

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук

Диссертация «Взаимодействие лазерного излучения с нанокомпозитными системами на основе биополимерных и биосиликатных матриц в условиях влияния параметров окружающей среды» выполнена в лаборатории физических методов мониторинга природных и техногенных объектов.

В период подготовки диссертации соискатель. Сергеев Александр Александрович, работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук в лаборатории физических методов мониторинга природных и техногенных объектов.

В 2008 г. окончил Владивостокский государственный университет экономики и сервиса по специальности «бытовая радиоэлектронная аппаратура».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2011 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, Вознесенский Сергей Серафимович, работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук заведующим лаборатории физических методов мониторинга природных и техногенных объектов.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Диссертационная работа Сергеева А.А. посвящена актуальной теме — изучению взаимодействия лазерного излучения с биополимерными и биосиликатными нанокомпозитными системами в целях разработки новых материалов для построения на их основе оптических сенсорных систем и устройств управления лазерным излучением.

Личное участие. Содержание диссертации отражает личный вклад автора в опубликованные работы. Постановка задач, обсуждение полученных результатов и написание статей осуществлялась совместно с научным руководителем, доктором физико-математических наук, С.С. Вознесенским.

Отдельные этапы работы выполнялись в соавторстве с сотрудниками Института химии ДВО РАН (лаборатория сорбционных процессов, зав. лаб. - д.х.н. С.Ю. Братская и лаборатория коллоидных систем и межфазных процессов, зав. лаб. – чл.-корр. РАН Ю. А. Щипунов) и Института автоматики и процессов управления ДВО РАН.

Автором диссертационной работы спроектированы и изготовлены установки для исследования волноводных и сенсорных характеристик биополимерных пленок на различных подложках и лазерно-индуцированных эффектов в объемных нанокомпозитных системах.

Методика нанесения хитозановых пленок на диэлектрические подложки и методика создания оптических хемосенсорных многослойных структур на поверхности эффузионного волновода разработана в Институте химии ДВО РАН д.х.н. С.Ю. Братской и к.х.н. А. Ю. Мироненко. При непосредственном участии автора диссертации определены условия обеспечения волноводного режима распространения излучения в тонких пленках хитозана c требуемым модовым составом высокой И параметров И условия, повторяемостью обеспечивающие высокую И быстродействие при регистрации чувствительность определяемого вещества в окружающей среде.

Методика создания объемных нанокомпозитных систем разработана в Институте химии ДВО РАН чл.-корр. РАН Ю. А. Щипуновым и к.х.н. И. В Постновой. При непосредственном участии автора определены оптимальные концентрации квантовых точек, обеспечивающие максимальный оптический отклик с сохранением оптической прозрачности образцов.

Автором проведены исследования волноводных характеристик тонких

хитозановых пленок при различных уровнях относительной влажности, определены времена отклика и чувствительность хитозановых пленок на изменение уровня относительной влажности, дано обоснование влияния относительной влажности на волноводные характеристики хитозановых пленок, а также доказана возможность создания волноводного оптического сенсора относительной влажности окружающей среды, где функции волновода и чувствительного элемента объединены непосредственно в хитозановом волноводе.

Автором, на примере аммиака в качестве определяемого вещества, проведены исследования оптических и сенсорных характеристик многослойных хемосенсорных структур на основе полисахаридов и их комплексов, определены чувствительность и динамические характеристики данной структуры для различных концентраций аналита.

При непосредственном участии автора диссертации определены условия, обеспечивающие формирование фотодинамического отклика, предложено описание механизмов взаимодействия лазерного излучения с объемными нанокомпозитными структурами.

Достоверность обеспечивается использованием многократно апробированных теоретических моделей и экспериментальных методов. Изложенные в работе экспериментальные результаты согласуются с результатами расчётов и результатами других исследователей. Обоснованность результатов работы подтверждается экспертными оценками рецензентов научных журналов, в которых они были опубликованы.

Работа содержит **новые** экспериментальные результаты, наиболее важными из которых являются:

- 1. Методом спектроскопии волноводных подтвержден МОД волноводный характер распространения лазерного излучения в тонких биополимера Доказано, пленках хитозана. что величина затухания существенно зависит от ионной формы полимера и изменяется в пределах от $\alpha_{\rm H}$ =12 дБ/см для нейтральной формы хитозана до $\alpha_{\rm H}$ =0,825 дБ/см для цитрата хитозана.
- 2. Установлено, что многослойная биополимерная структура, сформированная на поверхности ионообменного волновода с Δn=0.02 и допированная индикатором бромтимоловый синий, обеспечивает модуляцию распространяемого в волноводе лазерного излучения не менее 0,1 дБ при

концентрации аммиака в окружающей волновод среде равной 0,09 ppm, что позволяет использовать ее в качестве высокочувствительных элементов интегрально-оптических сенсоров аммиака.

- 3. Показано, что формирование волноводного слоя из гидрофильного полимера обеспечивает амплитудную модуляцию распространяемого в волноводе лазерного излучения вследствие формирования градиента показателя преломления по профилю волновода при воздействии паров воды. На основании полученных данных разработаны принципы построения волноводных оптических сенсоров относительной влажности окружающей среды, функционирующих в диапазоне не менее 15-90% с чувствительностью не хуже 0,018±0,002 дБ на один процент относительной влажности и временем срабатывания не более 2-х секунд.
- 4. На примере двух типов ионных форм хитозана продемонстрирована возможность создания пороговых сенсоров относительной влажности, имеющих соотношение сигнал/шум не менее 18 дБ и порог срабатывания при 40% и 60% относительной влажности.
- 5. Доказана возможность создания оптического модулятора типа «светсвет» на основе нанокомпозита, состоящего из квантовых точек сульфида кадмия в силикатной матрице. Установлено, что экспозиция лазерным излучением с $\lambda = 405,9$ нм приводит к динамическому изменению оптических характеристик нанокомпозита, выражающемся в изменении коэффициента поглощения, показателя преломления и длинноволновому сдвигу максимума люминесценции, определяемых дозой экспозиции. Максимально достигнутые величины фотоиндуцированного коэффициента поглощения ($\Delta \alpha \approx 13.86 \pm 0.003 \text{ см}^{-1}$), показателя преломления ($\Delta n = (5.4 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$) и сдвига максимума люминесценции ($\Delta \lambda = 50$ нм) соответствуют дозе экспозиции $E = 90 \text{ Дж/см}^2$ при концентрации квантовых точек в нанокомпозите 0,3 %масс.
- 6. Установлено, что величина оптического отклика нанокомпозита, состоящего из квантовых точек сульфида кадмия в силикатной матрице, зависит от поляризации модифицирующего излучения и достигает максимального значения при угле поляризации порядка 50°, что является дополнительной возможностью управления оптическим излучением.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что представленные в ней результаты исследования взаимодействия лазерного излучения c биополимерными нанокомпозитными материалами открывают возможность высокочувствительных оптических измерительных систем физических и параметров окружающей среды нелинейно-оптических И материалов, которые могут быть использованы при создании систем качества мониторинга состояния замкнутых помещений, контроля продуктов, систем управления лазерным излучением и при проведении биомедицинских измерений.

В процессе выполнения работы созданы экспериментальные макеты волноводных оптических сенсоров сорбционного типа, обеспечивающие регистрацию аммиака и относительной влажности окружающей среды. Разработана экспериментальная установка для исследования волноводных характеристик биополимерных пленок, позволяющая определять величину эффективного показателя преломления распространяющейся волноводной моды с точностью 10⁻⁵ единиц показателя преломления, и величину оптических потерь при распространении излучения в волноводном режиме с точностью 10-6 дБ/см. Разработана экспериментальная установка для эффектов объемных исследования лазерно-индуцированных нанокомпозитных системах.

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут найти применение:

- в технологиях создания волноводных структур на основе тонких пленок биополимеров;
- при создании оптических волноводных сенсоров химического состава окружающей среды;
- при разработке технологий создания новых устройств квантовой и оптической электроники на основе использования методов самоорганизации.

Содержание выполненных исследований соответствует специальности 01.04.21 – лазерная физика.

Основные результаты работы докладывались на международных и российских конференциях, опубликовано 34 печатные работы, в том числе 13 статьи в журналах из перечня ВАК.

В журналах из перечня ВАК:

- 1. Галкина А.Н., Вознесенский С.С., Кульчин Ю.Н., Сергеев А.А. Наноструктурные особенности биокремния морского происхождения // Химическая физика и мезоскопия 2009. Т.11 №3 С.310-314.
- 2. Вознесенский С.С., Кульчин Ю.Н., Галкина А.Н., Сергеев А.А. Морфологические, оптические и структурные характеристики спикул стеклянных губок и фоторецепторная гипотеза их жизнеобеспечения // Биофизика 2010. Т.55 № 1 С.107–112.
- 3. Вознесенский С.С., Галкина А.Н., Кульчин Ю.Н., Сергеев А.А. Наноструктурированные морские биоминералы перспективный прототип для биомиметического моделирования // Российские нанотехнологии. 2010 Т.5 №1–2 С.126-133.
- Mironenko A., Sergeev A., Bratskaya S., Nepomnyashiy A., Avramenko V., Voznesenskiy S. Design and fabrication of a chitosan based integrated optical device for humidity sensing // //Proc. of SPIE. – T. 8093. – C. 809320-809320-7.
- 5. Sergeev A.A., Voznesenskiy S.S., Bratskaya S.Y., Mironenko A.Y., Lagutkin R.V. Investigation of humidity influence upon waveguide features of chitosan thin films // //Physics Procedia. 2012. T. 23. C. 115-118.
- 6. Вознесенский С.С., Сергеев А.А., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю., Колчинский В.А. Влияние относительной влажности среды на оптические и волноводные характеристики тонких хитозановых пленок //Письма в ЖТФ. − 2012. − Т. 38. № 5. С. 56-62.
- 7. Вознесенский С.С., Сергеев А.А., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю., Непомнящий А. В. Оптические сенсоры для детектирования паров аммиака на основе многослойных биополимерных покрытий с внедренным рН индикатором //Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. 2012. №2(26). ч.2. С. 158-161.
- 8. Mironenko A.Yu., Sergeev A.A., Marinin D.V., Voznesenskiy S.S., Bratskaya S.Yu. pH-indicators doped polysaccharide LbL coatings for hazardous gases optical sensing //Carbohydrate polymers. − 2013. − T. 92. − №. 1. − C. 769-774.

- 9. Voznesenskiy S.S., Sergeev A.A., Mironenko A.Yu., Bratskaya S.Yu., Kulchin Yu.N. Integrated-optical sensors based on chitosan waveguide films for relative humidity measurements //Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. T. 188. C. 482-487.
- 10. Sergeev A., Voznesenskiy S., Galkina A., Nepomnyaschiy A., Sergeeva K. Photodynamic Effects in Nanocomposites Based on Quantum Dots of Cadmium Sulfide Embedded in a Silicate Matrix, in their Interaction with the Laser Beam //Solid State Phenomena. 2014. T. 213. C. 186-191.
- 11. Galkina A., Sergeev A. The structural characteristics features of the nanocomposite systems of CdS quantum dots in the gel matrix obtained by the method of small-angle x-ray scattering // Solid State Phenomena. 2014. T. 213. C. 216-221.
- 12. Voznesenskiy S.S., Sergeev A.A., Galkina A.N., Kulchin Yu.N., Shchipunov Yu.A., Postnova I.V. Laser-induced photodynamic effects at silica nanocomposite based on cadmium sulphide quantum dots //Optics express. − 2014. − T. 22. − № 2. − C. 2105-2110.
- 13. Mironenko A., Modin E., Sergeev A., Voznesenskiy S., Bratskaya S. Fabrication and optical properties of chitosan/Ag nanoparticles thin film composites //Chemical Engineering Journal. 2014. T. 244. C. 457-463.

В других журналах и сборниках:

- 1. Вознесенский С.С., Галкина А.Н., Ланцов А.Д., Сергеев А.А., Кульчин Ю.Н. Структурные особенности биогенных силикатов спикул морских стеклянных губок. //«Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН», Т.3, 2010. С.78-97.
- 2. Mironenko A., Sergeev A., Bratskaya S., Marinin D., Avramenko V., Voznesensky S., Kul'chin Y. Optical waveguides and humidity sensors based on chitosan and chitosan/silica hybrid materials. //Proceedings of "10th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-10)" & "1st International Symposium on Super-hybrid Materials (ISSM-1)". 2010, C. 47.
- 3. Мироненко А.Ю., Сергеев А.А., Братская С.Ю., Непомнящий А.В., Авраменко В.А., Вознесенский С.С. Исследование свойств хитозана, как перспективного материала для создания планарных волноводов и

- оптических сенсоров //Сборник научных трудов 5-го международного симпозиума «Химия и химическое образование». 2011, С. 89-90.
- Mironenko A., Sergeev A., Bratskaya S., Nepomnyashiy A., Avramenko V., Voznesenskiy S. Chitosan as an optical waveguide material //Proceedings of «10th International Conference of the European Chitin Society». - 2011.– T. XI. – C. 48–53.
- 5. Sergeev A., Voznesenskiy S., Bratskaya S., Mironenko A., Lagutkin R. Investigation of humidity influence upon waveguide features of chitosan thin films //Proceedings of Asian school–conference on physics and technology of nanostructured material. 2011. C. 239–241.
- 6. Сергеев А.А., Мироненко А.Ю., Колчинский В.А., Вознесенский С.С., Братская С.Ю. Влияние относительной влажности окружающей среды на волноводные характеристики хитозановых пленок //VII Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2011». 2011. С. 50-54.
- 7. Мироненко А.Ю., Сергеев А.А. Оптические свойства планарных волноводов и сенсоров на основе хитозана и его полиэлектролитных комплексов с анионными полисахаридами //Сборник тезисов докладов V научно—технической конференции молодых ученых «Научно—практические проблемы в области химии и химических технологий». 2011.- С. 81-85.
- 8. Вознесенский С.С., Сергеев А.А., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю., Авраменко В.А., Непомнящий А.В. Исследование свойств хитозана, как перспективного материала для создания планарных волноводов и оптических сенсоров. //Сб. Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. Т.4. 2011. С.16-25.
- 9. Мироненко А.Ю., Сергеев А.А., Братская С.Ю., Непомнящий А.В., Авраменко В.А., Вознесенский С.С. Оптические волноводы и сенсоры на основе природного полисахарида хитозана //Сборник тезисов докладов всероссийской конференции «Фотоника органических и гибридных наноструктур». 2011, С.108.
- 10. Сергеев А.А., Вознесенский С.С., Кульчин Ю.Н., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю. "Оптические и сенсорные характеристики многослойных биополимерных покрытий с иммобилизованным рН индикатором"

- Сборник трудов XIV школы молодых ученых "Актуальные проблемы физики". 2012. С. 37-38.
- 11. Мироненко А.Ю., Братская С.Ю., Сергеев А.А., Маринин Д.В., Вознесенский С.С., Авраменко В.А. Мультислойные полимерные покрытия, допированные РН-индикаторами, для применения в оптической сенсорике опасных газов. Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. Т. 5. 2012. С. 116-125.
- 12. Мироненко А.Ю., Братская С.Ю., Сергеев А.А., Маринин Д.В., Вознесенский С.С. "Хитозан-содержащие покрытия для оптических сенсоров" материалы XI Международной Конференции "Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана". 2012. С. 73-78.
- 13. Вознесенский С.С., Сергеев А.А., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю. Исследование хемосенсорного отклика мультислойных биополимерных покрытий с иммобилизованным индикатором на примере регистрации аммиака. Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. Т. 5. 2012. С. 51-61.
- 14. Сергеев А.А., Вознесенский С.С., Непомнящий А.В., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю. "Оптические и сенсорные характеристики многослойных биополимерных покрытий с иммобилизованным рН индикатором" Сборник трудов Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики 2012». 2012. С. 260-263.
- 15. Voznesenskiy S.S., Sergeev A.A., Kulchin Yu.N., Bratskaya S.Y., Mironenko A.Y., Demchenkov M.A. Optical sensor systems based on nanostructured films of natural polymers for control of gas parameters of environment. 20th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology". 2012. P. 76-77.
- 16. Mironenko A., Sergeev A., Marinin D., Voznesenskiy S., Bratskaya S. pH-indicators doped polysaccharide multilayers for hazardous gases optical sensing. Proceedings of 9th International Symposium on Polyelectrolytes ISP 2012. 2012. C. S4-4.
- 17. Voznesenskiy S.S., Sergeev A.A., Mironenko A.Y., Bratskaya S.Y., Kulchin Y.N. The influence of relative humidity on the optical characteristics of waveguide films made of chitosan ion and neutral forms / 3rd International Colloids Conference Colloids and Energy. 2013. C. 1.16.
- 18. Voznesenskiy S.S., Sergeev A.A., Kulchin Yu.N., Mironenko A.Yu., Bratskaya S.Yu. Nanostructured Biopolymer Systems for Optical Sensing

Applications //Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures-Proceedings of the International Conference Nanomeeting-2013. Edited by Borisenko Victor E et al. Published by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2013. ISBN# 9789814460187. – 2013. – T. 1. – C. 595-598.

- 19. Вознесенский С.С., Сергеев А.А., Галкина А.Н., Постнова И.В. Оптическое переключение в нанокомпозитных системах на основе квантовых точек сульфида кадмия. / На стыке наук. Физико-химическая серия. 2014. Т. І. С. 77-85.
- Voznesenskiy S.S., Kulchin Y.N., Sergeev A.A., Galkina A.N., Shchipunov Y.A., Postnova I.V. Photoabsorption and Photorefraction at Nanocomposite Structure Based on Quantum Dots Embedded at Silica Matrix. / XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014). 2014. C. 943.
- 21. Galkina A.N., Voznesenskiy S.S., Sergeev A.A., Kulchin Y.N., Postnova I.V., Shchipunov Y.A. In Situ Characterization of Optically-Active Nanocomposite Using Small Angle X-Ray Scattering Technique //XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014). 2014. C. 513.

Диссертация не содержит результатов, не опубликованных в печати.

Диссертация: «Взаимодействие лазерного излучения с нанокомпозитными системами на основе биополимерных и биосиликатных матриц в условиях влияния параметров окружающей среды» Сергеева Александра Александровича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.21 – лазерная физика.

Заключение принято на заседании семинара «Физика и управление". Присутствовало на заседании 28 чел. Результаты голосования: «за» - 28 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет. Протокол № 36 от 13 марта 2014 г.



/к.ф.-м.н., м.н.с., Краева Н.П./