

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Дрозда Даниила Дмитриевича «Люминесцентные квантовые точки на основе твердых растворов халькогенидов кадмия и цинка: получение, физико-химические свойства и особенности модификации», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «физическая химия»

В настоящее время дизайн и синтез наночастиц с заданными свойствами привлекает внимание как исследователей, так и практиков в разных областях науки и промышленности. В частности, ежегодно расширяется область применения полупроводниковых люминесцентных квантовых точек и материалов на их основе. Однако, в полной мере достоинства этих наноразмерных объектов не могут быть реализованы без детальных исследований закономерностей синтез-состав-структура-свойство. Только планомерные и тщательные исследования позволяют добиться получения наночастиц с заданной совокупностью целевых свойств, том числе с высокой коллоидной и фото-стабильностью, а также интенсивностью люминесценции в заданном спектральном диапазоне.

Диссертационная работа Дрозда Даниила Дмитриевича «Люминесцентные квантовые точки на основе твердых растворов халькогенидов кадмия и цинка: получение, физико-химические свойства и особенности модификации» посвящена выявлению влияния условий синтеза и модификации на оптические свойства квантовых точек на основе твердых растворов (КТТР) халькогенидов кадмия и цинка. *Актуальность работы* обусловлена необходимостью поиска оптимального баланса между коллоидной стабильностью, высокой интенсивностью люминесценции наночастиц и чувствительностью их испускания по отношению к присутствию аналита. *Научная значимость* работы заключается в установлении закономерностей влияния условий синтеза и способа гидрофилизации квантовых точек на их оптические и размерные свойства. *Прикладной аспект* работы заключается в разработке комплекса методик синтеза и модификации частиц CdZnSeS, обладающих высокой стабильностью и квантовым выходом люминесценции, а также оценке возможности применения квантовых точек определенного типа в качестве активных меток в ферментативном анализе.

Диссертационная работа Дрозда Д.Д. представляет собой фундаментально-прикладное исследование, посвященное оптимизации известных методик синтеза квантовых точек на основе твердых растворов

халькогенидов цинка и кадмия, разработке комплексного подхода к модификации их поверхности, а также апробации полученных материалов в качестве аналитических ферментативных систем для детектирования глюкозы. В задачи работы входило выявление взаимосвязи между условиями синтеза, способами модификации поверхности КТТР, и их размерно-оптическими характеристиками.

Диссертационная работа Дрозда Д.Д. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, трех глав, посвященных обсуждению полученных результатов, заключения и списка литературных источников.

Обзор литературы (глава 1) включает разделы, посвященные описанию квантовых точек, их строения и свойств. Рассмотрены подходы к модификации КТТР различными методами, а также основы применения наночастиц данного класса в люминесцентном анализе.

В главе 2 подробно описаны применяемые соискателем в работе методики синтеза, модификации и расчетов. Представлен список используемых реагентов, а также оборудования, необходимого для реализации описанных протоколов. Автором применен комплекс современных методов исследования и валидации полученных научных результатов: фотолюминесцентная спектроскопия в стационарном и время-разрешенном вариантах; абсорбционная и инфракрасная спектроскопия; просвечивающая электронная микроскопия; энергодисперсионная сканирующая электронная микроскопия; рентгеновская дифрактометрия. *Достоверность* результатов исследований, приведенных в диссертации, подтверждается сопоставлением с данными литературных источников по теме работы, применением современного программного обеспечения для статистической обработки результатов эксперимента, а также соответствием между результатами, полученными разными методами.

В разделе «Обсуждение полученных результатов» представлены основные фундаментальные и практические результаты диссертационного исследования. В главе 3 описано изучение взаимосвязи между условиями высокотемпературного металлоорганического синтеза КТТР состава CdZnSeS и их размерными и оптическими свойствами. Обнаружено нелинейное изменение оптических свойств наночастиц при варьировании соотношений вводимых в реакционную среду прекурсоров. В главе 4 представлены зависимости оптических свойств квантовых точек от методов гидрофиллизации поверхности и их условий, представлены подходы к оптимизации методик лигандного обмена, предложено фундаментальное обоснование эффекта усиления фотолюминесценции при модификации наночастиц тиольными лигандами. В главе 5 представлены результаты апробации полученных КТТР в качестве активных флуоресцентных меток в

аналитических ферментативных системах. Получены аналитические характеристики рассматриваемых систем и сделан вывод о возможности реализации сенсорных свойств в гетерогенном формате. В конце каждой главы представлены промежуточные выводы по полученным результатам, подведены основные итоги. Заключение работы сформировано четко, обосновано и содержит выводы по основным положениям, выносимым на защиту.

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 9 публикация, в том числе в 5 статьях в изданиях, рекомендуемых ВАК, 3 статьях в сборниках, и 1 патенте РФ на изобретение. Результаты прошли апробацию на шести российских и международных конференциях и симпозиумах. Работа получала поддержку авторитетных финансирующих организаций. Указанные публикации, как и автореферат, в достаточной мере отражают содержание диссертационной работы.

В целом, диссертация Дрозда Д.Д. лишена существенных недостатков, однако по тексту имеется несколько вопросов и замечаний:

1. В литературном обзоре недостаточно внимания уделено рассмотрению различных методов синтеза квантовых точек.
2. В разделах 1.2 и 1.3 литературного обзора, посвященных классификации квантовых точек и способам модификации их поверхности, повсеместно рассматриваются их фотоэлектрические свойства, в то время как основным направлением представленной диссертационной работы являлось изучение фотolumинесцентных характеристик рассматриваемых объектов.
3. На странице 28 диссертации постулируется, что «Количественный анализ основан на зависимости количества аналита от интенсивности ФЛ». Скорее всего это ошибка, и автор имел в виду зависимость интенсивности фотolumинесценции от количества аналита.
4. При описании экспериментальной части и в главе 3 отсутствует обоснование выбора в качестве источника возбуждения фотolumинесценции светодиода с длиной волны 359 нм.
5. Не вполне понятно, для чего на рисунке 13 в разделе 3.2.2 приведены спектры поглощения. В тексте диссертации отсутствуют выводы, сделанные на основании обсуждения этих спектров.
6. При описании процесса наращивания оболочки ZnS на квантовые точки в разделе 3.3 следовало бы каким-либо образом соотнести понятие «условной оболочки» с реальной толщиной формируемого слоя.
7. Вызывает вопрос рисунок 35 в разделе 5.2.2. Координаты на рисунках 35А и 35Б одинаковые, в то время ось ординат на графиках Штерна-Фольмера должна представлять собой отношение флуоресценции исходного вещества к его флуоресценции в присутствии гасителя. Более того, на

странице 93 написано «Зависимость Штерна-Фольмера носит выраженный нелинейный характер... (Рисунок 35Б).», что совсем не соответствует зависимостям, приведенным на рисунке 35Б.

8. В тексте диссертационной работы присутствует некоторое количество грамматических ошибок, опечаток, неточностей и неудачных выражений: стр.6 – «Подобные системы позволяют получить чувствительность выше...» (чувствительность нельзя получить); стр.31 – отсутствует расшифровка аббревиатуры QDs (возможно это Quantum Dots?); стр.33 – название метода звучит как «Метод нарушенного полного внутреннего отражения», а не «нарушенного внутреннего полного отражения»; и т.п.

Отмеченные замечания носят частный характер, не влияют на общее положительное впечатление от работы диссертанта не отражаются на ее общей высокой оценке. По актуальности поставленных задач, новизне и достоверности полученных результатов, полноте сформулированных выводов диссертационная работа Дрозда Даниила Дмитриевича полностью соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Дрозд Даниил Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия».


Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

заведующий кафедрой физической химии

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева»

 О.А. Райтман

Райтман Олег Аркадьевич, кандидат химических наук по специальностям 02.00.04 «Физическая химия», 02.00.02 «Аналитическая химия»

125047, Москва, Миусская пл., 9, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Телефон: 8(499)973-39-37, 8(916)312-69-62

Адрес электронной почты: oraitman@muctr.ru

«30» января 2024 г.

Подпись Райтмана О.А. заверяю

Проректор по





А.А. Шербина