

На правах рукописи

МЕЛЕНТЬЕВ Павел Николаевич

**Плазмонная оптика и её применения: локализация света, квантовые и
нелинейные эффекты, сенсорика**

Специальность 1.3.6. Оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в отделе лазерной спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института спектроскопии Российской академии наук (ИСАН)

Официальные оппоненты: Доктор физ.-мат. наук, профессор, академик РАН,
НИКИТОВ Сергей Аполлонович,
ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, директор

доктор физ.-мат. наук,
МУРЗИНА Татьяна Владимировна,
МГУ имени М.В. Ломоносова, доцент кафедры
квантовой электроники

доктор физ.-мат. наук,
СТЕПАНОВ Андрей Львович,
Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского ФИЦ «Казанский научный
центр РАН», ведущий научный сотрудник,
заведующий лабораторией нанооптики и
наноплазмоники

Ведущая организация: Автономная некоммерческая образовательная
организация высшего образования «Сколковский
институт науки и технологий» (Сколтех)

Защита диссертации состоится 29 декабря 2022 года в 11 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.1.123.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного учреждения науки Института спектроскопии Российской академии наук (ИСАН) по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИСАН по адресу: <https://isan.troitsk.ru/obrazovanie/dissertacionnyj-sovet/teksty-dissertacij/melentev-pavel-nikolaevich.html>

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим направлять на адрес диссертационного совета.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество лица, представившего отзыв, почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, наименование организации, работником которой является указанное лицо, и должность в этой организации (выдержка из Положения о порядке присуждения ученых степеней).

Автореферат разослан “ ___ ” _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат физ.-мат. наук

Каримуллин К.Р.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Развитие нанотехнологий привело к появлению методов структурирования поверхностей металлов с нанометровой точностью, позволяя с контролируемой геометрией создавать объекты размером существенно меньше длины волны света [1-6,36-38]. Это послужило открытию возможностей управлять оптическими свойствами металлов, захватив на многие годы интерес ученых, проводящих исследования в различных областях [4,5,8,9]. Взаимосвязь между геометрией, морфологией и составом наночастиц, их оптическими свойствами является центральным вопросом исследований в области плазмоники [10-13]. Одним из важнейших открытий в этой области является возможность настройки плазмонных резонансов металлической наночастицы на определенные частоты путем изменения геометрии наночастицы, позволяя управлять взаимодействием наноструктур со светом.

На оптических частотах электрические свойства металлов далеки от соответствующих характеристик идеального металла из-за значительных потерь, большой объёмной неоднородности, наличия примесей. Тем не менее, концепция о газе электронов проводимости, является общепринятой при описании взаимодействия света с металлами, является значимым и широко используемым инструментом для понимания плазмонных явлений, связанных с возбуждением волн электронной плотности. Такие волны могут распространяться на значительные расстояния (от десятков до сотен соответствующих длин волн), по аналогии со звуковыми волнами в газах. Возбуждение таких волн на металлических поверхностях и разделах сред металл/диэлектрик, называемых поверхностными плазмон - поляритонными волнами (Surface Plasmon Polaritons, SPP), вызывает множество оптических эффектов, большая часть из которых связана с усилением поля на границе раздела сред [1,4,10].

Исследование свойств локализованных плазмонных резонансов, распространяющихся плазмонных волн, способов управления свойствами этих резонансов, методов их возбуждения, все эти вопросы являются центральными в активно развивающемся направлении физики и оптики – плазмонной оптике [10,63]. В плазмонной оптике, по аналогии с оптиками других типов волн (фотонной, атомной, электронной, ионной, нейтронной), также решаются задачи построения основных оптических элементов и их применений, таких как источники, зеркала, делители, детекторы, интерферометры и др.

Плазмонная оптика имеет два принципиальных преимущества: (i) высокая локализация поля, определяемая размером плазмонных наночастиц, и достигающая значений на уровне

единиц нанометров, (ii) высокие частоты колебаний, определяемые плотностью свободных электронов в металле, геометрией и формой плазмонных наночастиц, достигающих значений от инфракрасного до ультрафиолетового спектральных диапазонов. Это позволяет использовать инструменты и подходы плазмонной оптики в исследовании физической природы различных явлений, реализуемых на высоких частотах и проявляющихся, так называемые, размерные эффекты, являющиеся следствием малого размера объекта. Но самым значимым результатом развития плазмонной оптики является возможность управлять светом на наноразмерной шкале.

Среди различных эффектов, имеющих важное значение при распространении плазмонной волны и изучаемых в плазмонной оптике, следует отметить рассеяние, поглощение и фокусировку света нанобъектами, межзонные и внутризонные переходы в металлах, возбуждение оже-электронов, горячих электронов, туннелирование электронов, тепловые эффекты на наномасштабе (перенос тепла, термофорез, термолинзы), оптомеханика, оптоакустика, химические реакции на наномасштабе. Перечисленные эффекты составляют основу для понимания физики и оптики твёрдого тела на наномасштабе, их исследование позволило развить методы описания взаимодействия света с веществом.

Высокая локализация поля наночастицами нашла применение в исследовании и реализации эффективного нелинейного взаимодействия света с веществом, в том числе на уровне единичных наноструктур [15,22,24,45,49,51]. Работы в этом направлении позволили существенно расширить круг задач для нелинейной оптики на нанометровых и субволновых масштабах длин волн, в том числе для генерации 2-й, 3-й а также высших гармоник излучения от единичной наноструктуры, а также генерации излучения на смешанных частотах [27,53,54]. Большие значения усиления поля с использованием плазмонных резонансов позволили значительно усилить нелинейно-оптическое взаимодействие, приводя к высокой эффективной нелинейной восприимчивости и реализуя рекордно высокие значения нелинейных откликов за счет использования ультрабыстрой динамики свободных носителей, с характерными временами вплоть до суб-фемтосекундного временного диапазона [11].

Значимость плазмоники в нелинейной оптике обусловлена тремя главными составляющими [24]. Во-первых, благодаря повышению эффективной нелинейности, плазмонные наноструктуры позволяют использовать известные нелинейные эффекты со значительно меньшей оптической мощностью. Во-вторых, появляется возможность значительного уменьшения размера нелинейных компонент, что принципиально для ряда

приложений. В-третьих, сверхбыстрое время отклика плазмонных возбуждений позволяет манипулировать оптическими сигналами на фемтосекундных временных масштабах в задачах полностью оптической обработки сигналов, обеспечивает рекордные скорости переключения на частотах более терагерца.

Развитие теории взаимодействия света с наноструктурами, методов экспериментальных исследований и создания соответствующих образцов с наноструктурами привели к рождению нового направления физики - квантовой наноплазмоники [6,7,16-21]. Это быстро развивающаяся область исследований, которая включает изучение квантовых свойств света и его взаимодействия с веществом на наномасштабе, экспериментальные и теоретические исследования квантовых свойств поверхностных плазмонов, их роли в управлении взаимодействиями света и вещества на квантовом уровне и потенциальных приложений. Квантовая наноплазмоника открывает новые горизонты в изучении фундаментальной физики поверхностных плазмонов и реализации устройств с квантовым управлением, включая однофотонные источники, транзисторы и сверхкомпактные схемы, имеющие нанометровые размеры.

Несмотря на существующее значительное ограничение наноплазмоники – большие потери плазмонных материалов оказалось, что квантовая наноплазмоника имеет важное преимущество перед квантовой фотоникой, использующей взаимодействие света с полностью диэлектрическими средами [16]. Так, в сравнении с диэлектрическими резонаторами, плазмонные наноструктуры характеризуются резонансами с довольно умеренными значениями добротности. Однако, из-за высокой локализации поля резонансных мод, именно с использованием плазмонных наноструктур удаётся реализовать наиболее эффективное взаимодействие квантовых систем с плазмонными резонаторами. Такое взаимодействие, описываемое с использованием аппарата квантовой электродинамики, проявляется как сильная оптическая связь квантовых эмиттеров света с наноструктурами [16,25,28-30], играет ключевую роль в создании источников единичных фотонов, элементов квантовой коммуникации, лазерования [9].

Развитие методов плазмонной оптики позволило не только получить значимые результаты в исследовании перечисленных эффектов, но и развить подходы для их практического использования. Среди большого числа практически важных направлений, в которых применяются элементы и методы плазмонной оптики, можно выделить следующие: создание нанолокализованных источников излучения, оптические нанозонды, полностью оптические

устройства, медикаментозная терапия, нано-хирургия, адресная доставка лекарств, фототермическая визуализация, контроль химических реакций на наноуровне, нелинейная микроскопия, оптическая микроскопия сверх-высокого разрешения, оптические пинцеты, сенсорика и многие другие [14,23,26,31-35,39-44,46,50,53].

Цель работы. Целью работы являлось развитие методов исследования взаимодействия света с металлическими наноструктурами, развитием методов управления взаимодействием света с металлическими наноструктурами и развитие применений такого взаимодействия.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Разработка методов микроскопии и спектроскопии для исследования линейного и нелинейного взаимодействия света с единичными металлическими наноструктурами.
2. Использование оптического Таммовского состояния для увеличения пропускания света через единичные нанотверстия, изготовленные в металлических плёнках, увеличения нелинейно-оптического взаимодействия света с металлическими наноструктурами.
3. Разработка методов возбуждения, управления (фокусировка, отражение, деление) и регистрации плазмонных волн возбуждённых на поверхности металлических плёнок.
4. Исследование взаимодействия света с гибридными ядро – оболочка наноструктурами для создания ярких источников нанолокализованного излучения.
5. Развитие методов детектирования и визуализации на уровне единичных биомолекул, для определения ультра – низких концентраций биомолекул, со средним расстоянием биомолекул в пробе значительно больше длины волны света.

Научная новизна работы

Результаты, полученные в работе, являются новыми и оригинальными.

Впервые был предложен и исследован метод управления пропусканием света через нанотверстие в непрозрачной плёнке металла с использованием оптического Таммовского состояния. Впервые продемонстрирована возможность 28-кратного увеличения пропускания света через единичное нанотверстие на резонансной частоте оптического Таммовского состояния, впервые исследована динамика формирования оптического Таммовского состояния с фемтосекундным временным разрешением. Впервые были предложены, продемонстрированы и исследованы нанолокализованные источники света на основе использования оптического Таммовского состояния и фотолюминесценции золотой плёнки с единичным нанотверстием. Впервые продемонстрирован эффект гигантского, более чем 10^7

раз, увеличения многофотонной фотолюминесценции золотой плёнки при изготовлении в ней nanoотверстия и использования оптического Таммовского состояния. Впервые предложены и исследованы способы создания оптических элементов с несимметричным пропусканием света на основе использования непрозрачной металлической плёнки с nanoотверстиями и диэлектрических слоёв, обеспечивающих образование мод оптического Таммовского состояния.

Создана уникальная экспериментальная установка, позволяющая исследовать и измерять параметры нелинейно-оптического взаимодействия света с единичными плазмонными наноструктурами. Найдена новая геометрия плазмонной наноструктуры, реализующая гигантскую оптическую нелинейность в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом спектральных диапазонах. Впервые измерено сечение процесса генерации третьей гармоники излучения от единичной наноструктуры на длинах волн 1,5 μm и 800 нм. Впервые исследована генерация 3-й гармоники излучения в ультрафиолетовой области спектра от единичной плазмонной наноструктуры. Впервые создан и продемонстрирован полностью оптический нанодисплей, использующий нелинейно-оптическое взаимодействие света с единичными плазмонными наноструктурами.

Впервые предложен, продемонстрирован и экспериментально исследован новый метод характеристики свойств плазмонных волн на основе оптической микроскопии плазмонных наноструктур. С использованием этого метода впервые измерены длины распространения плазмонных волн в инфракрасном (1550 нм) и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн (800 нм). Впервые в наноплазмонике продемонстрирован эффект Гуса – Хенхен, впервые измерена длина смещения плазмонной волны при её отражении от плазмонного зеркала – наноканавки изготовленной в плёнке серебра ультравысокого качества. Впервые предложена и реализована новая геометрия волновода для плазмонных волн, основанная на использовании эффекта Гуса – Хенхен для достижения большой длины распространения волноводной моды, исследованы основные параметры волноводов такого типа. Впервые создан плазмонный волновод открытого типа, исследованы основные параметры волновода для высокоскоростной передачи информации на частоте до 3,5 ТГц.

Проведённые исследования достижения лазерной генерации в системах, поддерживающих плазмонные колебания, показали, что значения порога генерации нанолазеров могут быть значительно уменьшены за счёт плазмон – фотон гибридации лазерных мод, а также за счёт использования 3-уровневой активной среды вместо 2-уровневой.

Впервые показана стабилизация флуоресценции молекул красителя в режиме их сильной связи с плазмонными наночастицами.

Развиты новые оптические методы сенсорики ультранизких концентраций аналита. Впервые проведены экспериментальные исследования внутререзонаторной спектроскопии гибридного плазмон - фотон нанолазера, образованного плазмонным кристаллом с наноотверстиями в монокристаллической плёнке серебра. Показана высокая чувствительность данного подхода, на уровне 70 частиц на миллиард. Впервые было продемонстрировано детектирование ультранизких концентраций, на уровне около 1000 молекул-биомаркеров в поле лазерного луча, с использованием уникальных плазмонных кристаллов, образованных с применением монокристаллических плёнок серебра и на основе использования эффекта Эббесена экстраординарно высокого пропускания света. Впервые метод счёта единичных молекул был применён к детектированию и визуализации молекул человеческого тропонина-Т в сыворотке крови человека – кардиомаркера ранних стадий сердечно-сосудистых заболеваний человека. Достигнут уровень чувствительности обнаружения молекул тропонина-Т, требуемый для обнаружения сердечно – сосудистых заболеваний человека на ранней стадии, равный 1 пг/мл, при времени измерения около 5 минут, что на порядок чувствительнее и в 1000 раз быстрее, чем любой из известных методов, не использующих предварительного концентрирования.

Практическая значимость

Результаты работы имеют непосредственное отношение к широкому кругу научных задач, имеющих как прикладное, так и фундаментальное значение.

Контролирование прохождения света через наноотверстие и достижение больших абсолютных значений является чрезвычайно важным вопросом в задачах оптической нанолитографии, оптической микроскопии с нанометровым разрешением. Эта частная проблема является частью важной практической задачи создания нанолокализованных источников излучения. Найденные подходы управления значением прохождения света через наноотверстия малых диаметров с использованием оптических Таммовских состояний позволило более чем на порядок увеличить соответствующие абсолютные значения прохождения света. Полученные результаты привели к активному поиску других оптических схем, в которых оптические Таммовские состояния характеризуются большими параметрами добротности.

Полученные результаты исследований фотолюминесценции единичных нанодоверстий в плёнке золота также относятся к проблеме создания нанолокализованных источников света. Известные ранее результаты исследований процессов фотолюминесценции от наноструктур показали, что из-за возбуждения плазмонных резонансов, эффективность процесса фотолюминесценции значительно превышает соответствующие значения для плоских металлических поверхностей. В диссертационной работе впервые найдено, что нанодоверстия в металлических плёнках также могут являться эффективными источниками фотолюминесценции, при этом обладая двумя практически значимыми преимуществами: (i) создание нанолокализованного источника излучения на нулевом фоне (отсутствие даже слабого по интенсивности пространственно нелокализованного источника светового сигнала), (ii) возможность увеличения процесса фотолюминесценции за счёт использования оптических Таммовских состояний, (iii) создание с помощью оптических Таммовских состояний спектрально узких источников излучения, перестраиваемых по частоте в большом спектральном диапазоне.

Исследование процессов генерации гармоник от единичных плазмонных наноструктур позволило развить методы создания источников света, локализованных не только в пространстве, но и на временной шкале. Исследования были впервые проведены с использованием нанодоверстий, что позволило создать источники излучения свободные от фоновой засветки лазерного излучения на фундаментальной частоте, обладающего большой интенсивностью. Проведённые работы послужили формированием нового направления в нелинейной наноплазмонике, в которой в качестве основного элемента используются нанодоверстия в металлической плёнке.

Развитые методы измерения свойств плазмонных волн позволили определить оптические константы металлов, а также способствовали развитию методов быстрого контроля качества создаваемых металлических плёнок. Это позволило усовершенствовать существующие методы создания металлических плёнок, привело к появлению техники производства металлических плёнок золота и серебра ультравысокого качества, с оптическими параметрами известными только у монокристаллических поверхностей этих металлов.

Созданные элементы плазмонной оптики (источники, зеркала, расщепители, волноводы, интерферометры, детекторы, фокусирующие элементы) показали высокий уровень эффективности и относительную простоту производства, совместимую с технологиями массового производства. Впервые показано создание сложных оптических схем с

использованием этих элементов. Полученные результаты являются основой развития компактных высокоскоростных оптических элементов для элементной базы различных функциональных схем в области передачи и обработки информации, квантовых технологий, сенсорики.

Представленные в диссертационной работе результаты исследований в области квантовой наноплазмоники (лазерная генерация, сильная связь, внутривибраторная спектроскопия и сенсорики, флуоресцентные метки - нанозонды) имеют практическую ценность в детектировании веществ присутствующих в ультранизкой концентрации в растворе (кровь, слюна и др.), на уровне единичных молекул, единичных микробов, единичных вирусных частиц. Такие методы детектирования ультранизких концентраций представляют особую значимость для определения биомаркеров различных заболеваний сердечно-сосудистой, иммунной, нервной систем человека на ранней стадии.

Развитые методы плазмонной оптики (измерение параметров плазмонных волн, элементы плазмонной оптики, нелинейно-оптическое взаимодействие, квантовые эффекты) оказались востребованы в задачах ультрабыстрого детектирования единичных биомолекул. Наиболее остро эта задача стоит в определении последовательности нуклеотидов молекулы ДНК. На сегодняшний день задача ультрабыстрого секвенирования на уровне единичной молекулы ДНК ещё не решена, а известные методы секвенирования, характеризующиеся низким уровнем ошибок, основаны на использовании оптических методов регистрации единичных биомолекул. Ожидается, что развитые в диссертационной работе методы и подходы позволят найти ключи к решению этой сложной и социально-значимой проблемы.

Основные положения, выносимые на защиту

1. За счёт возбуждения оптического Таммовского состояния достигнуто 28-кратное увеличение пропускания света через единичное наноотверстие на резонансной частоте оптического Таммовского состояния, при этом реализуется высокий контраст резонансного пропускания света со значением равным 300 (отношение значения пропускания света на резонансной частоте оптического Таммовского состояния к соответствующему значению минимального пропускания).
2. Продемонстрирован эффект гигантского, более чем 10^7 раз, увеличения многофотонной фотолюминесценции золотой плёнки при изготовлении в ней наноотверстий диаметром 60 нм и использования оптического Таммовского состояния на длине волны 780 нм.

3. Найдена геометрия плазмонной наноструктуры, реализующая гигантскую оптическую нелинейность в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом спектральных диапазонах: генерацию 2-й, 3-й гармоник, многофотонной люминесценции при возбуждении лазерным излучением на длинах волн 1,5 мкм и 800 нм.
4. Впервые в оптике плазмонных волн продемонстрирован эффект Гуса – Хенхен, предложена и реализована новая геометрия волновода для плазмонных волн, основанная на использовании эффекта Гуса – Хенхен, позволяющая более чем в пять раз увеличить длину распространения волноводной моды в одномодовых полосковых металлических плазмонных волноводах.
5. Впервые создан плазмонный волновод открытого типа, продемонстрирована передача информации в таком волноводе на расстояние 1 мм на частоте 3,5 ТГц.
6. Впервые продемонстрирована внутрирезонаторная сенсорика и спектроскопия с использованием гибридного плазмон/фотон нанолазера, показано увеличение чувствительности такой системы в 100 раз в сравнении со схемами, основанными на традиционной спектроскопии поглощения.
7. Впервые продемонстрирована стабилизация флуоресценции молекул красителя в режиме сильной связи с плазмонными наночастицами, позволяющая примерно в 30 раз увеличить время флуоресценции молекул красителя Су 7.5.
8. Впервые продемонстрировано применение метода детектирования единичных молекул для детектирования и визуализации молекул человеческого тропонина-Т в сыворотке крови человека – кардиомаркера ранних стадий сердечно-сосудистых заболеваний человека. Достигнутый уровень чувствительности обнаружения молекул тропонина-Т равен 1 пг/мл при времени измерения около 5 минут.

Апробация работы и публикации

Результаты работы докладывались на семинарах российских и зарубежных институтов и университетов: ИСАН, ФИАН (XLV Вавиловские чтения по люминесценции), МГУ, МФТИ, ИТМО, Сколтех, ИБХ РАН, НИИФП, НИЦ «Курчатовский институт» (семинар академика Ю.М. Кагана), ИПФ РАН, ВНИИА, НИИМЭ, Институт телекоммуникаций (Токио, Япония), Австралийский национальный университет, Нанкинский университет (Китай) и др., а также на ведущих профильных всероссийских и международных конференциях с постерными, устными, приглашёнными и пленарными докладами: IQEC, Meta, Metamaterials, Metanano, ICONO/LAT и др. По теме диссертации опубликовано более 40 научных работ рецензируемых научных изданиях, в том числе в журналах Nano Letters, ACS Sensors, ACS Photonics, APL, Optics Letters,

Nanoscale, Laser and Photonics Reviews, PRA, УФН. На странице 204 диссертации приведены ссылки на основные публикации в ведущих российских и иностранных научных журналах.

Структура и объем работы

В настоящей диссертационной работе приведены основные результаты экспериментальных исследований соискателя в области плазмонной оптики и её применений. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения, списка публикаций автора, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 260 страниц, включая 75 рисунков. Список литературы содержит 619 наименований.

В первой главе представлен обзор теоретических основ оптического взаимодействия света с наноструктурами, а также оптические свойства единичных плазмонных наноструктур, включая физику и методы описания возбуждаемых плазмонных резонансов, их оптических свойств, методов измерений и пр. Показана важность проведения исследований фундаментальных оптических и спектроскопических свойств наноструктур на уровне *единичных* наноструктур.

Во второй главе представлены результаты исследований пропускания света через единичное наноотверстие, и возможность значительного увеличения этого пропускания с использованием оптических Таммовских состояний, результаты исследований характерных параметров пропускания света наноотверстием при возбуждении оптических Таммовских состояний. Представлены результаты экспериментальных исследований возникновения гигантской асимметрии коэффициента пропускания произвольно поляризованного света при его распространении через линейную немагнитную оптическую систему, поддерживающую оптическое Таммовское состояние.

В третьей главе представлены результаты исследования нелинейных оптических свойств *единичных* плазмонных наноструктур: генерация гармоник, однофотонная и многофотонная люминесценции, параметрическое сложение частот. Приведены результаты исследований создания нанолокализованного источника излучения фемтосекундной длительности. Представлены результаты исследований генерации третьей гармоники излучения от единичной наноструктуры, демонстрирующие достижение рекордно высокой эффективности генерации третьей гармоники, многофотонной люминесценции. Представлены результаты использования высокой оптической нелинейности единичных плазмонных наноструктур в следующих применениях: (i) автокоррелятор многих порядков для фемтосекундного лазерного излучения,

обладающий субволновым пространственным разрешением, (ii) оптический нанодисплей, (iii) нанолокализованный источник ультрафиолета для *in vivo* применений в биологии и медицине [98].

В четвёртой главе представлены результаты проведённых исследований и создания оптических элементов для поверхностных плазмонных волн: оптической среды для плазмонных волн, развитых методов оптической микроскопии распространения плазмонных волн с использованием наноструктур, плазмонного интерферометра, параболического плазмонного зеркала для фокусировки плазмонных волн, диэлектрически нагруженного плазмон-поляритонного волновода, плазмонного волновода на основе впервые продемонстрированного в наноплазмонике эффекта Гуса – Хенхен, плазмонного волновода открытого типа.

В пятой главе представлены результаты экспериментальных исследований создания плазмонного нанолазера (SPASER) – одного из основных элементов квантовой наноплазмоники. Проведённые исследования показали, что оптические свойства и пороговые условия SPASER наночастиц могут быть улучшены путем тщательного проектирования геометрии плазмонного резонатора, механизма передачи энергии между усиливающей средой и резонатором, активной среды. Исследованы случаи сильной и слабой накачки, достижение условий сильной оптической связи молекул красителя с плазмонной наноструктурой формирующей SPASER наночастицу. Впервые показана стабилизация флуоресценции молекул красителя в режиме сильной связи в SPASER наночастицах. Предложена и экспериментально исследована схема гибридного плазмон/фотон нанолазера на основе плазмонных кристаллов образованных нанодоверстиями в монокристаллической плёнке серебра. Реализованная оптическая схема позволяет реализовать плазмонный нанолазер со сверхнизкими потерями моды (около 40 см^{-1}) в одной из наиболее «неудобных» спектральной областей наноплазмоники ($\sim 630 \text{ нм}$), характеризуемой большими потерями металлов.

В шестой главе представлены результаты исследований методов оптического детектирования низких концентраций аналитов по регистрации сигнала флуоресценции: (1) молекул-биомаркеров, (2) молекул тропонина в плазме крови человека, (3) вирусных частиц SARS-CoV-2. Детектирование молекул-биомаркеров было реализовано с использованием уникальных плазмонных кристаллов, образованных с применением монокристаллических плёнок серебра и на основе использования эффекта Эббесена экстраординарно высокого пропускания света, позволяя продемонстрировать рекордный уровень чувствительности,

необходимый для создания сверхчувствительных датчиков молекул. Продемонстрировано применение метода детектирования единичных молекул для детектирования и визуализации молекул человеческого тропонина-Т (сTnT) в сыворотке крови человека – кардиомаркера ранних стадий сердечно-сосудистых заболеваний человека. С использованием SPASER наночастиц и методики оптической регистрации единичных молекул продемонстрировано детектирование цельных вирусных частиц SARS-CoV-2 в мазке носоглотки пациентов, страдающих коронавирусной инфекцией. Представлены результаты использования внутрирезонаторной спектроскопии плазмонных нанолазеров для определения ультранизких концентраций молекул аналита.

В заключении приводятся основные результаты работы, оценивается их новизна и практическая значимость.

Содержание диссертации

В первой главе диссертации рассмотрены теоретические основы оптического взаимодействия света с наноструктурами, а также оптические свойства единичных плазмонных наноструктур, включая физику и методы описания возбуждаемых плазмонных резонансов, их оптических свойств, методов измерений и пр. Показано, что одной из важных особенностей наночастиц является то, что характер их поглощения (интенсивность, количество и ширину плазмонных резонансов) определяется в основном формой наночастицы и её морфологией, а не спектральными характеристиками материала наночастицы. Их резонансные частоты могут быть настроены от видимого до ближнего инфракрасного диапазонов спектра в зависимости от их формы, размера и окружающей среды (Рисунок 1).

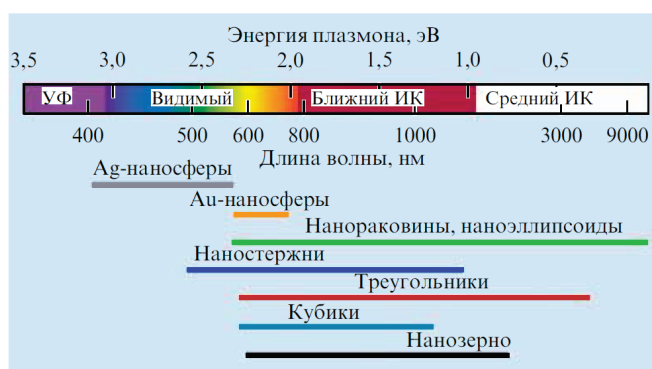


Рисунок 1. Спектр локализованного поверхностного плазмонного резонанса металлических наночастиц различной формы. Плазмонный резонанс реализуется в широком диапазоне длин волн (от УФ до среднего инфракрасного) от металлических наночастиц различных форм и размеров [13].

В диссертационной работе был исследован отдельный класс плазмонных наноструктур – наноотверстия изготовленные в металлических плёнках. В частности, было показано, что из-за высокой теплопроводности металлической плёнки, такие структуры при прочих равных условиях нагреваются существенно меньше в сравнении с металлическими наноструктурами [49,50]. Соответственно, тепловое разрушение наноотверстий в металлических плёнках происходит при более высоких интенсивностях лазерного излучения, в сравнении с металлическими наноструктурами. На Рисунке 2(а) показано рассчитанное распределение температуры в наностержне из алюминия размером $50 \text{ нм} \times 570 \text{ нм}$, на Рисунке 2(б) показано аналогичное распределение для нанощели таких же размеров, изготовленной в плёнке алюминия толщиной 50 нм . Обе структуры освещаются плоской монохроматической волной с длиной волны 1560 нм и интенсивностью излучения равной $8 \times 10^{13} \text{ Вт/см}^2$. Поляризация излучения для наностержня направлена вдоль его оси, а для нанощели - поперёк большего размера наностержня, так что в обоих случаях реализуется резонансное возбуждение плазмонных колебаний. Из Рисунка 2 видно, что при одинаковой интенсивности наностержень разогревается до существенно больших значений температур, в сравнении с нанощелью.

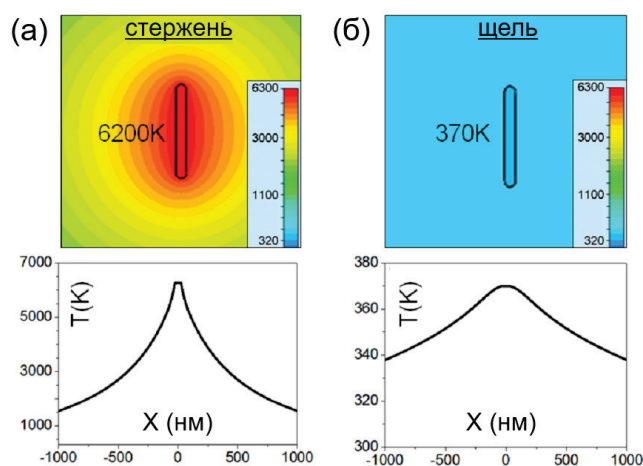


Рисунок 2. Расчётное пространственное распределение температуры и его одномерный срез в следующих наноструктурах: (а) алюминиевый наностержень размером $50 \times 50 \times 570 \text{ нм}$. (б) нанощель размером $50 \times 570 \text{ нм}$, изготовленная в алюминиевой плёнке толщиной 50 нм [42].

Проведённый в **Главе 1** анализ существующих работ показывает, что несмотря на впечатляющие достижения современной нанотехнологии (электронная и ионная литография, методы ионной оптики и т.д.) создание идентичных по своим геометрическим и физическим параметрам наноструктур представляется до настоящего времени нерешенной задачей. С другой стороны, современное состояние экспериментальной оптической и спектроскопической техники позволяет производить исследования на уровне единичных атомов и молекул.

Оптические и спектроскопические свойства наноструктур напрямую связаны как с их внутренними характеристиками (состав, структура, размер и форма), так и окружающей наноструктуры средой (адсорбированных молекул, матрицы, других частиц). Поэтому изменение внутренних параметров наночастицы и её окружения позволяет контролируемым образом управлять оптическими и спектроскопическими свойствами наноструктур. Все это делает развитие оптических методов по обнаружению и характеристике отдельных наноструктур центральным местом в фундаментальных и прикладных нанотехнологических исследованиях.

Во второй главе диссертации представлены результаты исследований пропускания света через единичное наноотверстие, и возможность значительно увеличения этого пропускания с использованием Оптических Таммовских Состояний (ОТС) [39,40,47,48]. Показано, что использование условий для возбуждения мод ОТС приводит к аномально высоким значениям пропускания света единичным наноотверстием, что связано с усилением поля на границе диэлектрической слоистой структуры фотонного кристалла с металлической плёнкой, из-за образования ОТС (Рисунок 3).

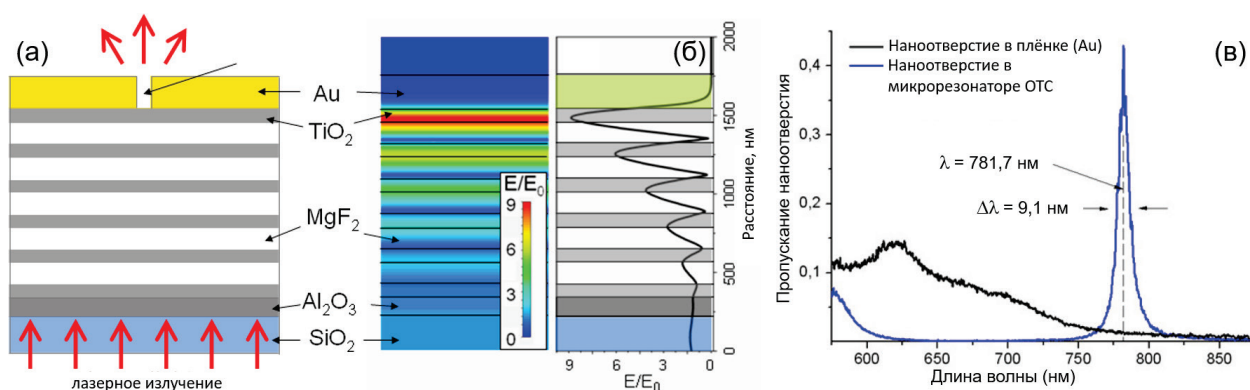


Рисунок 3. Управление пропусканием света через наноотверстие с использованием Оптического Таммовского Состояния (ОТС). (а) Схематическая диаграмма экспериментального образца, образованного единичным наноотверстием диаметром 60 нм в пленке Au толщиной 220 нм, являющейся последним слоем микрорезонатора фотонного кристалла; (б) распределение амплитуды поля плоской монохроматической волны, распространяющейся ортогонально слоям фотонного кристалла на длине волны ОТС; (в) спектры пропускания наноотверстия диаметром 60 нм в контрольной золотой плёнке (кривая чёрного цвета), в образце с Оптическим Таммовским состоянием – в золотой плёнке на поверхности фотонного кристалла (кривая синего цвета) [39].

Характерным отличием пропускания наноотверстия с использованием ОТС в сравнении с пропусканием наноотверстия в плёнке золота является его острая частотная селективность. Так, при возбуждении моды ОТС в спектрах пропускания света через наноотверстия появляется резонанс на длине волны моды ОТС. На длинах волн вне резонанса пропускание наноотверстия в микрорезонаторе определяется пропусканием диэлектрических слоёв фотонного кристалла

(запрещённая зона фотонного кристалла) и значительно меньше, чем пропускание нанодоверстий в контрольной золотой плёнке. Минимальное значение пропускания нанодоверстия в микрорезонаторе достигается на длине волны света 675 нм и равно $1,1 \times 10^{-3}$, что почти в 300 раз меньше пропускания этого отверстия на резонансной частоте [39]. Таким образом, использование ОТС позволяет реализовать высокую спектральную селективность пропускания света единичным нанодоверстием.

В главе 2 представлены результаты экспериментальных исследований возникновения гигантской асимметрии коэффициента пропускания произвольно поляризованного света при его распространении через линейную немагнитную оптическую систему, состоящую из металлической пленки с матрицей нанодоверстий, расположенных на поверхности плоского диэлектрического фотонного кристалла [52,58]. Такая асимметрия коэффициента пропускания света вызвана двумя факторами: (i) возбуждением оптического таммовского состояния в системе и (ii) наличием множества вторичных лепестков в дифракционной картине. Экспериментально показано, что при изменении направления облучения системы мощность прошедшего света может отличаться примерно в 30 раз. Предложенная оптическая схема и идея асимметрии пропускания света может быть реализована и в других оптических конфигурациях, позволяющих значительную оптимизацию геометрии и привести к еще большей асимметрии со значительно большим коэффициентом передачи.

В Главе 3 приведены исследования пространственной локализации фемтосекундного лазерного излучения до значений около 50 нм. Реализованы два подхода к локализации фемтосекундного лазерного излучения на нанометровом размере: (i) использование нелинейных процессов в металлических наноструктурах для генерации третьей гармоники [42-46,49,53-55,57] и (ii) использование нелинейных процессов в нано объектах для возбуждения фотолюминесценции [41,51,69,73]. Показано, что чрезвычайно высокая оптическая восприимчивость 3-го порядка в металлических наноструктурах и наличие сильных плазмонных резонансов, позволяют реализовать эффективный нано локализованный источник излучения на частоте генерации 3-й гармоники и широкополосное фемтосекундное излучение на основе фотолюминесценции металла.

Общепринятое описание нелинейных оптических явлений [8] основывается на использовании понятия наведенной в среде (наноструктуре) поляризации $P(t)$ внешним электромагнитным полем $E(t)$. Причина, по которой поляризация играет ключевую роль в описании нелинейных оптических явлений, заключается в том, что изменяющаяся во времени

поляризация выступает в качестве источника новых компонент электромагнитного поля. Наведенную в среде поляризацию $P(t)$ можно описать путем представления поляризации в степенной ряд по напряженности поля $E(t)$:

$$P(t) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots] \equiv P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \quad (1)$$

Величины $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ известны как нелинейные оптические восприимчивости второго и третьего порядка, соответственно, а $P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t)$ — нелинейная поляризация второго порядка и $P^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t)$ — нелинейная поляризация третьего порядка, соответственно. Физические процессы, вызываемые поляризацией второго порядка $\sim P^{(2)}$, как правило, отличаются от тех, которые возникают в результате возникновения поляризации третьего порядка $\sim P^{(3)}$.

Поскольку излучение проникает в металл на глубину порядка скин-слоя, то нелинейная оптика металлов — это оптика поверхностей, наноструктурированных поверхностей и наноструктур. С физической точки зрения возникновение оптической нелинейности в металлических наноразмерных структурах возникает из-за движения электронов в сильных лазерных полях.

В сильных лазерных полях движение свободных электронов плазмонных наноструктур характеризуется большими амплитудами колебаний. Это приводит к проявлению ангармонизма в движении облака электронов и, как следствие, к возникновению эффективного нелинейного дипольного момента [14]. Известными эффектами нелинейно-оптического взаимодействия лазерного излучения с наноструктурами являются: генерация гармоник, параметрическое сложение частот [54]. Пример проявления динамики единичных электронов в плазмонных наноструктурах является однофотонная люминесценция [15,41] и многофотонная люминесценция [13,51].

В диссертационной работе показано, что контроль геометрии наноразмерных структур позволяет управлять характером их нелинейно-оптического взаимодействия с лазерным излучением [45,49]. Так, при взаимодействии лазерного излучения с наноструктурами с «гладкой» поверхностью, взаимодействие характеризуется в основном когерентной динамикой свободных электронов (плазмонов). Результатом такого взаимодействия является генерация гармоник излучения. Принципиально другой сценарий реализуется при формировании в наноструктуре изменений её поверхности с характерным размером порядка 10 нм. Это может

приводить к доминированию динамики единичных электронов и нелинейно-оптическое взаимодействие проявляется как многофотонная люминесценция.

В Главе 3 приведены результаты исследований фотолюминесценции единичных золотых наноструктур в форме отверстий, изготовленных в плёнках золота. В частности продемонстрировано, что нанотверстие в плёнке золота и межзонные возбуждения электронов в золоте около нанотверстия определяют нанолокализованный бесфоновый спектрально широкий (суперконтинуум) источник света, который значительно шире, чем спектр источника, основанного на использовании атомов, молекул и квантовых частиц. Показано, что использование одномерного фотонного кристалла с нанотверстием в плёнке золота позволяет создать узкополосный усиленный источник фотонов, который можно перестраивать в широком спектральном диапазоне. Найдено, что использование двухфотонного возбуждения фотолюминесценции в нанотверстии может повысить эффективность источника этого типа и обогатить его коротковолновую часть спектра [41,51].

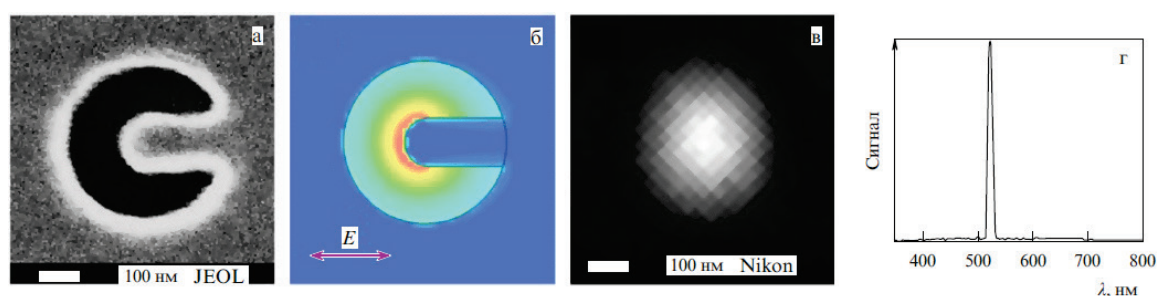


Рисунок 4. Генерация 3-й гармоники от наноструктуры изготовленной в алюминиевой плёнке толщиной 50 нм: (в) изображение наноструктуры в электронном микроскопе, (б) расчётное распределение поля при облучении наноструктуры плоской монохроматической волной на длине волны 1560 нм, (в) оптическое изображение наноструктуры при её облучении лазерным излучением на длине волны 1560 нм и регистрацией на длине волны генерации 3-й гармоники (520 нм), (г) измеренный спектр генерации 3-й гармоники. Поляризация излучения направлена вдоль образующего наноструктуру наностержня [45].

Найдена геометрия плазмонной наноструктуры, реализующая гигантскую оптическую нелинейность (Рисунок 4): (i) продемонстрирована рекордно высокая эффективность генерации третьей гармоники излучения от одиночной наноструктуры [45]; (ii) продемонстрирована рекордно высокая эффективность генерации многофотонной люминесценции [51]; (iii) продемонстрировано создание нанолокализованного источника излучения с пространственной локализацией около $\lambda/15$ [46]; (iv) нелинейно – оптическое взаимодействие с лазерным излучением длительностью равной двум периодам осцилляций световой волны для генерации гармоник в ультра – фиолетовом спектральном диапазоне (Рисунок 5) [54].

Найденные условия для достижения высокой оптической нелинейности единичных плазмонных наноструктур позволили продемонстрировать следующие применения: (i) автокоррелятор многих порядков для фемтосекундного лазерного излучения, обладающий субволновым пространственным разрешением [50], (ii) оптический нанодисплей [46], (iii) нанолокализованный источник ультрафиолета для *in vivo* применений в биологии и медицине [54].

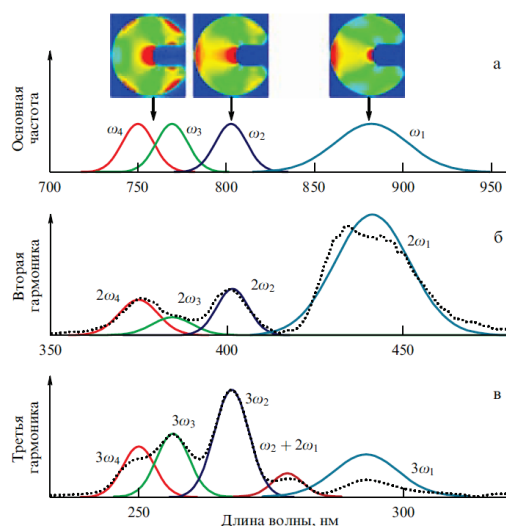


Рисунок 5. Генерация гармоник излучения в УФ спектральном диапазоне от единичной наноструктуры: (а) спектральные зависимости интенсивности поля плазмонных мод ω_1 , ω_2 , ω_3 , и ω_4 и соответствующее им расчётные распределения ближнего поля наноструктуры, (б) измеренный спектр излучения 2-й гармоники (пунктирная кривая) и расчётные спектры генерации 2-й гармоники соответствующие возбуждению в наноструктуре плазмонных мод ω_1 , ω_2 , ω_3 , и ω_4 , (в) измеренный спектр излучения на частоте 3-й гармоники и расчётные спектры генерации 3-й гармоники соответствующие возбуждению в наноструктуре плазмонных мод ω_1 , ω_2 , ω_3 , и ω_4 [54].

В четвёртой главе диссертации представлены результаты проведённых исследований создания и развития оптических элементов поверхностных плазмонных волн: оптической среды для плазмонных волн [63,67,71], развитых методах оптической микроскопии распространения плазмонных волн с использованием наноструктур [59], плазмонного интерферометра [56], параболического плазмонного зеркала для фокусировки плазмонных волн [62], диэлектрически нагруженного плазмон-поляритонного волновода [60], плазмонного волновода на основе впервые реализованного в наноплазмонике эффекта Гуса – Хенхен [74], плазмонного волновода открытого типа [64]. Развитые методы характеризации свойств плазмонных волн, реализованные новые элементы плазмонной оптики, использование металлических поверхностей ультравысокого качества, всё это позволило значительно развить экспериментальную базу и существующие методы плазмонной оптики.

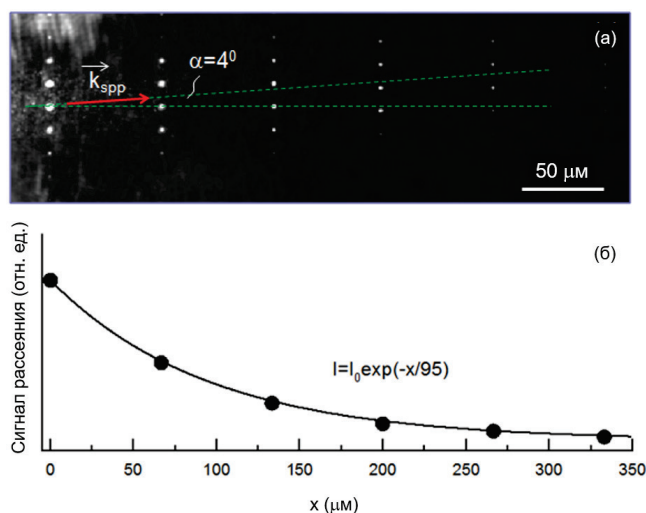


Рисунок 6. Измерение распространения плазмонной волны методом оптической микроскопии плазмонных наноструктур: (а) изображение в оптическом микроскопе рассеяния возбуждённой волны на наноямках созданных в плёнке серебра толщиной 200 нм; (б) измеренные значения интенсивности рассеяния распространяющейся плазмонной волны на наноямках, расположенных на разных расстояниях от источника плазмонной волны [59].

На Рисунке 6 представлены результаты измерения распространения плазмонной волны с помощью развитого в рамках диссертационной работы метода оптической микроскопии плазмонных волн с помощью наноструктур. Рисунок 6(а) демонстрирует изображение в оптическом микроскопе рассеяния возбуждённой волны на наноструктурах (наноямки диаметром около 50 нм) созданных в плёнке серебра толщиной 200 нм. Плазмонная волна возбуждалась с использованием матрицы нанощелей длиной 200 μm и лазерного излучения длиной волны 800 нм, освещающего часть этой матрицы. При этом щели матрицы параллельны столбцам из наноямок.

Как видно из Рисунка 6(а), созданные на поверхности плёнки наноструктуры позволяют визуализировать распространение плазмонной волны, возбуждаемой лазерным излучением с помощью матрицы нанощелей. Видно, что из-за наличия небольшого угла наклона лазерного излучения от нормали к образцу, плазмонная волна распространяется под некоторым углом от нормали по отношению к нанощелям и столбцам из наноямок. При этом видно, что по мере своего распространения, плазмонная волна затухает: амплитуда рассеяния на наноямках соответствующих разным длинам прохождения плазмонной волны сильно отличаются. Развитый метод микроскопии плазмонных волн позволяет не только визуализировать распространения плазмонной волны, но и измерить длину её распространения (Рисунок 6(б)).

Интерферометрические измерения являются неотъемлемой составляющей всех типов оптик (фотонная, атомная и др.), т.к. такие измерения используют волновую природу света, а

также и позволяют измерять основные параметры волн: длину волны, фазовую скорость, когерентность, а также использовать эти измерения для определения свойств среды, в которой происходит распространение волн. Благодаря развитию техники создания монокристаллических поверхностей металлов в плазмонике стало возможно проводить интерферометрические измерения на длинах существенно превышающих длины волн плазмонных колебаний [65,66,72]. В **Главе 3** рассмотрены интерферометрические измерения плазмонных волн возбуждённых с использованием лазерных импульсов ультракороткой длительности, менее 10 фемтосекунд, формирующих плазмонные волны ультракороткой длительности соответственно [56].

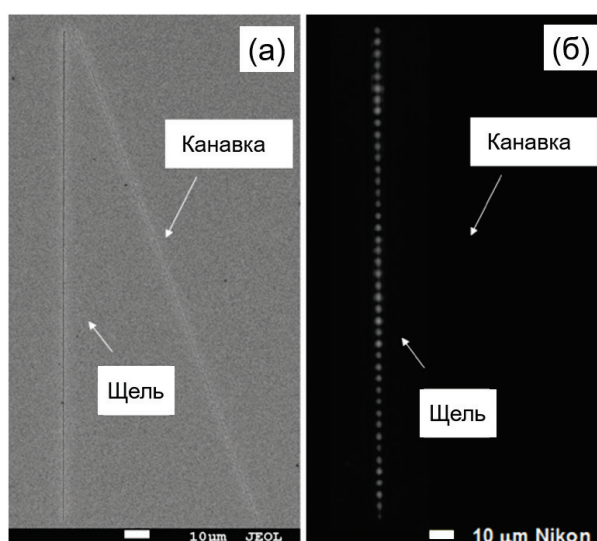


Рисунок 7. Интерферометрия плазмонных волн. Изображение наклонного плазмонного интерферометра в электронном микроскопе (а), вид интерференционной картины при освещении интерферометра лазерным лучом (б) [56].

На Рисунке 7(а) представлено изображение плазмонного интерферометра [56] в электронном микроскопе, образованного нанощелью и наноканавкой. На Рисунке 7(б) представлена интерференционная картина при освещении интерферометра лазерным лучом непрерывной длительности. Как видно из Рисунка 7(б) в оптическом изображении видно довольно большое число интерференционных максимумов и минимумов. При использовании непрерывного лазерного излучения это число определяется длиной распространения плазмонной волны на поверхности используемой плёнки золота и волновым вектором плазмонной волны [56]. При использовании для возбуждения плазмонных волн в таком интерферометре импульсного лазерного излучения, число интерференционных минимумов и максимумов становится пропорциональным длительности лазерного импульса.

Фокусировка волн является одной из наиболее важных задач любого типа оптики (фотонной, атомной, оптики заряженных частиц), поскольку она позволяет связать плоскую распространяющуюся волну с пространственно локализованной волной. Важным оптическим элементом для фокусировки волны является параболическое зеркало. Параболические зеркала широко применяются в фотонной оптике и отличаются от других фокусирующих элементов возможностью фокусировки волны в дифракционно-ограниченное пятно, а также отсутствием хроматической и сферической аберраций. В диссертационной работе впервые продемонстрирован эффективный контроль фокусировки плазмонной волны с использованием параболического зеркала. Такое зеркало позволяет: (1) отражать плазмонную волну с эффективностью до 30%, (2) фокусировать плазмонную волну в дифракционно-ограниченное пятно с размером порядка длины волны λ_{SPP} и (3) сканировать в пространстве область фокусировки плазмонной волны [59,62].

В **пятой главе** диссертации представлены проведённые исследования в области квантовой наноплазмоники. Плазмонный нанолазер (SPASER, Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation) – чрезвычайно важный объект исследований из-за многообещающих перспектив применения [9,12,17,18,21,32]. Так, ожидается, что нанолазеры на основе SPASER наноструктур возглавят исследования, направленные на создание нового поколения биологических зондов, откроют новые перспективы для будущего многоканального биоанализа. В **Главе 5** приведён обзор теоретических и экспериментальных достижений по наночастицам SPASER, полученных результатов исследований плазмонных нанолазеров основанных на использовании наноструктур и нанолазеров, основанных на использовании распространяющихся плазмонных волн в плазмонных кристаллах.

В диссертационной работе были проведены исследования исследований оптических свойств SPASER наночастиц как при малых интенсивностях накачки, не приводящих к инверсии населённости квантовых эмиттеров активного слоя SPASER наночастицы в схеме гибридной ядро – оболочка системы, так и при больших интенсивностях, приводящих к образованию спектрально - узкого излучения. Исследования при малых интенсивностях накачки были проведены при реализации SPASER наночастицы, в которой был реализован режим сильной оптической связи плазмонной Au наноструктуры (ядро) и молекул красителя Су 7.5 (активная среда – оболочка). Исследовалась наноструктура Au в форме наностержня с оболочкой из полидофамина (PDA), содержащей молекулы красителя Су 7.5 (Рисунок 8(a)). Наностержни имеют ширину 10 нм и длину 40 нм. При выбранных геометрических параметрах наностержень Au имеет два плазмонных резонанса на длине волны 510 нм (коротковолновый

плазмонный резонанс, не зависит от геометрии наностержня) и в ближней инфракрасной области 800–900 нм (длинноволновый резонанс, зависит от отношения длины наностержня к его диаметру). Толщина PDA оболочки была выбрана равной 10 нм. При росте PDA оболочки молекулы красителя Су 7.5 были в неё внедрены в концентрации $2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

На вставке Рисунка 8(в) показаны результаты расчета пространственного распределения амплитуды электрического поля вблизи SPASER наноструктуры при её облучении монохроматическим излучением с длиной волны 850 нм, поляризация которого направлена вдоль наностержня SPASER наночастицы. Как видно из рисунка, поле у поверхности наностержня усиливается за счет возбуждения локализованных плазмонных резонансов. Когда молекулы красителя помещаются в плазмонную моду Au наностержня, могут быть реализованы режимы как слабой, так и сильной связи. В режиме сильной связи расщепление Раби может быть измерено по соответствующим спектрам экстинкции гибридной системы [28,29,76]. На Рисунке 8(в) показана диаграмма энергии дисперсии системы – наночастицы SPASER с молекулами Су 7.5 в режиме сильной оптической связи. По вертикальной оси отложена энергия резонансных пиков, а по горизонтальной оси - отстройка длинноволнового плазмонного резонанса от частоты поглощения молекул красителя Су 7.5. Линии на рисунке соответствуют расчетным значениям с параметрами модели расчёта максимально близкими для соответствия экспериментальным точкам. Из энергетической диаграммы дисперсии можно определить силу связи по значению Раби расщепления в вакууме $\Omega \approx 148 \pm 5 \text{ мэВ}$. Серый цвет вокруг черных линий соответствует мнимой части энергии гибридной системы, а его ширина соответствует скорости релаксации в системе. В точках, удаленных от антипересечения кривых LP и UP, релаксация в основном характеризуется скоростями распада красителя (γ) или плазмонной подсистемы (κ).

На Рисунке 8(г) представлены данные измерения времени затухания флуоресценции после возбуждения импульсным лазерным излучением с длительностью импульса 100 фс для трех различных систем: (i) свободные молекулы красителя Су 7.5 в воде (красная линия), (ii) молекулы Су 7.5 в PDA наноструктуре (черные кривые), (iii) SPASER наночастицы (зеленые кривые), функция импульсного отклика экспериментальной установки (IRF, красная кривая). Приведённые данные показывают, что присутствие молекул красителя в оболочке PDA приводит к уменьшению времени релаксации с 910 пс до 28 пс, что обусловлено внутренним механизмом тушения в материале PDA [76].

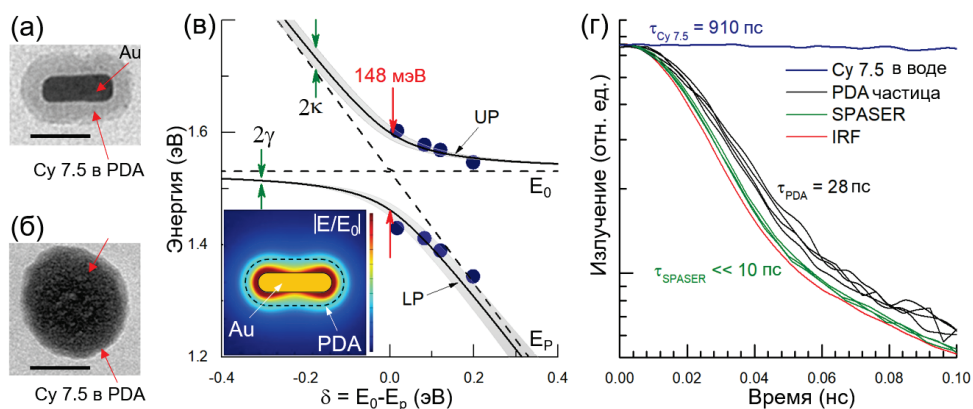


Рисунок 8. Образцы SPASER и PDA частиц и их характеристика: (а) электронное изображение наночастицы SPASER, состоящей из наностержня Au и оболочки PDA, содержащей молекулы Cy 7,5; (б) электронное изображение PDA наночастицы, образованной сферой из диоксида кремния и оболочкой PDA, содержащей молекулы Cy 7.5; (в) энергетическая диаграмма дисперсии системы – SPASER наночастицы, образованной наностержнем Au и оболочкой PDA, содержащей молекулы Cy 7.5. На диаграмме показаны: значения собственных энергий в зависимости от отстройки $\delta = E_0 - E_p$ между соответствующими резонансами плазмонной наночастицы (E_p) и молекул красителя (E_0). Серые тени вокруг черных линий показывают мнимую часть собственных энергий гибридной системы, которая определяет скорость релаксации. На вставке показаны результаты расчета амплитуды электрического ближнего поля методом конечных разностей при облучении SPASER наночастицы монохроматическим излучением с длиной волны 850 нм с поляризацией вдоль главной оси образующего SPASER наночастицу стержня. (г) Сравнение скоростей распада: (i) свободных молекул красителя Cy 7.5 в воде (красная линия), (ii) молекул Cy 7.5 в наноструктуре PDA (черные кривые), (iii) SPASER наночастицы (зеленые кривые) и (iv) импульсная характеристика экспериментальной установки (IRF, красная кривая). Масштаб на изображениях с электронного микроскопа равен 30 нм [76].

Проведённые измерения показали, что в случае SPASER наночастиц времена релаксации оказываются намного короче 10 пс (минимальное время измерения экспериментальной установки). Столь короткое время релаксации флуоресценции красителя в этом случае связано с гибридизацией энергетических уровней молекул красителя с плазмонными резонансами, что приводит к большой мнимой составляющей энергии в области антипересечения, таким образом проявляя значение времени релаксации, сравнимое с таковым у плазмонной подсистемы (см. Рисунок 8(в)).

В исследованиях при больших интенсивностях накачки использовались SPASER наночастицы образованные Au наноструктурой в форме сферы, окружённой слоем из SiO₂ толщиной от 2 нм до 23 нм, содержащий молекулы красителя. На Рисунке 9(а) представлена схема уровней энергии SPASER наночастицы с трехуровневой активной средой [75,77]. При накачке лазерным излучением молекулы красителя переходят в возбуждённое синглетное состояние, с последующим безизлучательным переходом на триплетный подуровень возбуждённого состояния, образуя инверсию населённости, характерную для схем получения лазерной генерации, использующих трёхуровневые активные среды [66]. На Рисунке 9(б)

показан типичный спектр излучения SPASER наночастиц (черная сплошная линия), а также спектр флуоресценции чистого раствора красителя (красная пунктирная линия). На рисунке видно, что спектрально – узкая линия генерации SPASER наночастиц находится на спектрально – широком фоне (выделен оранжевым цветом), образованном спонтанной флуоресценцией молекул красителя, находящихся в растворе вне SPASER наночастиц. Наличие молекул красителя вне SPASER наночастиц связано с используемой методикой создания активного слоя, так что реализуется динамическое равновесие молекул красителя в порах SPASER оболочки и раствора.

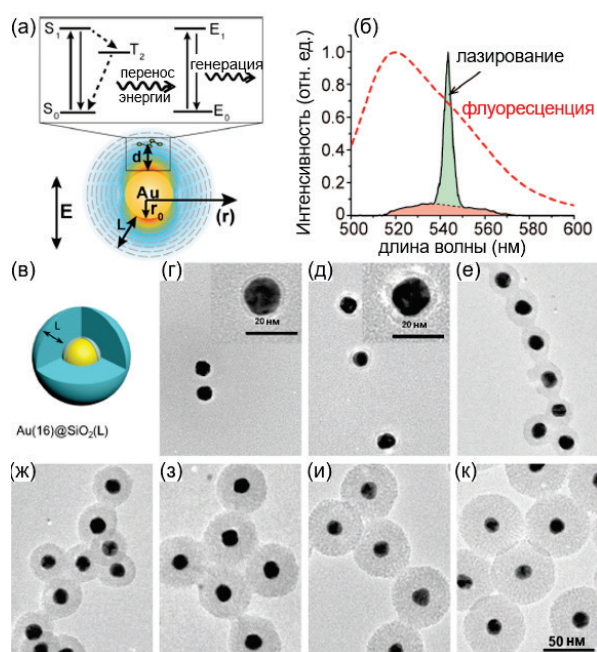


Рисунок 9. SPASER наночастицы с различной толщиной оболочки усиливающей среды. (а) Схема уровней энергии SPASER наночастицы с трехурневой активной средой. (б) Нормированные спектры излучения чистого раствора красителя (красная пунктирная линия) и SPASER наночастицы (черная сплошная линия). (с) Схема устройства SPASER наночастицы, L – толщина оболочки с активным слоем. (г-к) Изображения в просвечивающем электронном микроскопе SPASER наночастиц с Au наносферой диаметром 16 нм и толщиной оболочки $L = 2$ нм (г), 5 нм (д), 9 нм (е), 12 нм (ж), 16 нм (з), 20 нм (и) и 23 нм (к). Изображения (г-к) приведены с одинаковым масштабом, указанным на рисунке (к) [66].

Проведённые измерения показывают наличие порогового поведения генерации когерентного излучения при фиксированной накачке от числа молекул красителя в оболочке – лазерная генерация возникает только при наличии более чем 2500 молекул красителя с активном слое. Ниже этого значения интенсивность излучения SPASER наночастиц принимает низкие значения, а ширина спектральной линии оказывается сравнима с шириной линии флуоресценции красителя.

Проведённые исследования показали, что оптические свойства и пороговые условия SPASER наночастиц могут определяться тщательным подбором геометрии плазмонного резонатора, механизмом передачи энергии между усиливающей средой и резонатором, активной среды. Проведены исследования при сильной и слабой накачки, достижения условий сильной оптической связи молекул красителя с плазмонной наноструктурой формирующей SPASER наночастицу. Найдено, что с использованием сильной оптической связи можно управлять механизмом передачи энергии возбуждённых молекул, на примере значительного подавления тушения флуоресценции используемых молекул красителя. Кроме этого, впервые показана стабилизация флуоресценции молекул красителя в режиме сильной связи в SPASER наночастицах.

Предложена и экспериментально исследована схема гибридного плазмон/фотон нанолазера на основе плазмонных кристаллов образованных nanoотверстиями в монокристаллической плёнке серебра. Реализованная оптическая схема позволяет реализовать плазмонный нанолазер со сверхнизкими потерями моды (около 40 см^{-1}) в одной из наиболее «неудобных» спектральной областей наноплазмоники ($\sim 630 \text{ нм}$), характеризуемой большими потерями металлов [61]. Как будет показано в следующей главе, именно такой тип плазмонного лазера позволил впервые в мире осуществить внутррезонаторную спектроскопию и сенсорику ультранизких концентраций молекул аналита.

В **шестой** главе диссертации представлены исследованные и реализованные методы оптического детектирования низких концентраций аналитов по регистрации сигнала флуоресценции: (1) молекул-биомаркеров, (2) молекул тропонина в плазме крови человека, (3) вирусных частиц SARS-CoV-2.

Детектирование молекул-биомаркеров было реализовано с использованием уникальных плазмонных кристаллов, образованных с применением монокристаллических плёнок серебра и на основе использования эффекта Эббесена экстраординарно высокого пропускания света, позволяя продемонстрировать рекордный уровень чувствительности, необходимый для создания сверхчувствительных датчиков молекул [61].

В диссертационной работе впервые продемонстрировано применение плазмонного нанолазера для внутррезонаторной сенсорики [61]. Использовался плазмонный нанолазер реализованный в виде чипа, в котором добавление исследуемого аналита производится в полость с активной средой в виде жидкости. В качестве резонатора нанолазера использовалась матрица nanoотверстий изготовленных в плёнке серебра. В таком сенсоре реализована

прокачка раствора активной среды с аналитом, что обеспечивает как максимальную чувствительность, так и многократное использование такого сенсора. Субволновой масштаб плазмонной моды нанолазера и использование техники микрофлюидики представляются привлекательными и многообещающими для применений такого сенсора в качестве одного из ключевых элементов сенсорики: «лаборатории на чипе».

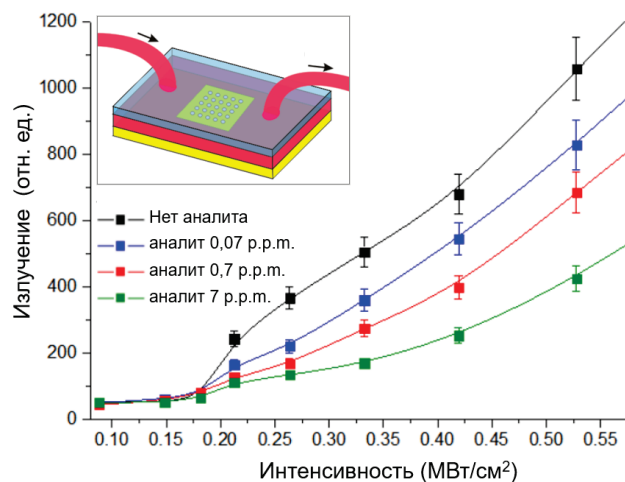


Рисунок 10. Зависимость интенсивности генерации плазмонного нанолазера от интенсивности накачки при различных концентрациях красителя Су-5 введённого в резонатор нанолазера. На вставке приведена схема введения аналита в резонатор плазмонного нанолазера [61].

Схема сенсора, созданного на основе плазмонного лазера, представлена на вставке Рисунка 10. В качестве активной среды использовался раствор молекул красителя R101 в ДМСО с концентрацией 800 р.р.м. При превышении порогового значения интенсивности оптической накачки начинается генерация на длине волны 628 нм. В качестве аналита использовался краситель Су-5, который имеет широкую полосу поглощения вблизи спектральной области генерации нанолазера. Введение аналита приводит к появлению дополнительных потерь в резонаторе плазмонного нанолазера и изменяет режим генерации. Следует отметить чрезвычайно малый объём аналита вводимого в сенсор, значением менее 1 мкл, что принципиально важно для развития методов массовой диагностики.

На Рисунке 10 представлены результаты измерений динамики излучения плазмонного нанолазера при трёх значениях концентрации аналита: 7 р.р.м., 0,7 р.р.м. и 70 р.р.м. Как видно из представленных кривых, добавление аналита приводит к уменьшению интенсивности плазмонного нанолазера. Минимальная концентрация, регистрируемая таким сенсором, равна 70 р.р.м., что является сверхвысокой чувствительностью обнаружения аналита.

В диссертационной работе развиты методы счёта единичных биомолекул для определения сверх малых концентраций аналита. Примером социально значимых приложений, в которых

необходимо измерить концентрацию аналита значением существенно менее 10^{10} см⁻³, является определение уровня молекул тропонина - при начале развития сердечно-сосудистых заболеваний, среднее расстояние между молекулами тропонина в крови человека оказываются существенно больше длины волны света. Концентрация тропонина в крови человека является сердечным маркером, который вырабатывается в кровеносной системе человека во время разрушения клеток сердечной мышцы в результате дисбаланса между потребностью и поступлением крови в сердечную ткань.

Методы оптического обнаружения одиночных молекул в первую очередь основаны на флуоресценции [70]. Однако большинство молекул не флуоресцируют, поэтому прямое оптическое обнаружение одиночных молекул невозможно. Общепринятый метод обнаружения основан на избирательном связывании молекулы с флуоресцентными метками, обычно с молекулами красителей. Селективное мечение может быть достигнуто с использованием селективных взаимодействий связывания лигандов, например антитело к антигену. Количество присоединенных молекул определяет чувствительность обнаружения. Как было показано в **Главе 6**, удаётся присоединить большое количество флуоресцентных молекул к одной биомолекуле (до 27 молекул с использованием поликлональных антител). Это, в свою очередь, открывает принципиально новые возможности в методах счёта единичных молекул, в методах визуализации отдельных биомолекул, позволяет значительно увеличить объем обнаружения, значительно сократить время анализа практически значимых объемов аналита [68].

Продемонстрировано применение метода детектирования единичных молекул для детектирования и визуализации молекул человеческого тропонина-Т (сТпТ) в сыворотке крови человека – кардиомаркера ранних стадий сердечно-сосудистых заболеваний человека. Достигнутый уровень чувствительности обнаружения молекул сТпТ оказался равным 1 пг/мл при времени измерения около 5 минут, что на порядок чувствительнее и в 1000 раз быстрее, чем любой из методов, не использующих предварительного концентрирования [68].

С использованием SPASER наночастиц и методики оптической регистрации единичных молекул продемонстрировано детектирование цельных вирусных частиц SARS-CoV-2 в мазке носоглотки пациентов, страдающих коронавирусной инфекцией. Применение методов детектирования цельных вирусных частиц может помочь отличить здоровых пациентов от больных. На Рисунке 11 представлены результаты детектирования вирусных частиц SARS-CoV-2 с использованием SPASER наночастиц (Рисунок 11(a)). Представлено оптическое изображение при освещении белым светом под микроскопом высушенной капли мазка из

носоглотки, взятого у больного коронавирусом, к которому были добавлены SPASER наночастицы, содержащие антитело против s-белка SARS-CoV-2, а также изображение флуоресценции (в спектральном диапазоне 800–900 нм) при облучении лазерным светом. На изображении стрелками отмечены яркие и тусклые пятна. Слабые пятна (оранжевые стрелки) – соответствуют регистрации агломератов SPASER наночастиц. Яркие пятна (красные стрелки) – вирусных частиц SARS-CoV-2.

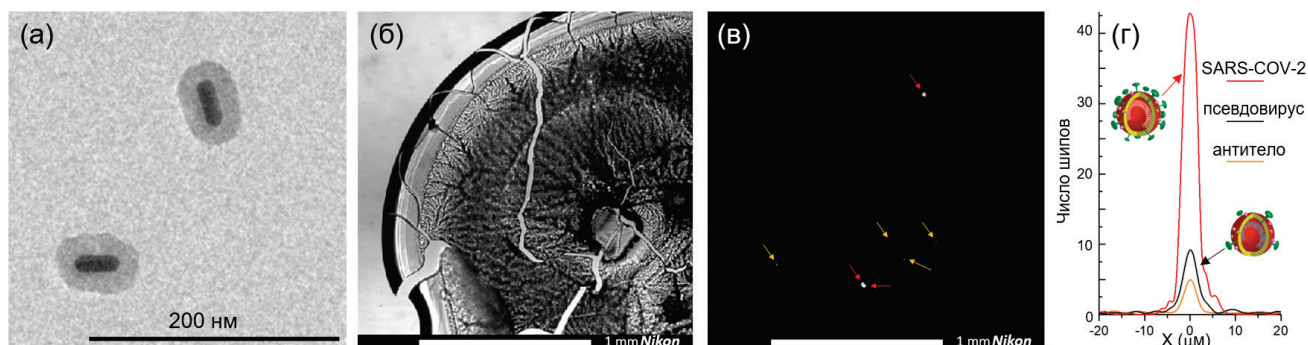


Рисунок 11. Обнаружение одиночных вирусных частиц SARS-CoV-2 по измерению флуоресценции SPASER наночастиц, связанных с вирионами антителами к S-белкам SARS-CoV-2: (а) электронное изображение SPASER наночастиц; (б) изображение в белом свете высушенной капли с добавленными в нее SPASER наночастицами; (в) флуоресцентное изображение той же капли при возбуждении лазерным светом длиной волны 780 нм, оранжевые стрелки показывают агломераты антител, красные стрелки - частицы вируса SARS-CoV-2; (г) поперечные сечения флуоресцентных изображений агломерата антител (оранжевая линия), псевдовиральной частицы, имеющей примерно в 5 раз меньше S-шипов (черная линия), частицы вируса SARS-CoV-2 (красная линия).

Наличие большого количества шипов вирусной частицы SARS-CoV-2 позволяет сформировать яркий источник света, состоящий примерно из сорока SPASER наночастиц. Отдельно были проведены исследования с синтезированными псевдовиральными частицами, которые содержали в среднем только 3–4 шипа по сравнению с 30–70 шипами на вирусной частице SARS-CoV-2. Псевдовиральные частицы в измерениях выполняли роль безвредных вирусных частиц, не способных размножаться и приводить к вирусной инфекции у человека. Проведённые исследования показали, что развитая методика обнаружения вирусных частиц позволяет отличить вирусную частицу от псевдовирального аналога (сечения соответствующих оптических изображений показаны на Рисунке 11(г)). Практическая ценность проведённых измерений состоит в продемонстрированной возможности не только регистрировать единичные вирусные частицы, но также и отличать заразные вирусные частицы от незаразных.

В **Заключении** приведены основные результаты работы, состоящие в следующем:

1. Цикл работ направленных на использование оптического Таммовского состояния для управления пропусканием света через нанотверстие: (i) достигнуто 28-кратное увеличение

пропускания света через единичное нанотверстие на резонансной частоте оптического Таммовского состояния, найдено, что при этом реализуется высокий контраст резонансного пропускания света со значением равным 300 (отношение значения пропускания света на резонансной частоте оптического Таммовского состояния к соответствующему значению минимального пропускания); (ii) было обнаружено, что временная динамика образования оптического Таммовского состояния определяется добротностью соответствующей резонансной моды, с характерным временем в диапазоне от 100 до 300 фс, (iii) созданы и продемонстрированы нанолокализованные источники света на основе использования оптического Таммовского состояния и фотолюминесценции золотой плёнки с единичным нанотверстием диаметром 60 нм, в спектральном диапазоне 600 – 800 нм, (iv) продемонстрирован эффект гигантского, более чем 10^7 раз, увеличения многофотонной фотолюминесценции золотой плёнки при изготовлении в ней нанотверстий диаметром 60 нм и использования оптического Таммовского состояния на длине волны 780 нм, (v) исследованы способы создания оптических элементов с несимметричным пропусканием света на основе использования непрозрачной металлической плёнки с нанотверстиями диаметром менее 100 нм и диэлектрических слоёв, обеспечивающих образование мод оптического Таммовского состояния.

2. Цикл работ, направленных на исследование оптического нелинейного взаимодействия света с единичными плазмонными наноструктурами: (i) найдена геометрия плазмонной наноструктуры, реализующая гигантскую оптическую нелинейность в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом спектральных диапазонах, (ii) измерено сечение процесса генерации третьей гармоники излучения от одиночной наноструктуры на длинах волн 1,5 мкм и 800 нм; (iii) продемонстрировано создание нанолокализованного источника излучения с пространственной локализацией $\lambda/15$, (iv) предложен и продемонстрирован автокоррелятор многих порядков для фемтосекундного лазерного излучения, обладающий субволновым пространственным разрешением, (v) создан полностью оптический нанодисплей, (vi) предложен и продемонстрирован нанолокализованный источник ультрафиолета для *in vivo* применений в биологии и медицине.

3. Цикл работ по оптике плазмонных волн на металлических поверхностях: (i) развиты методы характеристики свойств плазмонных волн на основе оптической микроскопии плазмонных наноструктур в спектральном диапазоне от видимого до инфракрасного излучения; (ii) развиты методы использования поверхностей золота и серебра ультравысокого качества для построения основных элементов плазмонной оптики, а также исследованы

параметры этих элементов: источников поверхностных плазмонных волн, плоских и фокусирующих плазмонные волны зеркал, интерферометров плазмонных волн, волноводов; (iii) впервые в оптике плазмонных волн продемонстрирован эффект Гуса – Хенхен, (iv) предложена и реализована новая геометрия волновода для плазмонных волн, основанная на использовании эффекта Гуса – Хенхен для достижения большой длины распространения волноводной моды, исследованы основные параметры волноводов такого типа; (v) впервые создан плазмонный волновод открытого типа, исследованы основные параметры волновода для высокоскоростной передачи информации на частоте до 3,5 ТГц.

4. Квантовая наноплазмоника. Экспериментально исследованы две принципиальные схемы лазеров плазмонных волн: (i) плазмонный нанолазер на основе плазмонной наноструктуры, поддерживающей резонанс для локализованных плазмонных волн, и активной, 3-х уровневой среды в виде оболочки; (ii) гибридный плазмон/фотон нанолазер на основе плазмонных кристаллов образованных наноотверстиями в монокристаллической плёнке серебра, использующий распространяющиеся плазмонные волны. Проведённые исследования показали, что оптические свойства и пороговые условия нанолазеров могут быть значительно улучшены путем тщательного проектирования геометрии плазмонного резонатора, механизма передачи энергии между усиливающей средой и резонатором, выбора подходящей активной среды. Исследованы случаи сильной и слабой накачки, достижение условий сильной оптической связи молекул красителя с плазмонной наноструктурой, поддерживающей локализованные плазмонные колебания. Найдено, что с использованием сильной оптической связи можно управлять механизмом передачи энергии возбуждённых молекул, на примере значительного подавления, более 1000 раз, Фёрстеровского канала передачи энергии молекул красителя в полидофамине. Кроме этого, впервые показана стабилизация флуоресценции молекул красителя в режиме их сильной связи с плазмонными наночастицами.

5. Проведены исследования детектирования ультранизких концентраций аналита, на основе использования флуоресценции различных нанозондов: (1) молекул-биомаркеров, (2) молекул тропонина в плазме крови человека, (3) вирусных частиц SARS-CoV-2. Детектирование молекул-биомаркеров было реализовано с использованием уникальных плазмонных кристаллов, образованных с применением монокристаллических плёнок серебра и на основе использования эффекта Эббесена экстраординарно высокого пропускания света, позволяя продемонстрировать рекордный уровень чувствительности, необходимый для создания сверхчувствительных датчиков молекул.

Продемонстрировано применение метода детектирования единичных молекул для детектирования и визуализации молекул человеческого тропонина-T в сыворотке крови

человека – кардиомаркера ранних стадий сердечно-сосудистых заболеваний человека. Достигнутый уровень чувствительности обнаружения молекул тропонина-Т оказался равным 1 пг/мл при времени измерения около 5 минут, что на порядок чувствительнее и в 1000 раз быстрее, чем любой из известных методов, не использующих предварительного концентрирования.

Задача создания нанолокализованных источников спектрально – узкого излучения, рассмотренная в настоящей диссертационной работе, ещё далека от своего конечного завершения. Затронутые в работе вопросы (i) достижения сильной оптической связи, (ii) измерение статистики излучения, (iii) интерпретации сложной динамики установления спектрально – узкого излучения в SPASER наноструктурах (гибридные наноструктуры типа ядро - оболочка) требуют проведения дополнительных исследований, часть которых на сегодняшний день не представляется возможным провести из-за отсутствия соответствующих ультрабыстрых детекторов, характеризующихся откликом в фемтосекундном временном диапазоне времени и высокой чувствительностью.

Развитые методы плазмонной оптики (измерение параметров плазмонных волн, элементы плазмонной оптики, нелинейно-оптическое взаимодействие, квантовые эффекты) оказались востребованы в задачах ультрабыстрого детектирования единичных биомолекул. Наиболее остро эта задача стоит в определении последовательности нуклеотидов молекулы ДНК. На сегодняшний день задача ультрабыстрого секвенирования на уровне единичной молекулы ДНК ещё не решена, а известные методы секвенирования, характеризующиеся низким уровнем ошибок, основаны на использовании оптических методов регистрации единичных биомолекул. Ожидается, что развитые в диссертационной работе методы и подходы позволят найти ключи к решению этой сложной и социально-значимой проблемы.

Список литературы

1. Surface polaritons / V. M. Agranovich [ed.] – Elsevier, 2012.
2. Applications of surface polaritons for vibrational spectroscopic studies of thin and very thin films / G. N. Zhizhin, E. A. Vinogradov, M. A. Moskalova, V. A. Yakovlev // Applied Spectroscopy Reviews. – 1982. – Vol. 18. – № 2. – P. 171-263.
3. Surface plasmons on smooth surfaces / H. Raether // Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings. – Berlin, Heidelberg : Springer, 1988. – P. 4-39.

4. Plasmonics—a route to nanoscale optical devices / S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik [et al.] // *Advanced Materials*. – 2001. – Vol. 13. – № 19. – P. 1501-1505.
5. Наноплазмоника / В. В. Климов. – Общество с ограниченной ответственностью "Издательская фирма "Физико-математическая литература", 2009.
6. Методы трёхмерной печати микро-и наноструктур / К. Б. Фрицлер и В. Я. Принц // *Успехи физических наук*. – 2019. – Т. 189. – № 1. – С. 55-71.
7. The effect of gain and absorption on surface plasmons in metal nanoparticles / M. A. Noginov, G. Zhu, M. Bahoura, J. Adegoke, C. Small, B. A. Ritzo, V. P. Drachev, V.P., V. M. Shalaev // *Applied Physics B*. – 2007. – Vol. 86. – № 3. – P. 455-460.
8. Quantum nanophotonic and nanoplasmonic sensing: towards quantum optical bioscience laboratories on chip / J. Xavier, D. Yu, C. Jones [et al.] // *Nanophotonics*. – 2021. – Vol. 10. – № 5. – P. 1387-1435.
9. Плазмонный нанолазер: современное состояние и перспективы / В. И. Балыкин // *Успехи Физических Наук*. – 2018. – Т. 188. – № 9. – С. 935-963.
10. *Plasmonics: fundamentals and applications* / S. Maier. – New York: Springer 2007.
11. Attosecond nanoplasmonic-field microscope / M. I. Stockman, M. F. Kling, U. Kleineberg, F. Krausz // *Nature Photonics*. – 2007. – Vol. 1. – № 9. – P. 539-544.
12. Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation: Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems / D. Bergman, M. Stockman // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 90. – № 2. – P. 027402.
13. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions / M. R. Beversluis, A. Bouhelier, L. Novotny // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 68. – № 11. – P. 115433.
14. *Nonlinear Optics* / R. Boyd. – Academic Press: London, 2003.
15. Photoluminescence of metals / A. Mooradian // *Physical Review Letters*. – 1969. – Vol. 22. – № 5. – P. 185-7.
16. The case for quantum plasmonics / S. I. Bozhevolnyi, J. B. Khurgin // *Nature Photonics*. – 2017. – Vol. 11. – № 7. – P. 398-400.
17. Channel spaser: Coherent excitation of one-dimensional plasmons from quantum dots located along a linear channel / A. A. Lisyansky, I. A. Nechepurenko, A. V Dorofeenko [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – № 15. – P. 153409.
18. Теория дипольного нанолазера / И. Е. Проценко // *Успехи Физических Наук*. – 2012. – Т. 182. – № 10. – С. 1116-1122.

19. Chip-Compatible Quantum Plasmonic Launcher / C. C. Chiang, S. I. Bogdanov, O. A. Makarova [et al.] // *Advanced Optical Materials*. – 2020. – Vol. 8. – № 20. – P. 2000889.
20. Прохождение света через композитные материалы, содержащие усиливающие слои / А. В. Дорофеенко, А. А. Зябловский, А.А., Пухов, А.А., Лисянский, и А. П. Виноградов // *Успехи физических наук*. – 2012. – Т. 182. – № 11. – С. 1157-1175.
21. Demonstration of a spaser-based nanolaser / M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave [et al.] // *Nature*. – 2009. – Vol. 460. – № 7259. – P. 1110-1112.
22. Nonlinear excitation of the Mie resonance in a laser-irradiated cluster / S. Fomichev, S. Popruzhenko, D. Zaretsky / D. Fomichev, S Popruzhenko, S Zaretsky, W. Becker // *Optics Express*. – 2003. – Vol. 11. – P. 2433.
23. Highly sensitive spectroscopy based on a surface plasmon polariton quantum generator / Y. E. Lozovik, I. A. Nechepurenko, A. V Dorofeenko [et al.] // *Laser Physics Letters*. – 2014. – Vol. 11. – № 12. – P. 125701.
24. Nonlinear plasmonics / M. Kauranen, A. V Zayats // *Nature Photonics*. – 2012. – Vol. 6. – № 11. – P. 737-748.
25. Light–matter interaction in the strong coupling regime: configurations, conditions, and applications / D. Dovzhenko, S. Ryabchuk, Y. Rakovich, I. Nabiev // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10. – № 8. – P. 3589-3605.
26. Graphene intracavity spaser absorption spectroscopy / Y. E. Lozovik, I. A. Nechepurenko, A. Dorofeenko // *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*. – 2016. – Vol. 21. – P. 60-66.
27. Localized and propagating surface plasmon resonances in aperture-based third harmonic generation / M. S. Nezami, R. Gordon // *Optics Express*. – 2015. – Vol. 23. – № 25. – P. 32006-32014.
28. Novel Nanostructures and Materials for Strong Light-Matter Interactions / D. G. Baranov, M. Wersall, J. Cuadra [et al.] // *ACS Photonics*. – 2018. – Vol. 5. – № 1. – P. 24-42.
29. Observation of mode splitting in photoluminescence of individual plasmonic nanoparticles strongly coupled to molecular excitons / M. Wersall, J. Cuadra, T. J. Antosiewicz [et al.] // *Nano Letters*. – 2017. – Vol. 17. – № 1. – P. 551-558.
30. Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials / C. M. Soukoulis, M. Wegener // *Nature Photonics*. – 2011. – Vol. 5. – № 9. – P. 523-530.
31. Spaser Nanoparticles for Ultranarrow Bandwidth STED Super-Resolution Imaging / Z. Gao, J.-H. Wang, P. Song [et al.] // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 32. – № 9. – P. 1907233.

32. Spaser spectroscopy with subwavelength spatial resolution / Y. E. Lozovik, I. A. Nechepurenko, A. V. Dorofeenko [et al.] // *Physics Letters A*. – 2014. – Vol. 378. – № 9.
33. Nobel Lecture: Single-molecule spectroscopy, imaging, and photocontrol: Foundations for super-resolution microscopy / W. E. Moerner // *Reviews of Modern Physics*. – 2015. – Vol. 87. – P. 1183.
34. Local vibrations in disordered solids studied via single-molecule spectroscopy: Comparison with neutron, nuclear, Raman scattering, and photon echo data / Yu. G. Vainer, A. V. Naumov, L. Kador // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 77. – P. 224202.
35. Optical methods for single molecule detection and analysis / D. R. Walt // *Analytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 85. – P. 1258–1263.

Основные публикации по материалам диссертации:

36. Квантовая адсорбция атомов на поверхности, индуцированная лазерным светом / А. Е. Афанасьев, П. Н. Мелентьев, и В. И. Балыкин // *ЖЭТФ*. – 2007. – Vol. 86. – № 3. – P. 198–203.
37. Nanolithography based on an atom pinhole camera / P. N. Melentiev, A. V. Zablotskiy, D. A. Lapshin, E. P. Sheshin, A. S. Baturin, and V. I. Balykin // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. – № 23. – P. 235301.
38. Нанолитография методами атомной оптики / В. И. Балыкин, П. Н. Мелентьев // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Vol. 4. – № 7–8. – P. 68–86.
39. Single nanohole and photonic crystal: wavelength selective enhanced transmission of light / P. N. Melentiev, A. E. Afanasiev, A. A. Kuzin, A. V. Zablotsky, A. S. Baturin, and V. I. Balykin // *Optics Express*. – 2011. – Vol. 19. – P. 22743–22754.
40. Экстремально большое пропускание света наноотверстием внутри фотонного кристалла / П. Н. Мелентьев, А. Е. Афанасьев, А. А. Кузин, А. В. Заблоцкий, А. С. Батуринов, В. И. Балыкин // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2012. – Vol. 142. – № 2. – P. 211–21.
41. Single nanohole and photoluminescence: nanolocalized and wavelength tunable light source / P. N. Melentiev, T. V. Konstantinova, A. E. Afanasiev, A. A. Kuzin, A. S. Baturin, and V. I. Balykin // *Optics Express*. – 2012. – Vol. 20. – № 17. – P. 19474–19483.
42. Single nano-hole as a new effective nonlinear element for third harmonic generation / P. N. Melentiev, T. V. Konstantinova, A. E. Afanasiev, A. A. Kuzin, A. S. Baturin, and V. I. Balykin // *Laser Physics Letters*. – 2013. – Vol. 10. – № 7. – P. 075901.
43. Нанолокализованный источник фемтосекундного излучения / Т. В. Константинова, П. Н. Мелентьев, А. Е. Афанасьев, А. А. Кузин, П. А. Стариков, А. С. Батуринов, А. В. Таусенев, А. В. Конященко, и В. И. Балыкин // *Квантовая Электроника*. – 2013. – Т. 43. – № 4. – С. 379–387.

44. Наноотверстие в тонкой металлической пленке как эффективный нелинейно-оптический элемент / Т. В. Константинова, П. Н. Мелентьев, А. Е. Афанасьев, А. А. Кузин, П. А. Стариков, А. С. Батулин, А. В. Таусенев, А. В. Конященко, и В. И. Балыкин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2013. – Т. 144. – № 1. – С. 27–40.
45. Giant optical nonlinearity of a single plasmonic nanostructure / P. N. Melentiev, A. E. Afanasiev, A. A. Kuzin, A. S. Baturin, and V. I. Balykin // Optics Express. – 2013. – Vol. 21. – № 12. – P. 13896–13905.
46. Subwavelength light localization based on optical nonlinearity and light polarization / P. N. Melentiev, A. E. Afanasiev, A. A. Kuzin, A. S. Baturin, and V. I. Balykin // Optics Letters. – 2013. – Vol. 38. – P. 2274–6.
47. Optical Tamm state and extraordinary light transmission through a nanoaperture / I. V Treshin, V. V Klimov, P. N. Melentiev, and V. I. Balykin // Physical Review A. – 2013. – Vol. 88. – № 2. – P. 023832.
48. Optical Tamm state on a femtosecond time scale / P. Melentiev, A. Afanasiev, and V. Balykin // Physical Review A. – 2013. – Vol. 88. – P. 053841.
49. Гигантская оптическая нелинейность плазмонных наноструктур / П. Н. Мелентьев, А. Е. Афанасьев, и В. И. Балыкин // Квантовая Электроника. – 2014. – Т. 44. – № 6. – С. 547–551.
50. Nanoscale and femtosecond optical autocorrelator based on a single plasmonic nanostructure / P. N. Melentiev, A. E. Afanasiev, A. V Tausenev, A. V Konyaschenko, V. V Klimov, and V. I. Balykin // Laser Physics Letters. – 2014. – Vol. 11. – P. 105301.
51. Giant enhancement of two photon induced luminescence in metal nanostructure / P. Melentiev, A. Afanasiev, A. Kuzin, A. Zablotskiy, and V. Balykin // Optics Express. – 2015. – Vol. 23. – № 9. – P. 11444–11452.
52. Optical Tamm state and giant asymmetry of light transmission through an array of nanoholes / V. V. Klimov, I.V. Treshin, A.S. Shalin, P.N. Melentiev, A.A. Kuzin, A.E. Afanasiev, V.I. Balykin // Physical Review A. – 2015. – Vol. 92. – № 6. – P. 063842.
53. Генерация излучения третьей гармоники в коротковолновом УФ спектральном диапазоне единичной плазмонной наноструктурой / П. Н. Мелентьев, А. А. Кузин, А. Е. Афанасьев, и В. И. Балыкин // Квантовая Электроника. – 2016. – Vol. 46. – № 5. – P. 414–418.
54. Split Hole Resonator: A nanoscale UV light source / P. N. Melentiev, A.E. Afanasiev, A.A. Kuzin, V.M. Gusev, O.N. Kompanets, R.O. Esenaliev, and V.I. Balykin // Nano Letters. – 2016. – Vol. 16. – № 2. – P. 1138–1142.

55. Multipolar third-harmonic generation in fishnet metamaterials / L. Wang, A.S. Shorokhov, P.N. Melentiev, S. Kruk, M. Decker, C. Helgert, F. Setzpfandt, A.A. Fedyanin, Y.S. Kivshar, and D.N. Neshev // *ACS Photonics*. – 2016. – Vol. 3. – № 8. – P. 1494–1499.
56. Femtosecond plasmon interferometer / P. Melentiev, A. Kuzin, A. Gritchenko, A. Kalmykov, and V. Balykin // *Optics Communications*. – 2017. – Vol. 382. – P. 509–513.
57. Единичная гибридная наноструктура как эффективный нанолокализованный источник света / П. Н. Мелентьев, А. Е. Афанасьев, и В. И. Балыкин // *Квантовая Электроника*. – 2017. – Т. 47. – № 9. – С. 818–826.
58. Light transmission asymmetry and optical diode / P. N. Melentiev, A. E. Afanasiev, A. S. Kalmykov, and V. I. Balykin // *The European Physical Journal D*. – 2017. – Vol. 71. – № 6. – P. 1–5.
59. Исследование распространения и фокусировки поверхностных плазмонных волн с помощью рассеяния на наноструктурах / П. Н. Мелентьев, А. А. Кузин и В. И. Балыкин // *Квантовая электроника*. – 2017. – Vol. 47. – № 3. – P. 266–271.
60. Dielectric-loaded plasmonic waveguide in the visible spectral range / P. Melentiev, A. Kuzin, V. Balykin, A. Ignatov, and A. Merzlikin // *Laser Physics Letters*. – 2017. – Vol. 14. – № 12. – P. 126201.
61. Plasmonic nanolaser for intracavity spectroscopy and sensorics / P. Melentiev, A. Kalmykov, A. Gritchenko, A. Afanasiev, V. Balykin, A. Baburin, E. Ryzhova, I. Filippov, I. Rodionov, I. Nechepurenko, A. Dorofeenko, I. Ryzhikov, A. Vinogradov, A. Zyablovsky, E. Andrianov, and A.A. Lisyansky // *Applied Physics Letters*. – 2017. – Vol. 111. – № 21. – P. 213104.
62. Diffraction-Limited Focusing of Plasmonic Wave by a Parabolic Mirror / P. N. Melentiev, A. A. Kuzin, D. V. Negrov, and V. I. Balykin // *Plasmonics*. – 2018. – Vol. 13. – № 6. – P. 2361–2367.
63. Нанооптические элементы для поверхностных плазмонных волн / П. Н. Мелентьев and В. И. Балыкин // *Успехи Физических Наук*. – 2019. – Vol. 189. – № 3. – P. 282–291.
64. Open-Type SPP Waveguide with Ultrahigh Bandwidth up to 3.5 THz / P. N. Melentiev, A. Kalmykov, A. Kuzin, D. Negrov, V. Klimov, and V. I. Balykin // *ACS Photonics*. – 2019. – Vol. 6. – № 6. – P. 1425–1433.
65. SPP wave propagation length measurement at a telecom wavelength by optical microscopy of SPP waves / A. S. Kalmykov, R. V Kirtaev, D. V Negrov, P. N. Melentiev, and V. I. Balykin // *Laser Physics Letters*. – 2020. – Vol. 17. – № 4. – P. 045901.
66. How Gain layer design determines performance of nanoparticle-based spaser / J. H. Wang, S.P. Wang, P.N. Melentiev, B. Kang, J.J. Xu, and H.Y. Chen // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124. – № 30. – P. 16553–16560.

67. Ultra-broadband Wavelength Selective Anisotropic Plasmonic Metasurface / A. S. Kalmykov, R. V Kirtaev, D. V Negrov, Y. G. Vainer, P. N. Melentiev, and V. I. Balykin // *Laser Physics Letters*. – 2020. – Vol. 17. – № 10. – P. 105901.
68. Ultrasensitive Detection and Imaging of Single Cardiac Troponin-T Molecules / P. N. Melentiev, L.V. Son, D.S. Kudryavtsev, I.E. Kasheverov, V.I. Tsetlin, R.O. Esenaliev, V.I. Balykin // *ACS Sensors*. – 2020. – Vol. 5. – № 11. – P. 3576–3583.
69. New method of SPP excitation based on metal photoluminescence / A. Kalmykov, A. Kuzin, D.Negrov, P. Melentiev, and V. Balykin // *Optics Communications*. – 2021. – Vol. 486. – P. 126793.
70. Single quantum emitters detection with amateur CCD: comparison to a scientific-grade camera / A. Gritchenko, I. Eremchev, A. Naumov, P. Melentiev, and V. Balykin // *Optics and Laser Technology*. – 2021. – Vol. 143. – P. 107301.
71. Оптика и спектроскопия единичной плазмонной наноструктуры / В. И. Балыкин и П. Н. Мелентьев // *Успехи Физических Наук*. – 2018. – Vol. 188. – № 2.– P. 143–168.
72. Toward a theoretically limited SPP propagation length above two hundred microns on an ultra-smooth silver surface / A. Baburin, A.S. Kalmykov, R.V. Kirtaev, D.V. Negrov, D.O. Moskalev, I.A. Ryzhikov, P.N. Melentiev, I.A. Rodionov and V.I. Balykin // *Optical Materials Express*. – 2018. – Vol. 8. –№ 11. – P. 3254–3261.
73. Photoluminescence control by hyperbolic metamaterials and metasurfaces: a review / L. Y. Beliaev, O. Takayama, P. N. Melentiev, and A. V Lavrinenko // *Opto-Electronic Advances*. – 2021. – Vol. 4. – № 8. – P. 210031–1.
74. SPP waveguide based on the Goos–Hänchen effect / P. N. Melentiev, A. A. Kuzin, D. V. Negrov, and V. I. Balykin // *Optics Letters*. – 2021. – Vol. 46. – № 16. – P. 4029–4032.
75. Photo-stability and photo-damage of SPASER nanoparticles under nanosecond pulsed-laser / J. H. Wang, S. P. Wang, P. N. Melentiev, B. Kang, J. J. Xu, and H. Y. Chen // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2021. – Vol. 40. – P. 507-514.
76. Resonant concentration-driven control of dye molecules photodegradation via strong optical coupling to plasmonic nanoparticle / I. V. Doronin, A. S. Kalmykov, A. A. Zyablovsky, E. S. Andrianov, B. N. Khlebtsov, P. N. Melentiev, V. I. Balykin // *Nano Letters*. – 2021. – Vol. 22, – № 1. – P. 105-110.
77. SPASER as nanoprobe for biological applications: current state and opportunities /J.-H. Wang, S.-P. Wang, P. N. Melentiev, V. I. Balykin, Bin Kang, J.-J. Xu, H.-Y. Chen. // *Laser & Photonics Reviews*. – 2022. – P. 2100622.