

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Орловой Анны Олеговны на диссертацию Колесникова Ильи Евгеньевича на тему «Люминесцентная термометрия на основе неорганических, металлоорганических и органических соединений: принципы, подходы и приложения», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

В диссертационной работе Колесникова И.Е. представлены и обобщены результаты исследований нового класса бесконтактных температурных сенсоров – люминесцентных термометров, построенных на основе соединений различной природы. Разрабатываются научные основы создания и изучаются принципы функционирования люминесцентных материалов, использующих для определения температуры разные температурно-зависимые параметры. Такие бесконтактные термометры находят все более широкое применение в различных областях науки и техники.

Диссертация имеет традиционную структуру: работа включает в себя введение, 7 глав, заключение и список литературы. Общий объем работы составляет 324 страницы текста, включая 237 рисунков, 31 таблицу. Библиографический список содержит 426 наименований. Необходимо ответить, что диссертация выполнена при финансовой поддержке грантов Российского Научного Фонда и Российского фонда фундаментальных исследований.

Первая глава представляет собой литературный обзор работ, где представлены результаты исследований материалов, протестированных в качестве потенциальных люминесцентных термометров, включающих флуоресцентные белки, наногели, полимеры, органико-неорганические гибриды, наноалмазы, металлоорганические каркасы, органические красители, полупроводниковые квантовые точки и наночастицы, легированные редкоземельными ионами. Детально описаны преимущества и недостатки этих материалов. Проведенный анализ литературных источников показал, что на данный момент не существует универсального термометра, который является оптимальным для всех практических применений. Данное обстоятельство требует существенного расширения подходов к реализации оптической термометрии на материалы разных типов и рассмотрения принципов термометрии для таких систем с единых позиций с целью установления закономерностей, позволяющих предложить способы улучшения термометрических характеристик.

Во **второй главе** диссертации описываются способы синтеза объектов исследования. Особое внимание уделено синтезу нанокристаллических оксидных частиц

различного состава с помощью модифицированных методов Печини. Для изучения физико-химических и функциональных свойств образцов автором был использован широкий ряд экспериментальных методик, включающий рентгеноструктурный анализ, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопию, спектроскопию поглощения и спектроскопию люминесценции. Также проведено сравнение различных способов расчета соотношения интенсивностей для ратиометрического подхода и температурного разрешения.

Наиболее обширная **третья глава** посвящена детальному изучению структуры, морфологии, люминесцентных и термометрических свойств оптических температурных сенсоров с одним активным центром. Ратиометрическая люминесцентная термометрия продемонстрирована на примере нанокристаллических частиц, легированных различными редкоземельными ионами: Nd^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} . Показано, что принцип функционирования изученных температурных сенсоров основан на перераспределении электронов между температурно-связанными электронными уровнями или штарковскими подуровнями редкоземельных ионов. Продемонстрировано использование спектрального положения и ширины люминесцентных линий переходов редкоземельных ионов в качестве температурно-чувствительных параметров для определения температуры в широком диапазоне 123–873 К. Впервые предложено использовать температурно-индуцированный сдвиг полосы переноса заряда в кристаллической матрице YVO_4 для мультипараметрической люминесцентной термометрии на примере нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$). Показано, что происходящие в температурно-несвязанных уровнях ионов Tm^{3+} процессы кросс-релаксации позволяют реализовать ратиометрическую оптическую термометрию. Исследованные четырехъядерные и биядерные медные комплексы, а также свободные и замещенные порфирины продемонстрировали мультипараметрическую люминесцентную термометрию.

Четвертая глава содержит результаты исследования люминесцентных температурных сенсоров с двумя активными центрами. Установлено, что люминесцентная термометрия с использованием материалов, легированных двумя различными редкоземельными ионами, основана на различной скорости тушения люминесценции в каждом ионе, а также процессе передачи энергии между ними. Показано, что тип дисперсной системы и механизм возбуждения люминесценции оказывает существенное влияние на термометрические характеристики рассматриваемых люминофоров. Продемонстрирована ратиометрическая люминесцентная термометрия с использованием

материала $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, которая основана на различном характере и температурной зависимости интенсивности излучения в ионах Eu^{2+} (5d–4f переход) и Eu^{3+} (4f–4f переходы). Наличие собственной люминесценции кристаллической матрицы позволяет использовать монолегированные наночастицы $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ с небольшой концентрацией РЗИ в качестве двухцентровых ратиометрических термометров с субградусным разрешением.

В пятой главе описаны и продемонстрированы различные способы улучшения термометрических характеристик люминесцентных термометров. Автором разработана методика расчета соотношения интенсивностей люминесценции «пик-к-провалу», позволяющая существенно улучшить термометрические характеристики – относительную тепловую чувствительность и температурное разрешение по сравнению со стандартной методикой «пик-к-пику». Показано, что данная методика применима для люминесцентных термометров разной природы: неорганических нанокристаллических наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и водорастворимых порфиринов. Установлено, что покрытие нанотермометров оболочкой SiO_2 приводит к росту тепловой чувствительности, причем ее значения монотонно растут вместе с увеличением толщины оболочки.

Шестая глава посвящена демонстрации применимости исследованных люминесцентных термометров в реальных прикладных задачах. Показано применение наночастиц, легированных ионами неодима, в биомедицине путем проведения модельных экспериментов в биологических тканях *ex vivo*. Кроме того, данные наночастицы могут найти успешное применение в качестве многофункциональных агентов для контролируемой фототермической терапии благодаря эффективному преобразованию оптической энергии в тепло. Водорастворимый порфирин был успешно введен в клетки СНО и HeLa с последующим использованием для внутриклеточной термометрии.

В отличие от предыдущих глав диссертации, посвященных обсуждению экспериментальных результатов, в седьмой главе представлены результаты моделирования спектроскопических и термометрических параметров серии ратиометрических люминесцентных термометров на базе ионов европия. Предложенное моделирование позволяет рассчитать максимально достижимую относительную тепловую чувствительность люминесцентного термометра и оценить перспективность его применения.

Несмотря на очевидные сильные стороны, работа не лишена недостатков и вызывает следующие вопросы и замечания.

1. В главе 3 (раздел 3.1.1) показано, что оптимальный % легирования матрицы YVO_4 ионами неодима, при котором наблюдается максимальная интенсивность люминесценции образцов, различается в 8 раз, и составляет 0,3 ат.% и 2,4 ат.% в случае фотовозбуждения РЗИ через матрицу YVO_4 и при прямом возбуждении в электронном переходе Nd^{3+} , соответственно. Обнаруженное различие объясняется возможностью обратного переноса энергии фотовозбуждения от РЗИ к матрице. Данное утверждение требует более детального пояснения, поскольку остается непонятным как способ фотовозбуждения донора, в данном случае ионов неодима, может влиять на вероятность передачи энергии к акцептору.
2. В работе исследовалось влияние степени легирования ионами неодима (0,6 %; 2,4 % и 4,8%) матрицы YVO_4 на относительную тепловую чувствительность (S_T). Показано, что относительная тепловая чувствительность практически не зависит от степени легирования при использовании соотношения интенсивностей люминесценции двух излучательных переходов и имеет выраженный максимум, соответствующий образцам с 2,4 % легирования (таблица 3.3, с. 80), при использовании изменения спектрального положения полосы люминесценции или ее полуширины для детектирования температуры. Из сравнения с данными по интенсивности люминесценции образцов с разной степенью легирования (рис.3.4 б) видна явная корреляция величины тепловой чувствительности и интенсивности люминесценции образцов. Означает ли это, что ратиометрический подход в общем случае является более надежным и воспроизводимым способом определения температуры по люминесцентному отклику в сравнении с использованием смещения положения полосы люминесценции и изменения ее полуширины, поскольку демонстрирует слабую зависимость от уровня интенсивности люминесценции микро- и нанотермометра?
3. Кривые затухания люминесценции в образцах $Y_2O_3:Nd^{3+}$ с разной степенью легирования (рис. 3.23б) аппроксимировались биэкспоненциальной функцией (формула 3.11). Чем обусловлено наличие двух экспонент в распаде люминесценции ионов неодима в матрице Y_2O_3 ?
4. Для большинства рассмотренных в работе образцов температурные зависимости люминесцентных параметров (LIR , величины смещения полосы люминесценции, изменения ширины полосы люминесценции) носят монотонный характер. Однако в ряде случаев в зависимости абсолютной тепловой чувствительности от температуры наблюдаются выраженные максимумы или минимумы, как например, в случае абсолютной тепловой чувствительности для образца $YVO_4:Eu^{3+}$ 16 ат.%,

приведенной на рисунке 3.65д. На основании анализа совокупности всех полученных результатов по температурной зависимости люминесцентного отклика РЗИ (Nd^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+}) в синтезированных образцах может ли быть сделано предположение о причинах наблюдаемой немонотонности?

5. В случае применения порфиринов в качестве люминесцентных температурных датчиков в работе предложено использовать температурную зависимость отношения интенсивности люминесценции двух переходов (0-0) и (0-1) из одного возбужденного состояния или температурные зависимости времен затухания люминесценции данных переходов. Возникновение разной температурной зависимости для переходов (0-0) и (0-1) в случае порфиринов объясняется смещением равновесия между тауомерами порфирина с ростом температуры, что может вызвать изменение интенсивности излучательных переходов (0-0) и (0-1) и, как следствие, возникновение температурной зависимости отношения их интенсивности люминесценции. Наблюдаемый эффект представляется очень интересным, однако неочевидна связь между наблюдаемой тауомерией порфирина в возбужденном состоянии и возникновением наблюдаемой температурной зависимости отношения интенсивности люминесценции двух переходов. В частности, возникает вопрос, не наблюдалось ли аналогичной зависимости в спектрах электронного поглощения порфирина в области перехода S_0-S_1 ? Также хочется отметить слабо выраженную температурную зависимость характерного времени затухания для обоих излучательных переходов, (0-0) и (0-1), что предъявляет повышенные требования к способу регистрации распада люминесценции порфирина и переводит измерения время-разрешенного люминесцентного отклика от образца в разряд прецизионных.
6. В работе предложено использовать порфирины в качестве мультимодального агента для ФДТ и ФТТ в предположении, что при низкой интенсивности возбуждающего электромагнитного излучения порфирин может использоваться как люминесцентный термометр, а при повышении интенсивности возбуждающего света – в качестве фотосенсибилизатора генерации активных форм (АФК) кислорода или локального нагрева, вызывающего гипертермический эффект. Однако наибольший интерес представляла бы возможность одновременного использования порфиринов в качестве люминесцентного термометра и генератора АФК при высокой плотности мощности возбуждающего излучения. Была ли сделана оценка минимального значения температуры, начиная с которого

применение порфирина в качестве люминесцентного термометра становится некорректным?

7. Одним из важных преимуществ люминесцентных микро- и нанотермометров по сравнению со стандартными термометрами является возможность их применения для задач мониторинга температуры в режиме реального времени. Для ряда задач временное разрешение является принципиальным. В работе показано, что наращивание оболочки SiO_2 толщиной 12-18 нм на наночастицы $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ позволяет увеличить тепловую чувствительность и не влияет на температурное разрешение, при этом представляется важным вопрос о влиянии оболочки SiO_2 на временное разрешение нанотермометра. Предпринималась ли в работе попытка оценить этот параметр?

Указанные критические замечания и вопросы не изменяют общего положительного впечатления от высокого научного уровня работы. Диссертация Колесникова Ильи Евгеньевича на тему «Люминесцентная термометрия на основе неорганических, металлоорганических и органических соединений: принципы, подходы и приложения» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Колесников Илья Евгеньевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

Д.ф.-м.н., доцент, ведущий профессор

факультета Фотоники Университета ИТМО

Орлова Анна Олеговна

19.01.2023

Подпись Орловой А.О.
удостоверяю
Менеджер ОПС
Пономарева О.В

