

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной
работе ОГУ, профессор



С.Н. Летута

«4» марта 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» (ОГУ)
на диссертационную работу Цибульниковой Анны Владимировны на тему:
«Плазмонное усиление фотопроцессов в молекулах люминофоров и их комплексах под влиянием наночастиц серебра и золота в полимерных пленках»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – «Оптика»

Способность металлических наночастиц, находящихся в электромагнитном поле, изменять характеристики этого поля особенно существенным образом вблизи проводящих поверхностей, широко используются в различных областях физики, химии, биологии и связанных с ними нанотехнологиях. Ближнее поле, формируемое локальными плазмонными модами, влияет на радиационные переходы в молекулах, изменяет скорость безызлучательного межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения и, по-видимому, способно привести и к другим, еще мало изученным переменам в характере протекания атомно-молекулярных процессов.

Диссертационная работа Цибульниковой А.В. посвящена исследованию особенностей трансформации энергии электронного возбуждения молекул и их комплексов в полимерных пленках с внедренными металлическими наночастицами, либо размещенными на шероховатых металлических подложках. Для измерения оптических спектров поглощения, люминесценции и комбинационного рассеяния в работе использовалось современное спектрометрическое оборудование, а импульсные лазерные и традиционные источники излучения (длительностью 2-200 пс) вместе с сопутствующей фотоприемной аппаратурой позволяли осуществлять регистрацию импульсных сигналов свечения с субнаносекундным временным разрешением. Времена жизни быстрой флуоресценции измеряли в режиме счета фотонов. Обработка сигналов производилась с учетом формы импульса возбуждающего источника. Погрешность определения времени жизни быстрой флуоресценции составляла 0,01 нс. Использование совре-

менной измерительной аппаратуры позволило Цибульниковой А.В. осуществлять спектрохроиметрирование радиационных и безызлучательных молекулярных процессов в наиболее интересных временных диапазонах их развития, чувствительных к изменениям условий их протекания.

Ознакомление с литературными источниками по теме диссертации дало основание ее автору считать приоритетными такие задачи как установление возможности влияния плазмонов, генерируемых в наночастицах золота (лазерный абляционный синтез) на процессы переноса энергии электронного возбуждения между молекулой-сенсбилизатором и молекулой кислорода в тонких пленках поливинилбутираля (ПВБ); определение возможности и степени влияния проводящих наночастиц на люминесценцию и время жизни синглетного кислорода, а также на скорость парной аннигиляции возбужденных состояний кислорода и триплетных молекул сенсбилизатора; регистрация проявлений плазмонного резонанса в электрохимически осажденных нанопористых серебряных поверхностях в спектрах гигантского комбинационного рассеяния молекул родамина 6Ж окрашенных пленок поливинилового спирта (ПВС) различной толщины; обнаружение эффекта плазмонного увеличения интенсивности флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей в полимерных пленках ПВС; установление влияния локальных плазмонов серебряных наночастиц различных размеров на скорость синглет-синглетного переноса энергии в донорно-акцепторных парах красителей в металлизированных пленках ПВС; определение масштаба дистанционного влияния плазмонных колебаний в наночастицах на молекулы, размещенные в ближнем поле, и другие аналогичные проблемы.

Для измерения размеров используемых в экспериментах наночастиц применялся метод динамического рассеяния света. В результате были получены средние радиусы наночастиц металлов (Au, Ag) в различных растворах (вода, спирт), которые в последующем применялись для приготовления исследуемых полимерных пленок.

Для получения серебряной поверхности с заданной шероховатостью автором диссертации был использован метод анодного растворения катодного покрытия в электролите серебрения. Изменение шероховатости поверхности производилось путем анодного растворения при заданной плотности тока (около 5 mA/cm^2) серебряного слоя толщиной 0,5 мкм. Из представленных в диссертации фотографий сканов поверхностей серебряных пленок видно, что размеры зерен удалось варьировать в диапазоне значений от 0,5 до 3 мкм. Анодное растворение 0,5 мкм слоя приводило к уменьшению размера зерен до 300 нм и менее.

Для решения задачи о синглет-синглетном переносе энергии электронного возбуждения с плазмонным ассистированием была выбрана пара органических красителей эозин-метиленовый голубой по причине значительного перекрывания спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора. В подготовке к эксперименту оба красителя подвергались дополнительной очистке посредством перекристаллизации из спиртового раствора. Для приготовления ок-

рашенных полимерных пленок с наночастицами использовался спиртовой раствор красителей с добавлением абляционных наночастиц серебра. В экспериментах по исследованию влияния наночастиц золота на обменные процессы в контактных комплексах молекул использовались кислородопроницаемые пленки (20 мкм) поливинилбутираля, допированного эозином с наночастицами золота, полученными методом лазерной абляции в спирте. Используемые методики пробоподготовки обеспечивали получение образцов свободных от неконтролируемых примесей, способных вызвать побочные эффекты и повлиять на интерпретацию результатов измерений.

В результате выполненных в диссертации исследований были получены новые, интересные, а иногда и неожиданные результаты. Так, например, было показано, что концентрационные (по наночастицам) зависимости интенсивности молекулярной люминесценции окрашенных растворов носят немонотонный характер, т.е. «разгорание» свечения в разбавленных системах сменяется его гашением в концентрированных. Этот эффект находит подтверждение в экспериментах и других авторов и может быть обоснован с позиций современных теоретических представлений наноплазмоники.

В то же время, в отличие от работ других авторов, из экспериментальных данных Цибульниковой А.В. следует, что в ряде случаев времена жизни люминесценции красителей возрастают в присутствии наночастиц серебра, что является нетипичным для таких систем и потребует независимых экспериментальных подтверждений, а при их наличии – нетривиальных обобщений существующих модельных представлений о взаимодействии возбужденных молекул с металлическими наночастицами.

Представляет интерес и результат, полученный при экспериментальном исследовании проявления плазмонных эффектов, вызванных наночастицами золота, в запрещенном по спину синглет-триплетном переносе энергии в бинарной молекулярной системе «родамин 6Ж - акрифлавин» в пленках поливинилового спирта. По мнению автора диссертации влияние локального поля наночастиц выражается здесь в возмущении спин-орбитальной связи в молекулах акрифлавина. Вместе с этим, однако, возможна реализация дополнительного диполь-дипольного взаимодействия без перенормировки спин-орбитального. Какому из механизмов следует отдать предпочтение – смогут прояснить лишь дополнительные исследования по данному вопросу.

Реакция аннигиляции триплет-возбужденных состояний органических молекул с синглетными электронными дельта-возбуждениями молекулярного кислорода разрешена по спину и спин-селективной не является. Однако влияние плазмонных колебаний в металлических наночастицах посредством воздействия локальным полем на орбитальные электронные моды молекул кислорода в принципе возможно из соображений общего характера. По этой причине вызывают безусловный интерес прямые эксперименты по обнаружению такого влияния на процесс обменно-резонансной кросс-аннигиляции электронных возбуждений с участием молекул кислорода. В первую очередь – своей непредвзятостью и дерзостью постановки проблемы. В диссертации приведены обнару-

женные результаты такого влияния, что дает важную информацию для осмысления роли ближнего поля плазмонных колебаний в модификации спин-орбитального взаимодействия в молекулах и комплексах, расположенных вблизи наночастиц.

К недостаткам работы можно отнести отсутствие оценок эффективности возмущающего действия ближнего поля плазмонных наночастиц на орбитальное движение электронов в молекулах люминофоров и сенсibilизаторов хотя бы по порядку величины. Было бы важно произвести сравнение различных механизмов действия этого поля на радиационные и безызлучательные каналы распада электронно-возбужденных состояний молекул.

Вместе с тем, все эти замечания ни в малейшей степени не снижают заслуг соискателя ученой степени в получении важных и интересных результатов исследования, а сами результаты достойны высших оценок, равно как и труд диссертанта в целом.

В диссертационной работе Цибульниковой А.В. обнаружен целый ряд новых экспериментальных фактов, характерных для окрашенных полимерных слоев с внедренными наночастицами благородных металлов, предложены оригинальные подходы к решению некоторых фундаментальных и прикладных проблем молекулярной фотоники и наноплазмоники, с возможными применениями их в квантовой и молекулярной электронике, биосенсорике, клеточной и молекулярной биологии. Представленная к защите диссертационная работа отвечает всем необходимым требованиям ВАК России в отношении актуальности, научной новизны и практической значимости полученных в ней результатов.

Результаты исследований автора диссертации могут быть использованы в таких научных и образовательных учреждениях России как: Институт общей физики РАН, Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Институт физики твердого тела РАН, Институт химической физики РАН, Институт биохимической физики РАН, Институт физики микроструктур РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Саратовский государственный университет, Оренбургский государственный университет, а также в других вузах и научных центрах страны.

Приведенные в работе результаты и выводы не противоречат современным концепциям, установившимся, в настоящее время, в физической электронике наноструктур, молекулярной электронике и оптике, физике и химии дисперсных систем, и более широко – физике конденсированных сред, а также и других разделах науки, имеющих прямое отношение к теме диссертации. Достоверность результатов подтверждается этой непротиворечивостью – с одной стороны, и использованием современных экспериментальных и расчетных методов исследования – с другой.

Диссертация Цибульниковой Анны Владимировны рассматривалась на расширенном научном семинаре Центра лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, получила одобрение ведущих специалистов профильных научных учреждений г. Оренбурга, а настоящий

отзыв был одобрен на заседании Научно-технического совета ОГУ 3 марта 2016 г., протокол № 6.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Цибульниковой Анны Владимировны отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» на соискание ученой степени кандидата наук, является квалификационной работой соответствующего уровня, диссертант, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика, а Оренбургский государственный университет, как ведущая организация, назначенная Специализированным советом Д 501.001.45 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, дает в этом соискателю Цибульниковой Анне Владимировне соответствующую рекомендацию.

Отзыв составил:

Директор Центра лазерной и информационной биофизики ОГУ, доктор физ.-мат. наук, профессор



М.Г. Кучеренко

03.03.2016

Сведения о лице, утвердившем отзыв: Летута Сергей Николаевич, д.ф.-м.н., профессор, проректор по научной работе ОГУ, адрес 460018, Россия, г. Оренбург, пр. Победы, 13. Тел. (35-32) 77-66-35, e-mail: letuta@com.osu.ru

Сведения о составителе отзыва: Кучеренко Михаил Геннадьевич, д.ф.-м.н., профессор, директор Центра лазерной и информационной биофизики ОГУ, адрес 460018, Россия, г. Оренбург, пр. Победы, 13. Тел. (35-32) 37-24-57, e-mail: rphys@mail.osu.ru