

УТВЕРЖДАЮ
И.О. Директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
_____ А.В. Чертович
«15» мая 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального исследовательского центра химической
физики РАН им. Н.Н. Семенова на диссертационную работу

Ромшина Алексея Максимовича

«Термометрия на основе люминесцентных центров «кремний – вакансия» в
наноалмазах», представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности 1.3.19. Лазерная физика

Диссертация Ромшина А.М. посвящена изучению температурной зависимости спектров люминесценции центров «кремний-вакансия» в наноалмазах и созданию на основе этих материалов термометров – нагревателей, позволяющих измерять температуру в ограниченном пространстве, а также осуществлять локальный нагрев вещества при помощи лазерного излучения. Физическое явление, лежащее в основе работы, заключается в существенном изменении положения максимума, интенсивности и формы линии спектров люминесценции центров окраски в алмазах в зависимости от их температуры, связанное, в основном, с изменением параметров алмазной решетки и процессами электрон-фононного рассеяния. Поскольку наноалмазы представляют собой замкнутую термодинамическую систему, свойства люминесцирующих

центров слабо зависят от внешних факторов (ионная сила, кислотность среды и др.), что делает алмазы идеальными наноразмерными термометрами. Учитывая химическую инертность и биосовместимость этих материалов, температурозависимая люминесценция алмазов открывает широкие возможности их использования для измерения температуры внутри живых клеток, картирования температурного профиля материалов различной природы с субмикронной точностью, а также для локального контролируемого нагрева ограниченной среды под действием лазерного излучения.

Применение наноалмазов для измерения температуры в клетках было впервые предложено в 2013 году, таким образом, предлагаемый метод является достаточно новым. Кроме того, до настоящего времени локальные температурные измерения с использованием алмазов проводили с помощью оптически детектируемого магнитного резонанса для спиновых переходов в центрах «азот-вакансия». Недостатком такого подхода является необходимость использования магнитного поля для контроля спинового состояния NV-центра. Настоящая работа посвящена изучению люминесценции центров «кремний-вакансия» (SiV), которую можно регистрировать с помощью конфокального микроскопа. По этой причине разработанные автором наноразмерные термодатчики просты в использовании и, несомненно, найдут широкое применение в биомедицине и материаловедении. Одним из результатов работы является успешное применение алмазного нанотермометра для измерения теплопродукции митохондрий. Таким образом, можно заключить, что **новизна научных положений, выводов и рекомендаций**, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений.

Содержание диссертации

Диссертационная работа Ромшина А.М. является завершенным исследованием, изложенным на 128 страницах машинописного текста, иллюстрированным 46 рисунками и одной таблицей. Список цитируемой

литературы содержит 132 наименования. Работа состоит из введения, обзора литературы, трех глав, содержащих описание экспериментальных методик и основные результаты исследования, заключения, списка используемых сокращений и списка цитируемой литературы.

Во введении представлены актуальность темы работы, ее научная новизна и практическая значимость. Здесь же сформулирована цель работы и задачи для ее достижения.

Литературный обзор (глава 1) включает два раздела. В первом разделе изложены основные принципы наноразмерной термометрии, рассмотрены первичные (абсолютные) и вторичные (калиброванные) наносенсоры, приведены основные параметры нанотермометров: чувствительность, неопределенность показаний, уровень шума, разрешающая способность, пространственное разрешение, время отклика, диапазон измерений, а также степень влияния термометра на изучаемую среду (инвазивность). Второй раздел посвящен описанию имеющихся в настоящее время нанотермометров различной природы, а именно, органических красителей, квантовых точек, ионов редкоземельных металлов, углеродных точек, полимерных комплексов и алмазных наночастиц. Подробно рассмотрены принципы действия термосенсоров, их преимущества и недостатки, такие как фотообесцвечивание, самопоглощение и токсичность, приведено сравнение чувствительности нанотермометров разных видов. Большое внимание уделено наноалмазам - способам их получения, структуре центров окраски, температурной зависимости спектров люминесценции. Особо отмечается химическая инертность, нетоксичность и биосовместимость наноалмазов и возможность их использования для изучения живых систем.

Вторая глава диссертации посвящена изучению люминесцентных свойств наноалмазов, содержащих SiV центры, полученных разными способами. В работе изучались три вида наноалмазов: НРНТ-частицы, синтезированные в смеси адамантана и детонационных наноалмазов и чисто из адамантана; CVD-частицы, выращенные в режиме спонтанной нуклеации

на германии в газовой смеси водород-метан с добавлением легирующего газа силана; комбинированные HPNT/CVD-частицы, полученные CVD-доращиванием мелких (<50 нм) HPNT-наноалмазов. Детально исследована температурная зависимость положения максимума и ширины безфононных линий (БФЛ) люминесценции каждого типа наноалмазов. Показано, что, благодаря высокому структурному качеству HPNT-наноалмазов, в частицах этого типа SiV-центры более чувствительны к тепловым фононам, что усиливает температурный сдвиг и уширение спектральных линий; температурная чувствительность HPNT/CVD-частиц в пределах стандартного отклонения совпадает с HPNT-частицами. Для разрешения линий в спектрах HPNT-алмазов, проведено изучение их люминесценции при криогенных температурах. Показано, что в данных условиях БФЛ расщепляется на четыре линии, что обусловлено дублетной природой основного и возбужденного состояний. С целью уменьшения ширин отдельных линий была использована техника сканирующего резонансного возбуждения. Продемонстрирована рекордно малая (Фурье-ограниченная) ширина линии D-перехода, что свидетельствует о высоком структурном качестве адамантановых наноалмазов и согласованной температурной зависимости всех SiV центров, что обуславливает максимальную температурную чувствительность наносенсоров. Однако по яркости свечения, а, следовательно, по соотношению сигнал/шум спектров люминесценции, HPNT-алмазы уступают HPNT/CVD. Большое внимание авторы уделили изучению нагревательной способности алмазных наночастиц. Действительно, при превышении определенной мощности возбуждающего люминесценцию излучения, нанотермометры нагреваются и перестают корректно отражать температуру окружающей среды. С другой стороны, при таких условиях, наноалмазы могут служить нагревателями, способными локально повысить температуру очень малого объема вещества. Было установлено, что при мощности возбуждающего излучения 10-50 мкВт для всех трех типов наноалмазов отсутствует спектральный сдвиг

люминесценции, то есть, частицы не нагреваются. При увеличении мощности на два порядка CVD- и HPHT/CVD-алмазы нагреваются до $\sim 31^{\circ}\text{C}$ и 35°C , соответственно; при этом температура HPHT-алмазов превышает температуру окружающей среды на полградуса. Таким образом, HPHT-алмазы являются наиболее предпочтительными наносенсорами, в то время как CVD-алмазы могут быть успешно использованы в качестве локальных нагревателей. Проведено определение уровня шума алмазного термометра на основе HPHT/CVD-частиц разного размера (150-900 нм). Для частиц каждого размера установлены интервалы мощностей, при которых данные частицы могут служить термосенсорами или нагревателями.

В третьей главе диссертации описаны эксперименты по использованию алмазных нанотермометров для установления пространственно-временных температурных профилей в сплошной среде. Для картирования распределения температуры вблизи теплового источника (кластер наночастиц алюминия размером 800 нм) в качестве термометра был использован CVD-алмаз размером 500 нм, зафиксированный на торце стеклянного микрокапилляра. Экспериментально зарегистрированный тепловой профиль сопоставлялся с профилем, полученным с помощью моделирования процессов теплопередачи в изучаемой системе. Было установлено, что алмазный термометр воспроизводимо регистрирует высокие градиенты (вплоть до $40^{\circ}\text{C}/\mu\text{м}$) на расстоянии 600 нм от нагревателя. Ранее экспериментальное наблюдение таких высоких градиентов на субмикронном уровне не проводилось. Авторами предложен метод по изучению динамики установления температуры алмазных наночастиц в сплошных средах (в данном случае, в воде) с использованием одной и той же частицы в качестве нагревателя и термометра. Для возбуждения люминесценции SiV-центров и нагрева алмазных наночастиц использовались два лазерных источника - непрерывный с длиной волны 532 нм и TTL-модулированный импульсный лазер с длиной волны 640 нм, который нагревает образец. Было установлено, что характеристическое

время релаксации (охлаждения) превышает время нагревания в 10-15 раз по причине различных механизмов лазерного нагрева и водяного охлаждения частицы. Показано, что на основании результатов подобных экспериментов можно устанавливать коэффициент температуропроводности среды субмикронного объема, что может быть важно для определения свойств живых клеток и отдельных органелл. Определенный по измеренным характеристикам коэффициент температуропроводности воды с высокой точностью соответствует литературному значению.

В четвертой главе диссертации описаны эксперименты по измерению теплового отклика митохондрий, изолированных из мозга мышей, на электрохимическое действие биологически активного соединения СССР. Среднее повышение температуры вблизи митохондрий (наноалмазный термометр касался поверхности выбранного агрегата органелл) составило 11°C; абсолютный максимум зафиксированных температур составил 45°C. Широкий разброс температурных откликов для разных образцов, вероятно, связано с гетерогенностью характеристик самих митохондрий, а также их агрегацией в изолированной суспензии. Данный вопрос выходит за рамки настоящей работы. В целом можно заключить, что разработанный алмазный термометр имеет большие перспективы практического использования для исследования живых объектов с высоким пространственным разрешением и точностью определения температуры.

Значимость полученных автором диссертации результатов для развития физико-математических наук, в частности лазерной физики, заключается в развитии оптического метода регистрации локальных температурных полей на субмикронных масштабах с использованием алмазных наночастиц, содержащих люминесцентные центры типа «кремний-вакансия». Разработанные подходы представляют научный интерес для задач лазерной диагностики и спектроскопии в биологических и микроэлектронных системах. Созданный прототип устройства на основе алмазного термометра и полученные экспериментальные результаты могут

быть использованы для исследования теплопродукции в живых клетках и органеллах, а также для термического контроля и функционального тестирования компонентов интегральной электроники.

Можно дать следующие конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации, в контексте биомедицинских применений. С учетом продемонстрированной способности алмазной наночастицы к эффективному и управляемому нагреву, такие структуры могут быть рассмотрены в качестве активных элементов для целенаправленного термолиза, адресного разрушения субклеточных компонентов и реализации других форм локального нанохирургического воздействия.

Достоверность полученных данных обеспечивается использованием высокоточного экспериментального оборудования, применением современных теоретических моделей и методов обработки данных, сопоставлением результатов с литературными источниками, воспроизводимостью наблюдаемых эффектов, а также подтверждается публикациями в высокорейтинговых рецензируемых журналах и выступлениями на всероссийских и международных научных конференциях.

Вместе с тем, работа не лишена некоторых недостатков, среди которых можно выделить следующие:

1) Литературный обзор не содержит сравнительной таблицы параметров наноразмерных термосенсоров различной природы (органических красителей, квантовых точек, ионов редкоземельных металлов, углеродных точек, полимерных комплексов и алмазных наночастиц). Наличие такой таблицы позволило бы точнее установить преимущества и недостатки термометров, разработанных автором диссертационной работы.

2) По какой причине в разных экспериментах автор использует излучение, возбуждающее люминесценцию SiV центров, различных, хотя и

близких, длин волн? Оценивался ли квантовый выход люминесценции SiV-центров?

3) Описание температурных зависимостей сдвига и ширины БФЛ люминесценции SiV-центров в алмазных микрочастицах (рис. 2.4), близких к линейным в изучаемом температурном диапазоне (25-55°C), проведено с использованием полиномов третьей степени, что является избыточным.

4) В диссертационной работе исследована чувствительность люминесценции SiV-центров к температуре в диапазоне 20-55 градусов. Чем мотивирован выбор такого узкого интервала? Какие предельные значения температур, при которых можно данные алмазные термометры?

5) Какова зависимость люминесцентных свойств SiV-центров от размеров алмазных частиц?

6) С какой целью были проведены детальные измерения формы линий отдельных переходов при температурах 4К и 11К?

7) Насколько прекурсор и технология приготовления наноалмазов влияют на их свойства?

8) Можно ли данные наноалмазы использовать для измерения температуры среды в режимах импульсного (пикосекундного) разогрева до температур выше 600 градусов?

Перечисленные замечания не снижают значимости диссертационного исследования.

В целом, диссертация Ромшина А.М. представляет собой законченную научную работу по актуальной тематике. Диссертация выполнена на высоком научном уровне, что подтверждается большим количеством публикаций в высокорейтинговых журналах: 8 печатных работ в рецензируемых научных журналах, входящих в «Перечень журналов ВАК», из которых 7 статей опубликованы в журналах, индексируемых в международной базе данных Web of Science, и 8 тезисов международных и всероссийских конференций. Диссертация написана грамотным языком, четко структурирована. Тема диссертации соответствует паспорту

специальности 1.3.19. Лазерная физика по физико-математическим наукам. Содержание и основные выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

Диссертационная работа Ромшина Алексея Максимовича «Термометрия на основе люминесцентных центров “кремний-вакансия” в наноалмазах» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, установленным в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года (ред. от 16 октября 2024 г.), а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19. Лазерная физика.

Диссертация А.М. Ромшина и проект отзыва были рассмотрены и одобрены на научном семинаре отдела динамики химических и биологических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, протокол № 3 от «12» мая 2025 г.

Отзыв подготовила

Главный научный сотрудник лаборатории кинетики механохимических и свободно-радикальных процессов им. В.В. Воеводского, доктор химических наук,

Чумакова Наталья Анатольевна

15 мая 2025 г.

Согласна на обработку персональных данных

Чумакова Наталья Анатольевна

15 мая 2025 г.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Подпись Чумаковой Н.А. заверяю

ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН Михалева М.Г.

15 мая 2025 г.