

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
Агафилушкиной Светланы Николаевны

на тему: «**Функциональные наноструктуры на основе пористого кремния и частиц золота и серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния малых молекул**»

по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Открытие Л.И.Мандельштамом и Г.С.Ландсбергом в МГУ имени М.В.Ломоносова комбинационного рассеяния света, не вполне справедливо получившего в западной литературе название Раман-спектроскопии, предопределило развитие гигантского пласта исследований в области физики волн, оптики и спектроскопии. В 1973 году электрохимик М.Флейшман сделал случайное наблюдение по усилению КР - спектров пиридина на наноструктурированных поверхностях серебра, и с этих пор в данной области происходит бурный всплеск результативных исследований. Эти исторические факты лишней раз подтверждают несомненный факт, что развитие междисциплинарных научных работ и целых поднаправлений на стыке физики, материаловедения, химии и биологии является устойчивой тенденцией как минимум последних десятилетий, что, как правило, приводит к наиболее значимым открытиям и эффективному использованию на практике сложных физических явлений. Ярким примером представляются дальнейшие перспективы практического использования уже доказавшего свою высокую эффективность метода гигантского комбинационного рассеяния (ГКР или SERS, surface – enhanced Raman spectroscopy), требующего продуманного материаловедческого подхода для получения наноструктурированных материалов, жизненно необходимых для реализации явления ГКР, грамотного выбора объектов исследований, предпочтение которым в последнее время справедливо отдается биологическим образцам, и, что самое важное, корректной физической интерпретации результатов спектрального эксперимента. В этом плане диссертационная работа Агафилушкиной С.Н. является **актуальной** и практически востребованной по своим прагматическим результатам. Несмотря на то, что основной упор в работе делается на анализ физики явлений и их компьютерное моделирование, автор физически не мог обойти стороной, как и в подавляющем большинстве аналогичных работ, материаловедческие и биологические аспекты исследования по получению новых подложек для ГКР и особенностей спектрального анализа сложных биологических матриц

в интересах медицины. Обе последние черты доказывают оригинальность работы, ее междисциплинарность и научную **новизну**.

По своему целеполаганию работа посвящена разработке методик получения оптических сенсоров низкомолекулярных соединений и некоторых биологических маркеров. Основой для сенсоров являлся пористый кремний, технология получения которого развивалась научным руководителем диссертанта и научным руководителем научного руководителя диссертанта на протяжении последних 10 лет, тем не менее, автору диссертации удалось получить новые материалы, декорированные наночастицами благородных металлов и золотыми наноструктурами, включая пленки пористого кремния, массив кремниевых нанонитий, а также поры/треки, получаемые облучением поверхности SiO_2/Si быстрыми тяжелыми ионами. При этом структура поверхности сенсорных элементов задавалась морфологическими особенностями наноструктурированной поверхности пористого кремния. Оба указанных материала – пористый кремний и золото являются биоинертными, что позволило использовать созданные нанокompозиты для неразрушающего анализа маркеров ряда патогенных организмов. Таким образом, можно считать вполне целесообразным выбор и использованных в работе методов получения подложек, и методологические подходы к анализу биологических объектов.

Диссертационная работы Агафилушкиной С.Н. представляет собой законченное оригинальное научное исследование в области физики конденсированного состояния, состоит из введения, 7 глав, выводов, приложений и списка цитируемой литературы, включающего 259 источников. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, включает 84 рисунка, 12 таблиц и 7 приложений.

Диссертационная работа начинается с введения, в котором сформулированы цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, описана актуальность выбранной проблемы, научная новизна и практическая значимость работы, апробация и достоверность результатов, а также личный вклад автора.

В первой, второй и третьей главе представлены данные литературного обзора по теме диссертационной работы. Первая глава посвящена основам спектроскопии и ее применению в анализе. Вторая глава описывает применение пористого кремния в ГКР-спектроскопии, перечисляет способы синтеза пористого кремния, кремниевых нанонитий, а также пленок кремния с треками от облучения быстрыми тяжелыми ионами. В главе также представлена информация по способам осаждения металлических структур на наноструктурированную поверхность пористого кремния. Третья глава описывает используемые в работе модельные молекулы (4-меркаптопирин, билирубин, метиленовый

синий) и пигмент пиоцианин (метаболит бактериального заболевания), а также приводит данные по характерным частотам колебаний данных молекул. В целом, литературный обзор написан понятным языком и дает необходимые основы для дальнейшего выбора методов синтеза, исследований и аргументированного обсуждения результатов. Отрадно, что в литературном обзоре ссылаются не только на зарубежные источники, но и на результаты российских исследований, причем не только в области «чистой» физики, что в настоящий момент является важным плюсом любой научной работы такого рода.

Четвертая глава диссертации описывает основные методики получения а основные методы анализа ГКР-активных сенсорных элементов. В частности, стоит отметить, что в работе использовали электрохимическое травление кремния с последующим химическим осаждением золотых наноструктурированных покрытий и декорирующих наночастиц из раствора соли металла. В работе удалось экспериментально добиться создания достаточно отличающихся по морфологическим особенностям нанокompозитов, в том числе, описана оригинальная методика получения дендритных наноструктур золота в латентных треках Si/SiO₂, полученных после облучения ионами ²⁰⁸Bi, а также методики получения кремниевых нанонитей металл-стимулированным химическим травлением и дальнейшим осаждением серебряных и золотых наночастиц на сформировавшейся поверхности. В работе применяли несколько различных подходов по модифицированию поверхности нанонитей комбинациями наночастиц серебра и золота.

В пятой, шестой и седьмой главе представлены основные результаты работы и их обсуждение. Пятая глава посвящена исследованию морфологических особенностей полученных нанокompозитов с использованием, в том числе, растровой электронной микроскопией и методом Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Шестая глава описывает использование полученных нанокompозитов в ГКР-спектроскопии. Экспериментальные результаты автор также подтверждал численным моделированием, анализируя коэффициенты усиления сигнала комбинационного рассеяния. В завершение шестой главы проанализирована ГКР-активность нанокompозитов на основе кремниевых нанонитей с биметаллическими наночастицами из серебра и золота.

Седьмая глава направлена на поиск прикладных направлений использования полученных нанокompозитов и связана с разработкой методик обнаружения и линейно – регрессионным анализом концентрационных зависимостей интенсивностей ГКР – линий молекул пиоцианина как маркера патогенных микроорганизмов, поскольку указанное вещество является пигментом, продуцируемым бактерией в легких больного человека. Наиболее интенсивный и стабильный ГКР сигнал был получен при использовании

нанокompозитов с биметаллическими наночастицами на поверхности. Согласно полученным данным, предел обнаружения пигмента составил $15 \cdot 10^{-6}$ М, что является неплохим результатом для таких сложных биологических матриц.

В конце диссертационной работы приведены выводы, отражающие основные результаты диссертации, которые можно считать обоснованными и научно значимыми.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием набора современных методов анализа материалов и сенсорных устройств, полученных по разработанным методикам, а также результатами статистической обработки полученных данных. Результаты работы вполне сопоставимы с опубликованными результатами работ других авторов, выполненных по аналогичной тематике.

Практическая значимость полученных в работе результатов обусловлена возможностью применения разработанных сенсорных элементов в высокочувствительном обнаружении различных молекул. В частности, в диссертационной работе приведена возможность детектирования пиоцианина (маркера бактериального заболевания) в мокроте человека. Разработанная методика его обнаружения может быть потенциально использована в клинической практике.

По тексту диссертационной работы имеются следующие замечания и вопросы:

- 1) Автором диссертации были получены «дендритные структуры», которые показали перспективность при использовании в ГКР анализе низкомолекулярных аналитов. К сожалению, механизм их формирования и причины повышенной «ГКР - активности» не рассмотрены детально, соответственно, с физико – химической и физической точек зрения. Можно ли дать пояснения по этому поводу?
- 2) Использование подложек, а не коллоидных систем, предпочтительнее с практической точки зрения. В работе достаточно подробно рассмотрены различные методики получения нанокompозитов кремний – золото, при этом очевидно, что формируются многочисленные контакты полупроводник – металл. Можно ли прокомментировать, какую роль такие контакты играют в увеличении коэффициента усиления в ГКР – экспериментах (или, возможно, уменьшении, поскольку коэффициенты усиления не являются рекордными и несколько ниже, чем обычно наблюдается для наночастиц золота сравнимой морфологии)? В работе приведено не так много спектров поглощения и данных рентгеновской дифракции, поэтому было бы интересно знать, как устроен интерфейс кремний – золото и какую роль он играет в искажениях зон Ферми и как он может влиять на особенности

локализованного плазмонного резонанса декорирующих поверхность полупроводника наночастиц золота (дипольные и квадрупольные моды)? Какие моды преобладают в «дендритных структурах»? Насколько хорошо легирован кремний (и как легирован) и дает ли это возможность реализации плазмон – поляритонных мод?

- 3) Следует пояснить, почему автор выбрал при моделировании именно тот подход, который использован в работе, а не другие известные алгоритмы компьютерной симуляции. Как автор может пояснить существование «оптимального» диаметра пор для максимизации коэффициента усиления? С чем (с комбинации каких факторов) это может быть связано?

Тем не менее, высказанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных в работе результатов и не снижают ее научную значимость. Диссертационная работа Агафилушкиной С.Н. прошла апробацию, по ее материалам опубликовано 3 статьи в ведущих специализированных журналах, входящих в базы WoS и Scopus, имеется также 7 работ в материалах конференций. По актуальности, новизне, научной и практической значимости диссертационная работы Агафилушкиной С.Н. отвечает всем требованиям, установленным Московским государственный университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» (по физико-математическим наукам), удовлетворяет критериям, определенным пп.2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московским государственный университетом имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно п.3.1 этого Положения. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Таким образом, соискатель Агафилушкина Светлана Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой наноматериалов факультета наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоноса

Гудилин Евгений Алексеевич

21.11.2022

Контактные данные: тел.: +7 (495) 939-47-29, E-mail: goodilin@inorg.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.21 - Химия твердого тела

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 73

Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова