

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФИАН им. П.Н. Лебедева,
член-корреспондент РАН,
д.ф.-м.н. Колачевский Н.Н.



« 8 » апреля 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
на диссертационную работу **Чевычеловой Тамары Андреевны**
«Нелинейно-оптические свойства плазмонных наночастиц и их смесей с молекулами красителей», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности
1.3.6. Оптика

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Чевычеловой Тамары Андреевны посвящена экспериментальному исследованию нелинейно-оптических свойств плазмонных наночастиц и их смесей с органическими красителями (такие как метиленовый голубой, индоцианин зеленый и роза бенгальская) в коллоидных растворах. В настоящее время исследования нелинейно-оптических свойств подобного рода систем проводятся в ведущих зарубежных и отечественных научных центрах. Эти исследования направлены как на изучение физических механизмов взаимодействия лазерного излучения с указанными структурами, так и на изучение возможностей их использования в качестве элементной базы фотоники и оптоэлектроники будущего поколения. Это определяет несомненную фундаментальную и прикладную значимость диссертационной работы.

Среди актуальных задач здесь можно отметить, в частности, рассмотренные в диссертации вопросы, связанные с выяснением влияния процессов лазерно-стимулированной трансформации наночастиц благородных металлов на нелинейное поглощение и рефракцию лазерных импульсов. Значительное внимание в работе уделяется также установлению физических механизмов, определяющих эту трансформацию. Наряду с этим, актуальной задачей диссертации является исследование возможностей управления интенсивностью и

фазой электромагнитной волны в процессе нелинейно-оптического взаимодействия лазерного излучения с системами плазмонных наночастиц и их смесей с люминесцирующими молекулами красителей. Исследования в этом направлении актуальны в связи с разработкой фотонных и оптоэлектронных устройств, том числе ограничителей мощности, корректоров волнового фронта, модуляторов. Подобные исследования требуются также для разработки новых фотонных и оптоэлектронных технологий, основанных на эффективных нелинейных способах управления амплитудой и фазой световых сигналов.

Структура и содержание диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, содержит 55 рисунков, 6 таблиц. Список литературы содержит 238 наименований.

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, приведены сведения об апробации результатов.

В первой главе сформулирован современный статус исследований по теме диссертации и проведен анализ имеющихся литературных данных, относящихся к исследованиям нелинейно-оптических свойств плазмонных наночастиц и их смесей с органическими молекулами красителей. Проведенный анализ направлен прежде всего на выяснение физических механизмов возникающих нелинейностей. Автор диссертации перечисляет ряд нерешенных на сегодняшний день вопросов, в частности, отсутствие работ по лазерно-стимулированной деструкции наночастиц.

Во второй главе представлено описание основных методов проведенного исследования: Z-сканирования и фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения. Дается описание физических принципов и технических способов реализации используемых экспериментальных подходов. Подробно представлены методики синтеза исследуемых наночастиц Au и Ag, наностержней Au, нанопризм Ag, а также наночастиц «ядро-оболочка» Au/SiO₂, Ag/SiO₂, наностержней Au/SiO₂, и их смесей с молекулами красителей MB, ICG и RB.

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования физического эффекта просветления коллоидных растворов плазмонных наночастиц серебра и золота под действием лазерных импульсов длительностью $\tau = 10$ нс второй гармоники ($\lambda = 532$ нм) YAG:Nd³⁺ лазера. С использованием метода Z-сканирования обнаружен эффект роста нормированного пропускания, наблюдаемого в Z-сканах при воздействии лазерных импульсов с энергией 0.16

мДж. Установлено, что обнаруженный эффект связан с лазерно-стимулированной перестройкой наночастиц, в условиях которой происходит уменьшение оптической плотности коллоидного раствора на длине волны $\lambda = 532$ нм.

В четвёртой главе приведены результаты экспериментального исследования динамики электронных возбуждений в плазменных наночастицах методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения в наностержнях Au, наночастицах Au и наночастицах ядро/оболочка Au/SiO₂. Путем сопоставления динамики сигнала «pump-probe» и расчётной температурной динамики были определены константы электрон-фононного взаимодействия и коэффициенты тепловых потерь для исследуемых систем. На основе полученных экспериментальных результатов и теоретического анализа сделан вывод, что наиболее вероятным механизмом лазерно-стимулированного разрушения наночастиц Au и наностержней Au является их плавление. Для частиц «ядро/оболочка» Au/SiO₂ обнаружено, что наличие оболочки диоксида кремния приводит к замедлению процессов электрон-фононной и фонон-фононной релаксации в наночастицах золота. Показано, что данный эффект приводит к увеличению температуры золотого ядра.

В последней, пятой главе диссертации представлены результаты экспериментального исследования влияния плазменных наночастиц на нелинейное поглощение и рефракцию лазерного излучения органическими молекулами красителей метиленового голубого, индоцианина зеленого и розы бенгальской. Впервые наблюдалось усиление нелинейного поглощения в красителях метиленовый голубой и индоцианин зеленый в присутствии золотых наночастиц. Этот эффект проявлялся в уменьшении нормированного пропускания более чем в 2.5 раза относительно растворов красителей без наночастиц.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Научная новизна исследований заключается в следующем:

1) Определена критическая интенсивность лазерных импульсов длительностью $\tau = 10$ нс на длине волны $\lambda = 532$ нм, начиная с которой происходит фотодеструкция наночастиц Au и Ag несферической геометрии. Величина указанной критической интенсивности составила $17 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$.

2) Установлено, что формирование диэлектрической оболочки SiO₂ на сферических и цилиндрических наночастицах Au обеспечивает их более эффективный нагрев вследствие замедления релаксационных процессов передачи тепла от решеточной подсистемы в окружающую среду из-за уменьшения константы тепловых потерь). Диэлектрическая оболочка SiO₂ блокирует лазерно-

стимулированную деструкцию наночастиц Au, препятствуя кулоновскому взрыву и стабилизируя горячее или расплавленное внутри нее металлическое ядро.

3) Впервые наблюдалось усиление нелинейного поглощения импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (длительность импульсов $\tau = 10$ нс, длина волны $\lambda = 532$ нм) красителями метиленовый голубой и индоцианина зеленого в присутствии наночастиц Au/SiO₂ и наностержней Au/SiO₂. Показано, что это усиление вызвано увеличением сечения триплет-триплетного перехода в молекулах метиленового голубого и изменением сечений синглет-синглетного и триплет-триплетного переходов в молекулах индоцианина зеленого при плазмон-экситонном взаимодействии.

4) Установлено возрастание коэффициентов нелинейного поглощения импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера ($\tau = 10$ нс, $\lambda = 532$ нм) для водного раствора красителя метиленовый голубой и этанольного раствора красителя индоцианина зеленого в присутствии наночастиц Au/SiO₂ и наностержней Au. Определены численные значения этих коэффициентов.

5) Продемонстрировано изменение знака и величины коэффициента нелинейной рефракции 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера ($\lambda = 532$ нм) красителя роза бенгальская в присутствии плазмонных нанопризм Ag, связанное с перераспределением заселенности синглетных и триплетных уровней молекул красителя.

Научная и практическая значимость диссертационной работы.

Фундаментальная значимость полученных результатов заключается в определении физических механизмов трансформации параметров нелинейно-оптических процессов в исследуемых системах, что вносит существенный вклад в исследования оптики наносистем.

Полученные в диссертации результаты исследований нелинейно-оптических свойств наночастиц и их смесей с органическими красителями могут быть использованы для создания устройств коррекции волнового фронта, а так же контроля и селективного управления интенсивностью мощного электромагнитного излучения, в том числе для создания ограничителей мощности.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в ряде научных организаций, ведущих исследования в области фотоники и оптики нанокompозитов, таких как ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН, МГУ им. М.В.

Ломоносова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, МПГУ, ИСПМ РАН и др.

Достоверность полученных результатов определяется применением современных комплексных методов исследования систем плазмонных наночастиц серебра и золота и их гибридных ассоциатов, а также воспроизводимостью полученных результатов и согласием экспериментальных данных с результатами численных расчетов.

Публикации по теме диссертации. Научные работы по теме диссертации, опубликованные в высокорейтинговых научных журналах. Основные результаты работы изложены в 9 научных статьях в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, а также в одном Патенте РФ на изобретение. Результаты, диссертации, прошли апробацию на многочисленных российских и международных конференциях.

Замечания по диссертации

К диссертационной работе имеется ряд замечаний. По существу диссертационной работы можно выделить следующее:

1. При используемых интенсивностях лазерного излучения в исследуемых системах возможно возникновение различных типов вынужденных рассеяний света, например, вынужденного комбинационного рассеяния. Вопрос контроля и роли этих процессов в экспериментах соискателя не обсуждается.

2. Величины пороговых мощностей, при которых происходит структурная перестройка (разрушение) исследуемых наночастиц получены в диссертации из данных Z-сканирования в результате математической обработки. Следовало бы раскрыть суть и методику этой математической обработки.

3. В экспериментах Z-сканирования по определению пороговых мощностей накачки золотых наностержней показано, что структурная перестройка происходит при плотности мощности падающего излучения 17 МВт/см^2 . Поэтому все дальнейшие эффекты ограничения оптической мощности и нелинейной рефракции, возникающие с увеличением мощности накачки, происходят уже с другими образцами наночастиц. Это обстоятельство в диссертации в явном виде не указано.

4. Одним из основных выводов главы 4 является утверждение о том, что механизмом структурной перестройки является плавление металлических ядер

наночастиц, в том числе наностержней золота. Данный вывод получен в результате проведения сложных «pump-probe» экспериментов, математического моделирования процессов переноса энергии в результате электрон-фононного взаимодействия и дальнейших вычислений. Тем не менее, из изображений, полученных прямой методикой просвечивающей электронной микроскопии, представленных на рис. 3.3 и 3.9, видно, что наностержни золота, равно как и нанопризмы серебра, в результате структурной перестройки значительно уменьшаются в объеме. Это, по-видимому, более соответствует механизму кулоновского взрыва. На объяснение данного противоречия следовало бы обратить внимание в диссертации.

5. В диссертации применяется нелогичная и непоследовательная система аббревиатур, некоторые из которых не вынесены в список используемых сокращений. Сокращения НЧ (наночастицы) и НСТ (наностержни) образованы от российских устоявшихся терминов и выполнены кириллицей, некоторые сокращения НТ (нанопризмы), СА (закрытая апертура) выполнены кириллицей, но происходят от англоязычных терминов. Имеются сокращения, выполненные латиницей, которые являются аббревиатурами англоязычных терминов. Попадают также различные комбинации, где за кириллическими, но неотличимыми от латинских сокращениями следуют названия химических веществ (например НСТ Au и НТ Ag). Указанные непоследовательности в обозначениях в ряде случаев затрудняют понимание смысла сделанных в диссертации утверждений.

6. Автор работы часто использует неудачный термин “заметная оптическая плотность”. В некоторых случаях в диссертации не дано объяснение обозначениям, приведенным на графиках. Это касается, например, чисел в квадратах на рисунке 3.4.

Отмеченные замечания не носят принципиальный характер и в целом не снижают научной и практической ценности проведенных исследований. Диссертационная работа Чевычеловой Тамары Андреевны представляет собой законченное научное исследование, выполнена на высоком научном уровне, написана понятным языком и аккуратно оформлена. Представленные в диссертации результаты позволяют сделать вывод о том, что все поставленные задачи были выполнены в полном объеме, и цель работы достигнута.

Автореферат диссертации **Чевычеловой Тамары Андреевны** оформлен в соответствии с требованиями ВАК, а также правильным образом и в полной мере

отражает содержание и актуальность темы исследования, а также новизну и значимость полученных результатов.

Заключение

Диссертация **Чевычеловой Тамары Андреевны** на тему: «Нелинейно-оптические свойства плазмонных наночастиц и их смесей с молекулами красителей» является законченной квалификационной научной работой, выполненной автором на высоком научном уровне.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.3.6. – Оптика. Оформление текста диссертации и автореферата выполнено на высоком научном уровне.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация **Чевычеловой Тамары Андреевны** «Нелинейно-оптические свойства плазмонных наночастиц и их смесей с молекулами красителей» полностью отвечает критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в соответствии с Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года. Автор диссертации **Чевычелова Тамара Андреевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

Доклад по материалам диссертации **Чевычеловой Тамары Андреевны** «Нелинейно-оптические свойства плазмонных наночастиц и их смесей с молекулами красителей» и отзыв на диссертацию были заслушаны и обсуждены на семинаре Отделения оптики ФИАН 8 апреля 2025 года. Отзыв ведущей организации на диссертацию Чевычеловой Т. А. утвержден на заседании Ученого совета Отделения оптики ФИАН 8 апреля 2025 года (протокол № 080425).

Отзыв составили:

Чернега Николай Владимирович, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией «Когерентная оптика» Отделения оптики ФИАН

телефон: +7(499)132-65-51

e-mail: tchera@lebedev.ru

Подпись

Заверяю

Начальник ОК

Вашенко Андрей Александрович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, заведующий отделом Люминесценции им. С.И. Вавилова Отделения оптики ФИАН

телефон: +7(499) 132-62-18

e-mail: vashchenkoaa@lebedev.ru

Подпись Вашченко АА
Заверяю

Начальник ОК

Руководитель Отделения оптики ФИАН:

Лебедев Владимир Сергеевич, д.ф.-м.н.

телефон: +7(499) 135-20-28

e-mail: vlebedev@lebedev.ru

«08» апреля 2025

Подпись Лебедева В.С.

Заверяю

Начальник ОК

Контактные данные:

Отделение оптики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

119991, г. Москва, Ленинский проспект, дом 53, строение 4 (главный корпус)

Телефоны: +7 (499) 132-65-54, +7 (499) 135-14-29

E-mail: office@lebedev.ru, optics@lebedev.ru

Сайт: <https://www.lebedev.ru>