

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Матвеевой Марины Игоревны «Плазмонно-контролируемые фотопроцессы в системах наноразмерных частиц благородных металлов, люминофоров и биомолекул», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. «Оптика»

В диссертационной работе К.И. Матвеевой изучены механизмы фотофизических процессов в сложных системах, состоящих из наночастиц благородных металлов различной геометрии, люминофоров и биомолекул. Исследованы многокомпонентные комплексы «наночастица-флуорофор», «наночастица-тромбоцит» и «наночастица-тромбоцит-активатор». Предмет исследования - плазмонно-контролируемые процессы и их использование для разработки биосовместимых оптических сенсоров.

Основными инструментами детектирования и исследования таких сложных органических и неорганических объектов служили оптические методы - абсорбционная и флуоресцентная (в том числе время-разрешенная) спектроскопия, спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света. Полученные в работе результаты содержат неизвестные ранее сведения о свойствах многокомпонентных систем и, несомненно, окажутся полезными для дальнейшего развития и совершенствования оптических методов диагностики и терапии некоторых заболеваний, что служит обоснованием **актуальности** выбранной темы исследования.

Компоновка диссертации традиционная - введение, литературный обзор, методы и методология исследований, три главы с изложением основных результатов, список использованных источников и приложения. Общий объём работы 156 страниц, 52 рисунка, 8 таблиц, библиографический список состоит из 410 наименований цитируемой литературы.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, определена цель и сформулированы задачи работы, определены объект и предмет исследования. Представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы, приведены сведения об апробации диссертационной работы и сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведён содержательный литературный обзор, включающий в себя, как основы взаимодействия электромагнитного излучения с нанообъектами, так и влияние плазмонных эффектов на

фотопроцессы. Представлены сведения об использовании наночастиц в биомедицинских приложениях, а также о применении оптических методов исследования, в частности, метода спектроскопии ГКР, флуоресцентной спектроскопии, спектральных и спектрально-кинетических исследований для изучения биологических объектов.

Во **второй главе** приведена подробная информация об использованных в работе методах исследования и материалах. Содержание главы дает полное представление об экспериментальном уровне проведенных исследований. Автором подробно описаны изучаемые объекты, используемые экспериментальные установки, методы измерения и обработки результатов.

Представлены параметры, используемые при моделировании распределения электрического поля вблизи единичных металлических наночастиц и расчете напряжённости электрического поля. Описан химический синтез золотых наночастиц варьируемой геометрии и представлены параметры фемтосекундной лазерной абляции, использованные для получения платиновых наночастиц. Описан метод получения плазмонных структур на основе кварцевого стекла, модифицированного наночастицами золота. Представлена методика получения обогащённой тромбоцитами массы. Приведены параметры исследований методом спектрофотометрии, спектрофлуориметрии, комбинационного рассеяния света, в том числе гигантского комбинационного рассеяния света, представленных объектов (наночастицы, красители, тромбоциты), а также их комплексов.

В **третьей главе** представлены результаты математического расчёта напряжённости электрического поля методом конечных разностей во временной области вблизи единичных металлических наночастиц различной геометрии (Au НЧ, Au@SiO<sub>2</sub> НЧ, Au НС, Au@SiO<sub>2</sub> НС Au НЗ, Au@SiO<sub>2</sub> НЗ). В ходе исследования установлены места локализации и максимальные значения напряжённости электрического поля вблизи наночастиц в зависимости от их параметров (форма, размер).

В конце главы сформулированы основные результаты. При этом автором допущены опечатки – на стр. 85 указано, что выводы относятся к Главе 2., а вместо напряженности электрического поля на этой же странице указаны «Максимальные значения напряжения электрического поля вблизи НЧ ...». Несмотря на досадные опечатки, форма представления основных результатов, выбранная автором, удобная для читателя.

В **четвертой главе** приведены результаты исследований морфологических и оптических свойств синтезированных золотых наночастиц, красителя родамина 6Ж (Р6Ж) и их комплексов, имеющих

постоянную молярную концентрацию Р6Ж и варьируемую концентрацию наночастиц. Рассчитаны параметры электронно-колебательного переноса энергии в рамках модели Фёрстера. Продемонстрирована возможность увеличения интенсивности флуоресценции Р6Ж до 15% в комплексе с золотыми наностержнями. Установлено, что модифицированные сферическими наночастицами кварцевые стёкла усиливают комбинационное рассеяние света молекул Р6Ж с аналитическим коэффициентом до  $10^5$ .

В пятой главе по результатам спектрофлуориметрических исследований представлены зависимости интенсивности флуоресценции богатой тромбоцитами массы, как в комплексе с активаторами (тромбина, коллаген, аденозиндифосфат), так и без них, от концентрации платиновых наночастиц. В результате исследования плазмон-индуцированного рассеяния света тромбоцитов, показано, что присутствие активаторов в комплексе приводит к спектральным изменениям мод, соответствующих нуклеиновым кислотам и липидам. Показано, что применяемый метод гигантского комбинационного рассеяния света является информативным и эффективным методом для оценки конформационных изменений сложных биологических объектов и может быть применён в практических целях.

В заключении приведены основные результаты диссертации.

Диссертационная работа К.И. Матвеевой представляет собой завершённое исследование, которое выполнено на высоком научном уровне. К достоинствам диссертации следует отнести большой объём проделанной работы и сочетание различных методов исследований, которые были проведены с использованием набора высокоточных приборов. Использование современного оборудования и методов математического моделирования в совокупности с обоснованными методами исследований, подтверждает достоверность полученных в диссертации результатов. Представленный материал является новым и актуальным, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых международных и российских журналах, а также докладами на профильных конференциях.

При высокой оценке диссертации в целом, необходимо отметить, что она не лишена некоторых недостатков. С целью уточнения предложенных в работе решений отдельных проблем фотофизики и фотобиологии тромбоцитов человека, требуются ответы на следующие **замечания**:

1. При расчётах параметров безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между красителем родамином 6Ж (донором) и золотыми наночастицами с очертаниями звёзды, в том числе с нанесённой диоксидной оболочкой, показано, что критический радиус переноса энергии

(таблица 3, стр. 102) превышает 10 нм. С чем связаны большие значения критического радиуса переноса энергии электронного возбуждения?

2. В Главе 3 приведены результаты расчётов напряженности электрического поля вблизи наночастиц из благородных металлов, включая серебряные наночастицы. С чем связан выбор только золотых наночастиц в Главе 4 при спектральных и спектрально-кинетических исследованиях комплексов «наночастица-флуорофор»?

3. Каков двойственный механизм увеличения интенсивности флуоресценции тромбоцитов под влиянием наночастиц платины, а затем ее эффективное тушение с увеличением концентрации наночастиц платины?

4. Возможно ли в качестве активаторов тромбоцитов использовать тромбоксан А2 или адреналин?

5. В работе достаточно много опечаток: например, в таблице 1 длина волны возбуждения для Pt НЧ указана 260 нм, далее по тексту 280 нм; на стр. 108 указано, что произведён расчёт аналитического коэффициента усиления (ASE) сигнала рассеяния, однако в таблице 6 указан не аналитический коэффициент усиления (SE). К сожалению, опечатки содержатся даже в названиях разделов и глав. Например, на стр. 103 в названии «4.3.2. Расчет константа тушения, констант связывания и сайтов связывания наночастиц с красителем в коллоидных» не только допущены опечатки, но и нет окончания предложения.

Указанные замечания не имеют принципиального характера, не отражаются на общем восприятии диссертации, и не принижают заслуги соискателя в получении важных и новых научных результатов. Научные результаты, представленные в диссертации, вносят достойный вклад в развитие молекулярной спектроскопии сложных биомолекул.

Автореферат соответствует тексту диссертационной работы.

Общее впечатление о диссертационной работе К.И. Матвеевой положительное. Автор работы продемонстрировал глубокое понимание механизмов изучаемых фотофизических явлений, а также зрелые профессиональные навыки экспериментальной работы.

Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.6. «Оптика» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5 и 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

На основании вышеизложенного считаю, что соискатель Матвеева Карина Игоревна заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. «Оптика».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, профессор,  
проректор по научной работе Оренбургского государственного университета

Летута Сергей Николаевич

« 02 » ноября 2022 г.

Адрес места работы: 460018, г. Оренбург, проспект Победы, д. 13

Телефон: +7 (3532) 776635

e-mail: [letuta@com.osu.ru](mailto:letuta@com.osu.ru)