Отзыв

официального оппонента д.х.н. Кузьмина Владимира Александровича на диссертацию Курочкина Никиты Сергеевича «Оптические свойства нанокристаллов в плазмонных наноантеннах и диэлектрических средах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 «Оптика»

Актуальность темы

В последнее время особый интерес привлекают плазмонные нанопатч антенны, позволяющие многократно увеличить скорость процессов спонтанного испускания благодаря увеличению локальной плотности фотонных состояний. Структура нанопатч антенны позволяет достигать величин коэффициента Парселла до тысячи и более. Повышение скоростных характеристик излучателей благодаря устройствам типа нанопатч антенн важно для увеличения эффективности быстродействующих светоизлучающих устройств и быстродействующих источников одиночных фотонов. Наноантенны могут быть применены для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния, в создании мемристорной памяти, плазмонных сенсоров, фотодетекторов и оптических нанопереключателей. Актуальным является также применение наноантенн при создании приемников ИК излучения.

Таким образом, исследование оптических наноантенн, в частности, нанопатч антенн является на сегодняшний день актуальной научной задачей.

Общая оценка содержания диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 133 страницы текста, в том числе 53 рисунков и 134 наименований в списке литературы.

Во **введении** автор обосновывает актуальность, научную новизну, научную и практическую ценность работы, достоверность полученных результатов, формулирует защищаемые положения и свой личный вклад.

Глава 1 является обзороной и представляет собой анализ литературных данных по тематике исследования. Приведен краткий анализ оптических антенн, источников одиночных фотонов и детекторов ИК диапазона на базе коллоидных квантовых точек.

В **Главе 2** изложена техника проведения экспериментов и особенности технологии изготовления нанопатч антенн. Рассмотрены методики измерения параметров наноантенн и квантовых излучателей (спектральных и кинетических) и последующей обработки полученных результатов. Отдельная часть главы посвящена методу коррелированного счета одиночных фотонов и методу Хэнбери Брауна-Твисса.

Глава 3 посвящена исследованию источников одиночных фотонов на базе коллоидных квантовых точек и центров окраски в наноалмазах, а также исследованию процессов переноса энергии в слое коллоидных квантовых точек с различными лигандами и органической матрицей TPD. Получена зависимость константы скорости переноса от расстояния между молекулами органического материала и квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS, сделан вывод о ферстеровском механизме передачи возбуждения.

В **Главе 4** диссертации рассмотрены гибридные системы наноантенн и коллоидных квантовых точек. Основной акцент сделан на нанопатч антеннах треугольной и кубической геометрии. Приведены расчеты зависимостей положения плазмонного резонанса нанопатч антенны от ее геометрических параметров. Получено ускорение спонтанной люминесценции квантовых точек в нанопатч антенне треугольной геометрии до 600 раз и кубической – до 60 раз. Для данных нанопатч антенн построена теоретическая модель. Конец главы посвящен расчету детектора ближнего и среднего ИК диапазона со встречно-штыревыми электродами на основе квантовых точек PbSe.

В **заключении** сформулированы основные результаты диссертации.

Наиболее важные результаты, полученные в диссертации:

1. Продемонстрирована методика наблюдения наночастиц на зеркале в конфокальном микроскопе с помощью перестраиваемого лазерного источника света, не требующая использования дополнительной системы темного поля.

2. Приведено подробное сравнение экспериментальных факторов Парселла и радиационных эффективностей с рассчитанными с учетом неидеальности эмиттера. Получен фактор ускорения люминесценции до 60 раз и фактор усиления интенсивности люминесценции до 330 раз для кубической нанопатч антенны.

3. Проведены теоретические расчеты плазмонных резонансов нанопатч антенны с треугольной серебряной нанопризмой. Вычислены положения резонанса серебряной наночастицы в свободном пространстве, в воде и на стеклянной поверхности. Установлено, что с увеличением размера стороны нанопризмы резонанс смещается в красную область спектра, а с увеличением высоты нанопризмы и расстояния от призмы до металлического слоя — в синюю.

4. Измерены скорости переноса энергии возбуждения между трехслойными коллоидными квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS и органическим комплексом TPD, а также внутри слоя квантовых точек. Установлено, что скорость переноса возбуждения между TPD и квантовыми точками имеет ферстеровский характер, уменьшаясь с увеличением толщины лигандной оболочки наночастиц.

5. Проведены теоретические расчеты поглощения фотодетектора ближнего ИК диапазона на основе коллоидных квантовых точек с массивом плазмонных наноантенн. Получено увеличение поглощения детектора на длине волны резонанса до 5 раз.

Сформулированные в диссертационной работе научные положения и выводы основаны на результатах экспериментальных исследований и теоретического анализа. Результаты получены с использованием современной аппаратуры, общепринятых расчетных методик, пакетов прикладных программ обработки данных. Данные экспериментов согласуются с описанными в диссертации моделями, результаты докладывались на международных и российских конференциях и достаточно полно представлены в виде 7 статей в рецензируемых журналах, 6 из которых входят в Web of Science и Scopus.

Научная и практическая значимость:

Научная значимость работы состоит в получении новой информации об оптических свойствах (положение плазмонного резонанса, радиационная эффективность) перспективного типа плазмонных наноантенн.

С практической точки зрения ценными являются разработанные автором рекомендации по выбору параметров плазмонных наноантенн и методика обнаружения металлических наночастиц на поверхности металла. Результаты, изложенные в диссертации, также могут служить основой для создания быстродействующих источников одиночных фотонов.

Замечания по диссертации:

1. Автором получен большой экспериментальный материал, но многие эксперименты не доведены до логического конца и их обсуждение и интерпретация носит эклектический, качественный, вероятностный и неоднозначный характер.

2. Автор диссертации утверждает, что экспериментально исследован процесс переноса энергии возбуждения с участием трехслойных коллоидных квантовых точек. Эти экспериментальные данные автор объясняет с позиций ферстеровского переноса энергии возбуждения между органическим комплексом TPD и квантовыми точками. Однако, автор не рассматривает и не обсуждает другой возможный механизм диссипации энергии возбуждения – механизм перенос электрона в этой системе.

3. В диссертации имеются опечатки (например, стр. 67 *10 нмм*, надо 10 нм).

Отмеченные недостатки, однако, не снижают общую положительную оценку работы. Диссертационная работа Н.С. Курочкина выполнена на высоком научном уровне и содержит ряд новых результатов, интересных для широкого круга исследователей, работающих в области спектроскопии одиночных объектов и наноплазмоники.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы. На основании текста диссертации можно сделать вывод, что по значимости и актуальности полученных результатов работа Курочкина Никиты Сергеевича «Оптические свойства нанокристаллов в плазмонных наноантеннах и диэлектрических средах» соответствует требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. Автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 «Оптика».

Официальный оппонент

заведующий лабораторией процессов фотосенсибилизации ИБХФ РАН, доктор химических наук, профессор

Кузьмин Владимир Александрович

«02» декабря 2020 г.

119334, Москва, ул. Косыгина, д.4,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт Биохимической Физики им. Н.М. Эмануэля РАН»

Эл. адрес: vladimirkuzmin7@gmail.com. Тел.: 8 (495) 939-73-41.

Подпись Кузьмина Владимира Александровича удостоверяю:

Директор ИБХФ РАН профессор И.Н.Курочкин

02 декабря 2020 года

Список основных публикаций оппонента доктора химических наук В.А. Кузьмина по теме защищаемой диссертации за последние 5 лет:

1. . Egorov, A. E., Kostyukov, A. A., Nekipelova, T. D., Radchenko, A. S., Shibaeva, A. V., Klimovich, M. A., & Kuzmin, V. A. (2020). Photoreduction of the Triplet State of Biscarbocyanine Dye. *High Energy Chemistry*, *54*(2), 142-144.

2. Morozov, V. N., Kolyvanova, M. A., Dement'eva, O. V., Rudoy, V. M., & Kuzmin, V. A. (2020). Fluorescence superquenching of SYBR Green I in crowded DNA by gold nanoparticles. *Journal of Luminescence*, *219*, 116898.

3. Razumov, V. F., Tovstun, S. A., & Kuzmin, V. A. (2019). Experimental Test of the Principle of Microscopic Reversibility in Photoluminescence Decay Kinetics. *JETP Letters*, *110*(5), 323-328.

4. Feldman, T. B., Yakovleva, M. A., Larichev, A. V., Arbukhanova, P. M., Radchenko, A. S., Borzenok, S. A., & Ostrovsky, M. A. (2018). Spectral analysis of fundus autofluorescence pattern as a tool to detect early stages of degeneration in the retina and retinal pigment epithelium. *Eye*, *32*(9), 1440-1448.

5. Radchenko, A. S., Abzaeva, K. A., Korman, D. B., Ostrovskaya, L. A., Kostyukov, A. A., Shibaeva, A. V., & Kuzmin, V. A. (2018). Superquenching of the Fluorescence of Cyanine Dye Intercalated in DNA by Gold Polyacrylate. *High Energy Chemistry*, *52*(3), 266-268.

6. Parra, G. G., Ferreira, L. P., Gonçalves, P. J., Sizova, S. V., Oleinikov, V. A., Morozov, V. N., & Borissevitch, I. E. (2018). Stimulation of cysteine-coated CdSe/ZnS quantum dot luminescence by meso-Tetrakis (p-sulfonato-phenyl) porphyrin. *Nanoscale research letters*, *13*(1), 40.

7. Zinatullina, K. M., Khrameeva, N. P., Kasaikina, O. T., Shapiro, B. I., & Kuzmin, V. A. (2017). Kinetic characteristics of the reaction of resveratrol with peroxyl radicals and natural thiols in aqueous medium. *Russian Chemical Bulletin*, *66*(11), 2145-2151.

8. Kuzmin, V. A., Golovina, G. V., Kostyukov, A. A., Nekipelova, T. D., Podrugina, T. A., Kriveleva, A. S., & Zefirov, N. S. (2016). Spectral and kinetic parameters of photoexcited complexes of albumin and indotricarbocyanine dye with phosphonate substituents. *High Energy Chemistry*, *4*(50), 315-316.

9. E.P. Ivakhnenko, G.V. Romanenko, A.A. Kovalenko, Y.V. Revinskiia, P.A. Knyazev, V.A. Kuzmin, V.I. Minkin, (2018). Reaction of 3,5-di-(tert-butyl)-o-benzoquinone with arylamines developing to the formation of a pentaheterocyclic 12H-quinoxaline[2,3-b]phenoxazine system. *Dyes and Pigments*, 150, 97-104,

10. V. A. Olshevskaya, V. M. Alpatova, A. S. Radchenko, A. A. Ramonova, A.S. Petrova, V.V. Tatarskiy, A.V. Zaitsev, E.G. Kononova, N.S. Ikonnikov, A.A. Kostyukov, A.A. Egorov, M.M. Moisenovich, V.A.Kuzmin, N.A. Bragina, A.A. Shtil, (2019). β-maleimide substituted meso-arylporphyrins: Synthesis, transformations, physico-chemical and antitumor properties, *Dyes and Pigments,* 171, 107760