, Китай; четыре заключенных контракта с предприятием «Элта», Россия). По результатам выполнения контрактов разработаны четыре методические инструкции по изготовлению металлизированных тест-подложек и процедуре проведения экспресс-анализов. 2) Разработана твердофазная основа для иммунофлуоресцентной тест-системы с плазмонным усилением по определению антигенов вируса SARS-CoV-2 (договор с БРФФИ № Ф21КОВИД-011). В ходе разработки соответствующих лабораторных методик иммунофлуоресцентный анализ с плазмонным усилением предложен в качестве альтернативного к используемому радиоиммунному анализу. 3) Разработаны и использованы методики качественного ГКР-анализа красочных слоев в ходе проведения материаловедческой экспертизы произведений живописи и создана база данных ГКР– спектров пигментов, применявшихся в белорусской живописи XVI – XIX вв.

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Основные результаты диссертации представлены в 76 научных публикациях, в том числе в 32 статьях (28,4 авторских листа) в научных изданиях, соответствующих п. 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, в 3 статьях в других рецензируемых научных журналах, в 23 статьях в сборниках материалов научных конференций и в 16 тезисах докладов на конференциях. Работы Кулакович О.С. по химии, фотофизике и ГКР наноструктур известны мировому научному сообществу. В настоящее время индекс цитируемости работ Кулакович О.С. составляет $h = 16$.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Оформление диссертации (разбивка по главам, список использованных источников и собственных работ, представление рисунков и таблиц и т.д.) выполнено в соответствии с требованиями ВАК. Результаты диссертации изложены грамотным

научным языком, последовательно и логично. Структура и содержание автореферата полностью соответствуют диссертационной работе.

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

Содержание диссертации отражает личный вклад автора в опубликованные работы, на основе которых написана диссертация. В работе использованы результаты исследований, выполненных лично, при непосредственном участии или под руководством соискателя. Вклад диссертантки заключался в постановке задач, выполнении экспериментальной работы по получению металлических и гибридных металлсодержащих наноструктур и исследованию их свойств, разработке методов их применения в молекулярной спектроскопии, анализе и интерпретации результатов, подготовке публикаций. На основании анализа содержания диссертации, уровня представления и обсуждения результатов, а также аргументации и обоснованности сделанных на их основе выводов можно считать, что ее автор, Кулакович О.С., является сложившимся высококвалифицированным специалистом в области коллоидной химии. Кроме того, следует отметить также ее высокую эрудицию и компетентность по многим вопросам физики релаксационных процессов, а также спектроскопии (в том числе и ГКР) наноразмерных структур различной природы. Научная квалификация автора диссертации вполне соответствует квалификации соискателя искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11- коллоидная химия.

9. Замечания по диссертации

1. Как известно, исследования в области нанотехнологий носят мультидисциплинарный характер, сочетающий наряду с общими дисциплинами серьезную подготовку в области химии, физической химии, молекулярной физики и спектроскопии, информатики и биоинформатики и т.д. В этом ключе и выполнена диссертационная работа Кулакович О.С., представляющая собой законченную квалификационную работу уровня ученой степени доктора химических наук по коллоидной химии. Вместе с тем, в некоторых случаях при обсуждении механизмов наблюдаемых эффектов автор не приводит (хотя бы кратко) физическую или спектроскопическую информацию, которую следовало бы адаптировать для химической аудитории читателей. Например, 1) расчет коэффициентов усиления ГКР (стр. 71); 2) DFT-расчет спектров ГКР карбендазима (стр. 106) – какой метод и какая версия программы использовались; 3) не ясно, в каком приближении проводились теоретические расчеты зависимостей коэффициента плазмонного усиления ФЛ от $\lambda_{\text{возб}}$ и расстояний «наночастица - излучатель» (стр. 149); 4) в подразделе 4.4.1 на стр. 177 приведены результаты теоретического моделирования влияния показателя преломления диэлектрической фазы на плазмонные эффекты, однако отсутствует информация о том, какая модель и какая программа были использованы; 5) на стр. 184 говорится о том, что толстые пленочные структуры на основе диэлектрических слоев могут формировать волноводную систему, однако краткая информация о самом волноводном эффекте в этом случае отсутствует.

2. На Рис. 1.15 приведены диаграммы анализа спектров оптической плотности для наностержней золота, при этом по оси ординат указано «Соотношение высот». В

спектроскопическом плане должно быть «Соотношение максимумов или пиков» соответствующих полос в спектрах.

Сделанные замечания не снижают общего благоприятного впечатления от работы, не уменьшают научную и практическую ценность полученных результатов.

10. Выводы.

Диссертационная работа Кулакович О. С. «*Металлические и гибридные металл-органические плазмонные наноструктуры, их свойства и применение*» представляет собой завершенную квалификационную работу, соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, пункту 20 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь» (утвержденного Указом Президента Республики Беларусь № 560 от 17.11.2004 г. и в редакции Указа Президента Республики Беларусь № 190 от 02.06.2022 г.) и содержит новые результаты по разработке и реализации принципов управляемого формирования металл-полупроводниковых наноструктур и гибридных коллоидных структур, содержащих частицы золота и серебра; проведении детального экспериментального и теоретического анализа их структурных и оптических характеристик, а также в обосновании и практической реализации применения металл-органических гибридных наноструктур для количественного анализа (основанного на ГКР и флуоресценции) в нанофотонике и в других областях нанотехнологий и биомедицины.

Автор диссертационной работы, Кулакович Ольга Сергеевна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 - коллоидная химия по совокупности *новых научно-обоснованных экспериментальных и теоретических результатов, а именно:*

- Разработка и реализация новой методологии формирования наностержней золота и плазмонных гибридных наноструктур, обеспечивающая усиление ГКР и люминесценции, основанная на применении смешанного восстановителя, а также контролируемая самосборка покрытий коллоидного серебра на поверхности гидрофобных полимеров за счет осаждения полиэлектролитов и наночастиц Ag.

- Установление состава и морфологии металл-полупроводниковых наноструктур и гибридных коллоидных структур, содержащих частицы золота и серебра, эффективных в усилении вторичного свечения молекул, нано- и микрокристаллов, на основании результатов комплексных физико-химических и спектральных исследований.

- Обоснование путей и механизмов фотоиндуцированных излучательных и безызлучательных релаксационных процессов в исследованных наноструктурах и анализ закономерностей и условий реализации различных типов вторичного свечения флуорофоров, осажденных вблизи плазмонных структур: плазмон-зависимой флуоресценции, поверхностно-усиленной флуоресценции, гигантского резонансного комбинационного рассеяния света.

- Разработка (на основе созданных гибридных наноструктур) прототипов чувствительных плазмонных сенсоров и соответствующих методов анализа, основанных на гигантском комбинационном рассеянии (ГКР) и усиленной люминесценции: 1) функциональные покрытия иммунологических планшетов, повышающие эффективность флуоресцентного анализа на простат-специфический

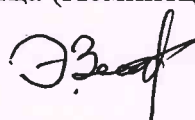
антиген (PSA); 2) металло-органические гибридные наноструктуры для обнаружения пестицидов и окислителей.

- Решение практических задач: 1) усовершенствование стандартных методик иммунофлуоресцентного анализа для количественной экспрессной диагностики PSA; 2) разработка твердофазной основы для иммуно-флуоресцентной тест-системы с плазмонным усилением по определению антигенов вируса SARS-CoV-2; 3) разработка и реализация методики качественного ГКР-анализа красочных слоев для проведения материаловедческой экспертизы произведений живописи.

Совокупность полученных в диссертации результатов создает основу нового научного направления – физикохимия и фотоника металл-полупроводниковых наноструктур и гибридных плазмонных коллоидных композитов, и представляет собой серьезный вклад в развитие коллоидной химии и спектроскопии наноструктур.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.


Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры технической физики
факультета информационных технологий и робототехники
Белорусского национального технического университета (Минск, Беларусь),
Профессор Технического университета Хемнитца (Хемнитц, Германия)

 Э.И. Зенькевич

Белорусский национальный технический университет
220013, Республика Беларусь,
г. Минск, Пр. Независимости, 65, корпус 11а
тел. +375 017 293 9123, Адрес электр. почты: zenkev@tut.by

Я, Зенькевич Эдуард Иосифович, даю согласие на публикацию данного отзыва в открытом доступе на официальном сайте Института физики НАН Беларуси в сети Интернет.

30.04.2026

 Э.И. Зенькевич

