

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе **С.В.Измоденовой** «КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЁННЫХ МОЛЕКУЛ В СИСТЕМАХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ И КЛАСТЕРОВ» представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, специальность 01.04.05 – оптика

Несмотря на огромное число публикаций в области наноструктур необходимо отметить исследования, проведенные в диссертации на масштабах, соизмеримых с размером молекул. На этих масштабах кинетика реакции фотоактивных центров начинает значительно отличаться от кинетики протекания процессов в однородной среде и становится зависимой от геометрической конфигурации наноструктуры.

Диссертант обратился к известному методу бимолекулярного зонда, представляющий собой пару взаимодействующих молекул фотоактивных центров – донора и акцептора (ДА-пару). Данный зонд является чувствительным к изменениям, происходящим на наномасштабах. Другим процессом, исследованным в диссертации является кросс-аннигиляция между триплет-возбуждёнными центрами (Т-центрами) и синглет-возбуждёнными молекулами кислорода, которая также чувствительна к нанометровым конфигурациям системы

Благодаря этому, тематика диссертационной работы С.В.Измоденовой представляет значительный научный интерес и, несомненно, является *актуальной*.

Целью диссертации явились теоретические и экспериментальные исследования процессов переноса энергии электронного возбуждения и кросс-аннигиляции, а также особенности протекания этих процессов как в нанополостях, так и на поверхности наночастиц различной формы

Результаты работы диссертанта представляют интерес при создании датчика молекулярного кислорода, а также могут применяться для установления размера и формы нанополостей пористых материалов и наночастиц.

Автор разумно представил результаты исследования в виде пяти глав, посвященных как обзору литературы, методикам, так и описанию и обсуждению экспериментальных результатов.

Первая глава, содержит ряд обзорных положений, в частности рассматриваются существующие методы регистрации и интерпретации сигналов (спектральных и время-разрешённых) люминесценции, которые сопровождают возникающие в наноструктуре процессы переноса энергии и кросс-аннигиляции.

Представляется важным оценка влияния металлических комплексов на процесс переноса энергии электронного возбуждения между донором и акцептором, а также для его применения на практике.

Диссертант продемонстрировал понимание сложных физических процессов, приводя литературные данные о зависимости процессов переноса энергии и кросс-аннигиляции от различных параметров среды.

Во **Второй главе** приведены экспериментальные методы и методические пояснения о приготовлении люминесцентных водных растворов, а также растворов обратных мицелл с растворёнными в водном пуле красителями. Представляет интерес установка, для наблюдения время-разрешённых сигналов замедленной флуоресценции используемая для выполнения диссертационной работы. К сожалению, временное разрешение ограничено длительностью импульса 10 нс лазерной накачки (YAG: Nd³⁺). *Диссертант ошибочно пишет «IAG» (sic!).*

Исследование процессов переноса энергии и кросс-аннигиляции внутри нанопор сферической и цилиндрической формы анализируются в **Третьей главе** диссертации. Представляет интерес модель

квазистатического безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами донора и акцептора при их локализации на полимерной цепи внутри сферической полости при наличии подвижности одного из реагентов.

Следует отметить заключение диссертанта о чувствительности данного процесса как к механизму переноса энергии (обменный или диполь-дипольный), так и к особенностям наноструктуры: радиусу нанопоры, конформации полимерной цепи с фотоактивными центрами (в центре или по поверхности полости) и её подвижности.

Диссертантом просчитана математическая модель кросс-аннигиляции электронных возбуждений Т-центров, локализованных на поверхности сферической полости, со свободно блуждающими молекулами O_2 . *Отмеченное в выводах утверждение «Проведённые экспериментальные исследования подтвердили корректность теоретических расчётов» требует пояснения.*

Стоит отметить вывод о наибольшей чувствительности к радиусу сферической поры из всех рассмотренных систем центральное распределение макромолекулы с Т-центрами в нанопоре.

В Четвертой главе приведены результаты исследований переноса энергии и кросс-аннигиляции на поверхности наночастиц. Проведено исследование процесса кросс-аннигиляции Т-центров, закреплённых на полимерной цепи, со свободно блуждающими молекулами кислорода в окрестности наночастицы сферической или цилиндрической формы в условиях её проницаемости и непроницаемости для молекул кислорода.

В случае протекания реакции кросс-аннигиляции вблизи проницаемого наноцилиндра, кинетика замедленной флуоресценции оказывается чувствительной к подвижности молекул кислорода. *Автор диссертации показал, что увеличение коэффициента диффузии в 5 раз приводит к трёхкратному сокращению времени жизни ЗФ и к*

увеличению интенсивности флуоресценции. *Отмеченные в диссертации оценки процентных величин требуют экспериментальных проверок.*

Кинетика люминесценции донорных центров при тушении молекулами акцептора в присутствии металлических наночастиц рассмотрена в **Пятой главе** диссертации.

Диссертант утверждает, что влияние металлической наночастицы на скорость безызлучательной передачи энергии формируется как добавка к обычной фёрстеровской скорости передачи энергии, зависящая от поляризуемости самой наночастицы, донор-акцепторных расстояний, а также от характеристик донорно-акцепторной пары.

Наиболее важным выводом данной главы являются результаты экспериментального исследования безызлучательного переноса энергии с донора на акцептор в присутствии Ag наночастицы в системе обратных мицелл. Диссертант показал, что эффективность безызлучательного переноса в присутствии наночастицы повышается. Требуется пояснения по определению квантовых выходов донор-акцепторной пары в растворе с наночастицами и без них, приведённые на рисунке.

В целом диссертационная работа выполнена на хорошем научном уровне, что подтверждается публикациями в журналах (*жаль, что нет публикаций в высокорейтинговых!*) и докладами на большом количестве конференций.

К недостаткам данной работы, помимо некоторых отмеченных в тексте курсивом, можно отнести следующее:

(1). Приведенные в ряде мест диссертации кинетические кривые свидетельствуют о быстрых (субнаносекундных) процессах. Например, временные изменения люминесценции донора, взаимодействующего с акцептором, оба закреплены на полимерной цепи вблизи сферической.

Возможности экспериментальной методики (**Глава вторая**) явно не позволяют провести проверку.

(2). Упоминание в диссертации об обменном взаимодействии не исследовано, хотя на малых расстояниях его роль при переносе энергии электронного возбуждения весьма значительна.

Общее впечатление о диссертационной работе С.В.Изможеновой положительное, диссертант продемонстрировал понимание изучаемых эффектов и изрядное экспериментальное мастерство. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Автореферат соответствует тексту диссертационной работы.

Официальный оппонент

Заведующий Отделом люминесценции им.С.И.Вавилова

Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

доктор физ.-мат.наук, профессор


А.Г.Витухновский

Подпись А.Г.Витухновского подтверждаю

и.о.Ученый секретарь

Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

доктор физ.-мат.наук


С.А.Богачев

