

О Т З Ы В ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Цибульниковой Анны Владимировны «Плазмонное усиление фотопроцессов в молекулах люминофоров и их комплексах под влиянием наночастиц серебра и золота в полимерных пленках» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика

Диссертационная работа Цибульниковой А.В. посвящена исследованию плазмонного усиления процессов переноса электронной энергии комплексов молекул красителей в полимерных пленках, осажденных на пористых поверхностях серебра и золота.

Актуальность избранной темы определяется тем, что современное развитие молекулярной спектроскопии непосредственно связано с проблемой управления фотофизическими и фотохимическими процессами в молекулярных системах нанометрового диапазона, которые находят применение в области нано- и молекулярной электроники, нанофотоники и наноплазмоники.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Обоснованность научных положений диссертации Цибульниковой А.В. в работе определяется целью и задачами оптических исследований. *Во-первых*, исследован плазмонный диполь-дипольный перенос энергии в электрохимически осажденных серебряных пленках различной шероховатости с проявлением гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) на молекулах родамина Р6Ж (Р6Ж) в пленках поливинилового спирта (ПВС), что экспериментально подтверждает положение о физической и научной значимости процессов плазмонного переноса. *Во-вторых*, при исследовании пикосекундных спектрально-кинетических процессов дезактивации катионных и анионных красителей в ПВС с резонансно-возбужденными НЧ кластеров серебра и золота, были сформулированы и обоснованы новые научные положения об эффективности плазмонных процессов переноса энергии при затухании молекулярной флуоресценции. *В-третьих*, экспериментально и теоретически обоснованы, и экспериментально подтверждены синглет-триплет-триплетный дипольный переноса и обменно-резонансный синглет-триплетный перенос энергии между молекулами красителей, усиливаемый плазмонами НЧ серебра. *В-четвертых*, проведено квантово-механическое обоснование механизмов синглет-триплетной аннигиляции комплексов молекул кислорода и эозина с участием плазмонной энергии НЧ золота в полимерных матрицах.

Основные научные выводы и рекомендации в диссертации Цибульниковой А.В. в целом основаны на исследовании спектрально-кинетических оптических процессов при преобразовании плазмонной энергии на границе металл-диэлектрик с НЧ в полимерной пленке с флуоресцирующим красителем.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность полученных автором результатов и выводов определяется тем, что проведены исследования различными современными оптическими методами, среди которых комплексные спектрально-кинетические исследования времени жизни молекулярной флуоресценции в пикосекундном диапазоне времен, поляризация свечения и отражения частиц, микроскопические спектральные измерения, комбинационное рассеяние, АСМ и электронная микроскопия, энергетические оптические измерения, фотокорреляционные измерения, рассеяния и др. оптические методы с тщательной компьютерной обработкой. Полученные выводы не противоречат существующим воззрениям.

Научная новизна исследований определяется тем, что автору удалось доказать и установить количественную взаимосвязь между эффективностью плазмонного переноса энергии на молекулы красителей в изученных средах от концентрации и распределения наночастиц в среде при разгорании и тушении флуоресценции и фосфоресценции молекул.

Автор детально рассмотрел проявления резонансных плазмонных процессов на металлических пористых серебряных и поверхностях в присутствии молекул красителя родамина 6Ж, оценил эффективность оптических различных каналов преобразования энергии плазмонных полей при усилении флуоресценции и гигантского комбинационного рассеяния от толщины диэлектрических пленок, времени жизни флуоресценции и интенсивности s,p-поляризованного света.

При анализе плазмонных процессов переноса энергии было обнаружено увеличение флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей, связанных с НЧ серебра и золота при пико- и наносекундном способах лазерного возбуждения. Экспериментально подтвержден механизм плазмонного переноса энергии в паре молекул эозин-метиленовый голубой в ПВС, для которой количественно кинетически и энергетически исследована эффективность переноса с учетом поляризации флуоресценции.

Цибульниковой А.В. выполнены результаты по изучению синглет-триплет-триплетного переноса в паре Р6Ж-триафлавин с учетом спектральной поляризуемости НЧ золота, полученных методом фемтосекундной абля-

ции. При этом автор разработал и апробировал математическую модель плазмонного диполь-дипольного переноса и рассчитал полную спектрально-кинетическую схему синглет-триплетных переходов в изучаемой паре молекул красителей родамин бж-трипафлавин.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов. Диссертационная работа Цибульниковой А.В. определяется востребованностью научных и практических результатов экспериментально-теоретических исследований по резонансному переносу плазмонной энергии от НЧ и нанопористых металлических пленок к молекулам красителей и комплексов в полимерной среде.

Научную значимость исследований можно оценить наличием последовательностью экспериментальных доказательств и теоретических моделей с участием плазмонных полей металлических НЧ с возбужденными органическими молекулами. При генерации плазмонной энергии появляется возможность создавать наноизлучатели с применением красителей на пористых серебряных поверхностях, имеющих функциональные наноэлементы для записи и отображения информации в приборах нанофотоники.

Представленные в диссертации результаты спектрально-кинетических процессов о передаче электронной и плазмонной энергии в молекулах и кластерах, позволяют моделировать процессы проникновения плазмонной энергии глубину системы металл-диэлектрик, формировать оптические наноструктуры для различных сенсорных устройств с биологическими молекулами и системами.

В плане практического применения результатов диссертации в биологических процессах можно отметить обнаруженное в работе при сенсibilизации синглетного кислорода триплетными молекулами красителей и усиление переноса плазмонной энергии с НЧ золота на электронные состояния кислорода.

Научной значимостью диссертационной работы Цибульниковой А.В. можно считать опубликованные 26 печатных работ, в том числе 5 работ в изданиях по перечню ВАК, участие в международных конференциях и российском гранте.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Конкретные рекомендации использования выводов диссертации основываются на полученном экспериментально-теоретическом материале. Практические рекомендации представлены по процессу переноса энергии с участием НЧ золота в комплексах синглетного и триплетного кислорода с молекулами эозина в поливинилбутирале. Это позволило автору провести квантово-механический анализ влияния эффективности влияния

НЧ на эволюцию спиновых состояний комплекса пары синглетный кислород-триплетные молекулы.

Оценить содержание диссертации, ее завершенность. В диссертационной работе Цибульниковой А.В. предложены **научно-обоснованные** теоретические и практические подходы к исследованию механизмов резонансного возбуждения поверхностных плазмонов НЧ благородных металлов в полосе поглощения электронной энергии и индуктивно-резонансного диполь-дипольного переноса энергии в молекулах люминофоров и комплексах в полимерных матрицах различной химической природы. Содержание диссертации относится к оптике энергетических процессов, протекающих в молекулярных и наноструктурированных объектах нано- и молекулярной электроники, нанофотоники и наноплазмоники. Научные положения, выводы и рекомендации диссертации в достаточной степени обоснованы и не противостоят существующим воззрениям современной оптики и нанофотоники.

Автореферат диссертации правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация Цибульниковой А.В. «Плазмонное усиление фотопроцессов в молекулах люминофоров и их комплексах под влиянием наночастиц серебра и золота в полимерных пленках» является **законченной** научно-квалификационной работой, в которой проведены экспериментальные спектрально-кинетические исследования процессов переноса и обмена энергией электронного возбуждения в молекулах красителей и комплексах с металлическими НЧ и кластерами, внедренными в полимерные матрицы.

Отметить достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации, высказать мнение о научной работе соискателя в целом. Достоинствам диссертационной работы Цибульниковой А.В., на наш взгляд, является цельное и последовательное изложение механизмов оптических процессов, связанных с безызлучательным переносом энергии при генерации резонансных поверхностных плазмонов на металлических НЧ и металлических нанощероховатых элементах поверхности серебра и золота, при возбуждении комплексов с люминесцирующими молекулами красителей в полимерных пленках. При этом проделана большая теоретико-экспериментальная работа по выявлению спектрально-кинетических особенностей указанных процессов, что в полной мере дополнено оригинальными спектральными и энергетическими количественными данными, полученными при математическом моделировании физических явлений.

К содержанию диссертационной работы Цибульниковой А.В. можно сделать следующие замечания:

1. В р.3.1. в гл.3 в работе экспериментально определена глубина проникновения поверхностных плазмонов в поверхность серебряной пластинки на величину 88 нм. Вместе с тем, в р.3.2. было исследована глубина проникновения гигантского комбинационного рассеяния в пленке поливинилового спирта на глубину до > 5 мкм. Чем можно объяснить такое различие глубины проникновения плазмонного поля в полимерной пленке, осажденной на серебряной пористой пленке, по сравнению с его проникновением в металлическую поверхность?

2. При обсуждении фотопроцессов в молекулах красителей в пленках поливинилового спирта на шероховатых пленках серебра автор использует понятие анодно растворенная поверхность. На наш взгляд, правильнее было бы говорить о различии в состояниях поверхности, используя какой-либо параметр, характеризующий геометрию поверхности.

3. В выводах работы не прозвучало четко различие в оптических свойствах систем, содержащих наночастицы серебра, полученные методом абляции и химическим восстановлением соли серебра.

4. В работе имеются опечатки и стилистические неточности:

С.44 – Написано «Для получения раствора наночастиц серебра и золота был выбран метод лазерной абляции чистого металлического образца в жидкости.»

Надо – «Для получения коллоидных растворов наночастиц серебра и золота был выбран метод лазерной абляции чистого металлического образца в жидкости.»

С. 44 – В тексте «Для сравнения влияния поверхностных плазмонов, генерируемых в НЧ, на процессы переноса энергии использовались НЧ полученные методом химического восстановления из исходного раствора.»

Надо «в целях выяснения роли структуры внутренней сферы НЧ на процессы переноса энергии поверхностных плазмонов получали еще НЧ методом химического восстановления из исходного раствора.»

С.49 В таблице 2.1 указана избыточная точность радиуса наночастиц.

С. 113 В тексте - При псевдоравномерном распределении НЧ серебра и молекул красителей в ПВС НЧ «перекрывает», как минимум, 14-18 молекул красителя.

Надо – «Псевдоравномерное распределение НЧ серебра и молекул красителей в ПВС приводит к тому, что в окрестности НЧ находится как минимум, 14-18 молекул красителя.»

Указанные замечания не имеют принципиального характера и не понижают значимости результатов диссертационной работы Цибульниковой А.В., в которой содержится решение ряда проблем, посвященных изучению безызлучательных процессов переноса энергии при генерации поверхностных плазмонов наночастиц металлов. Полученные результаты имеют существенное значение для прикладной оптики, поскольку определяют новые направления развития и совершенствования оптических методов при исследовании наноструктурирования вещества.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Таким образом, диссертация Цибульниковой А.В. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, связанной с изучением плазмонных процессов переноса энергии между НЧ металлов и молекулами красителей в полимерных пленках, имеющей значение для развития оптики и нанофотоники, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05-оптика.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
профессор кафедры физика,
профессор

Мельников
Геннадий Васильевич

Подпись Мельникова Г.В. заверяю
Ученый секретарь Ученого совета,
профессор



03.03.2016

Бочкарев
Петр Юрьевич