

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.392.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФГБОУ ВО «САРАТОВСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ
РОССИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 15.02.2024 г. № 2

О присуждении Дрозду Даниилу Дмитриевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Люминесцентные квантовые точки на основе твердых растворов халькогенидов кадмия и цинка: получение, физико-химические свойства и особенности модификации» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 14.12.2023 г. (протокол № 29), диссертационным советом 24.2.392.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России, 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, утвержден приказом Минобрнауки РФ № 75-нк от 15.02.2013 г.

Соискатель Дрозд Даниил Дмитриевич, 22 февраля 1995 года рождения.

В 2019 году соискатель окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»), в 2023 году окончил аспирантуру ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», работает старшим преподавателем кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Горячева Ирина Юрьевна, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», заведующий кафедрой общей и неорганической химии, директор Института химии.

Официальные оппоненты:

Букреева Татьяна Владимировна, доктор химических наук, доцент, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», ведущий научный сотрудник лаборатории нанокапсул и адресной доставки лекарственных средств Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий;

Райтман Олег Аркадьевич, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»; заведующий кафедрой физической химии, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара, в своем положительном отзыве, подписанном д.х.н., доцентом, заведующим кафедрой аналитической и физической химии Богомоловым Андреем Юрьевичем и д.х.н., доцентом, профессором той же кафедры Яшкиным Сергеем Николаевичем, указала, что: «...Как влияет температура на параметры люминесценции наночастиц и агрегатов на их основе? Имело ли место концентрационное тушение и каковы его характеристики? ...На рисунке 23 ... ось ординат подписана как «Пропускание, %», что некорректно. Необходимо уточнить, в каком режиме осуществляли регистрацию ИК-спектров для исследуемых образцов... На рисунке 28 отсутствуют доверительные интервалы... Насколько воспроизводима ... зависимость для квантовых точек без ... ZnS? ...Таблица 4: данные ... без доверительных интервалов. Было бы уместно указать их ... для значений квантового выхода и времени жизни фотолюминесценции... В автореферате указано, что «В Главе 2 приведены ... методики испытаний полученных квантовых точек...», однако фактически, данный материал присутствует только в главе 5... В списке литературы ... указаны работы иностранных авторов. Следует ли из этого, что в нашей стране работы в данном направлении практически не ведутся и ссылок на отечественные публикации нет? ...Диссертационная работа Дрозда Даниила Дмитриевича ... представляет собой ... научно-квалификационную работу, ... в которой содержится решение поставленных актуальных задач направленного синтеза и изучения оптических и других физико-химических свойств новых квантовых точек... Диссертация соответствует требованиям ... «Положения о присуждении ученых степеней», ... предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук...».

Соискатель имеет 25 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 9 работ, в их числе 5 статей в изданиях, рекомендуемых ВАК, 3 статьи в сборниках, 1 патент на изобретение. Во всех работах Дрозд Д.Д. участвовал в постановке задач, проведении эксперимента, обработке и интерпретации полученных результатов, и написании статей.

Основные работы:

1. Drozd D.D., Byzova N.A., Pidenko P.S., Tsyupka D.V., Strokin P.D., Goryacheva O.A., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. Luminescent alloyed quantum dots for turn-off enzyme-based assay // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022. Vol. 414, № 15. P. 4471–4480. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04016-4>.
2. Speranskaya E.S., Drozd D.D., Pidenko P.S., Goryacheva I.Y. Enzyme modulation of quantum dot luminescence: Application in bioanalysis // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 127. E. 115897. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115897>.
3. Drozd D., Zhang H., Goryacheva I., De Saeger S., Beloglazova N.V. Silanization of quantum dots: Challenges and perspectives // *Talanta*. 2019. Vol. 205. E. 120164. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120164>.

На автореферат диссертации поступили 6 положительных отзывов из 5 организаций. Отзыв д.х.н., гл.н.с. кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Апяри В.В.: «Микрофотографии на рис. 5 ... перепутаны... Вызывает вопросы расчет констант излучательной и безизлучательной рекомбинации, указанных в табл. 2...». Отзыв к.ф.-м.н., в.н.с. лаб. наноматериалов ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» Кайдашева В.Е.: «Рекомендую в тексте к Рисунку 1 указать соотношение максимумов интенсивностей спектров фотолюминесценции... Не ясно, как соотносятся квантовые выходы КТ для различных серий...». Отзыв к.х.н., н.с. лаборатории иммунохимии ФГУ ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН Комовой Н.С., без замечаний. Отзыв д.х.н., в.н.с. химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Сахарова И.Ю., без замечаний. Отзыв д.х.н., проф., зав. кафедрой физики и химии ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет» Стожко Н.Ю.: «Чем обусловлен выбранный состав КТТР CdZnSeS?». Отзыв к.х.н., проф. кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» Шишова А.Ю.:

«Какая стабильность и воспроизводимость полученных сенсорных систем? ...Изучалось ли мешающее влияние компонентов матрицы пробы? Достаточны ли полученные пределы обнаружения и линейные диапазоны для определения глюкозооксидазы в реальных объектах?».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетенцией в области физической химии, наличием публикаций по данной тематике.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлены закономерности изменения оптических и размерных свойств квантовых точек на основе твердых растворов (КТТР) в зависимости от условий высокотемпературного синтеза и модификации поверхности методами лигандного обмена и инкапсуляции в оболочку диоксида кремния; показано, что с возрастанием доли кадмия в смеси вводимых реагентов возрастает число центров нуклеации, что обуславливает нелинейность изменений оптических и размерных свойств;

разработан комплекс высокоэффективных методик лигандного обмена для КТТР состава CdZnSeS с применением ряда тиольных соединений;

объяснено возрастание квантового выхода фотолюминесценции КТТР при модификации тиольными соединениями с позиции пассивации поверхности наночастиц тиольной серой;

предложено объяснение лигандного обмена без введения депротонирующего агента с позиции теории жестких и мягких кислот и оснований.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлена взаимосвязь оптических и размерных свойств КТТР состава CdZnSeS с условиями их синтеза и модификации;

доказана возможность осуществления лигандного обмена без применения депротонирующего агента в органической неполярной дисперсионной среде для КТТР состава CdZnSeS;

предложено объяснение выявленного эффекта увеличения интенсивности фотолюминесценции при модификации КТТР состава CdZnSeS рядом тиольных соединений;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования: фотолюминесцентная спектроскопия в стационарном и время-разрешенном вариантах; абсорбционная электронная и инфракрасная спектроскопия; просвечивающая

и сканирующая электронная микроскопия; энергодисперсионная спектроскопия; рентгеновская дифрактометрия.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан комплекс простых и воспроизводимых методик синтеза и модификации КТТР состава $CdZnSeS$ с целью получения фотолюминесцентных наночастиц с оптимальными свойствами;

КТТР состава $CdZnSeS$ впервые применены в модельной аналитической системе на основе ферментативного тушения фотолюминесценции КТТР в присутствии глюкозооксидазы, доказана потенциальная значимость КТТР состава $CdZnSeS$, стабилизированных тиольными соединениями, для применения в ферментативном фотолюминесцентном анализе;

представлены методические рекомендации по эффективной модификации поверхности КТТР.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: для экспериментальных работ достоверность полученных результатов подтверждается применяемыми современными методами сбора и статистической обработки экспериментальной информации, согласием результатов эксперимента и литературных данных независимых источников по смежной тематике, опубликованием основных положений диссертации в профильных журналах по тематике исследования.

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов, написании научных статей.

В ходе защиты диссертации были озвучены следующие замечания и вопросы:

Официальный оппонент Букреева Т.В.: «В литобзоре ... методикам синтеза ... не уделено должного внимания. ...Методика высокотемпературного металлоорганического синтеза широко известна и распространена, но в каком именно виде она выбрана? ...При описании методики одностадийного высокотемпературного металлоорганического синтеза есть ссылка только на работу самого диссертанта. Какие методики взяты автором за основу? ...Остается открытым вопрос количественного выхода частиц в результате синтеза... Что именно фиксировали и как, хотя бы оценочно, меняется выход...? На стр. 53 диссертации написано:

«Определено, что оптимальной конфигурацией температурного режима является ... 310 ± 5 »... На основании каких результатов именно этот режим признан оптимальным, в тексте не указано... В заключении ... «Показана склонность КТТР, модифицированных 2-меркаптоэтанолом к агрегации». На стр. 76: ... меркаптоэтанол не имеет карбоксильной группы на противоположной стороне молекулы..., поэтому величина поверхностного потенциала ... меньше... Однако дзета-потенциал гидрофилизированных наночастиц не определяли... По оформлению: Рисунок 4 автореферата содержит отмеченные разными цветами положения пиков чистых компонентов ..., но в подписи к рисунку это не указано...».

Официальный оппонент Райтман О.А.: «В литературном обзоре недостаточно внимания уделено рассмотрению различных методов синтеза квантовых точек. В разделах 1.2 и 1.3 литературного обзора ... повсеместно рассматриваются их фотоэлектрические свойства, в то время как основным направлением представленной диссертационной работы являлось изучение фотолюминесцентных характеристик... На странице 28 ... постулируется, что «Количественный анализ основан на зависимости количества аналита от интенсивности фотолюминесценции». Скорее всего ... автор имел в виду зависимость интенсивности фотолюминесценции от количества аналита... При описании экспериментальной части ... отсутствует обоснование выбора ... светодиода с длиной волны 359 нм... Не вполне понятно, для чего на рисунке 13 в разделе 3.2.2 приведены спектры поглощения... При описании процесса наращивания оболочки ZnS ... в разделе 3.3 следовало бы ... соотнести понятие «условной оболочки» с реальной толщиной ... слоя... 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... На странице 93 написано «Зависимость Штерна-Фольмера носит выраженный нелинейный характер», что совсем не соответствует зависимостям, приведенным на рисунке 35Б... В тексте диссертационной работы присутствует некоторое количество грамматических ошибок, опечаток, неточностей и неудачных выражений...».

Официальные оппоненты отметили, что высказанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают общего положительного впечатления о работе.

Соискатель Дрозд Даниил Дмитриевич ответил на все вопросы, задаваемые ему в ходе заседания, согласился с частью замечаний и привел собственную аргументацию относительно выбора полупроводникового состава квантовых точек, представленных в работе.

В процессе дискуссии выступили члены диссертационного совета: проф. Панкратов А.Н., проф. Казаринов И.А., проф. Кузьмина Р.И., проф. Бурмистрова Н.А., проф. Кривенько А.П. Членами диссертационного совета были отмечены положительные стороны работы, критических замечаний высказано не было.

На заседании 15 февраля 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Дрозду Д.Д. ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии в области направленного синтеза и модифицирования поверхности квантовых точек на основе твердых растворов состава CdZnSeS, а также совершенствования их люминесцентных характеристик.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 15, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета
15 февраля 2024 г.



Кривенько Аделя Павловна

Русанова Татьяна Юрьевна