

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о кандидатской диссертации Кочергина Тараса Павловича

" Модификация микроструктурированного стекла нанокompозитными покрытиями с заданными физико-химическими свойствами",

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Диссертационная работа Т.П. Кочергина продолжает цикл исследований, связанных с решением комплекса задач по физико-химическому исследованию материалов на основе микроструктурных оптических волноводов, одной из перспективных областей применения которых является создание высокоселективных и эффективных биосенсорных систем. Бурное развитие технологий в области получения новых оптических волноводов позволило создать основу для получения таких мультифункциональных платформ, которые объединяют различные функции в составе одного миниатюрного устройства – микрореактор, носитель, проводник оптического сигнала, сенсор, фрагмент сложных инвазивных комплексов в медико-биологических исследованиях. Нужно отметить, что это одна из наиболее бурно развивающихся областей инструментальных методов исследования, базирующаяся на новых принципах формирования оптического сигнала, позволяющая решать сложные задачи формирования оптических сигналов с заданными характеристиками посредством трансформации нативного излучения на тонких полимерных пленках и наночастицах заданного размера, состава и функциональности. Очевидно, что последнее невозможно без глубокого и систематического исследования сложных физико-химических процессов, лежащих в основе формирования конечного оптического сигнала, комплексного понимания процессов, протекающих внутри волновода и влияния различных факторов на оптические характеристики. В этой связи, цель и задачи диссертационной работы Т.П. Кочергина **ясны, актуальны и практически востребованы**, поскольку связаны с решением важной задачи – поиск новых закономерностей формирования сложных микроструктур на поверхности микроструктурированного стекла с заданными физико-химическими свойствами.

Диссертация Т.П. Кочергина имеет традиционную структуру и включает введение, обзор литературы (глава 1), экспериментальную часть с подробным описанием использованных материалов, оборудования и методов исследования (глава 2), обсуждение результатов (главы 3-5), выводы, список использованной литературы (159 источников). Диссертация изложена на 126 стр., содержит 47 рисунков и 4 таблицы. Диссертационная работа **аккуратно оформлена**, содержит оглавление, список условных сокращений и обозначений, написана с применением современной номенклатуры в области физической химии, спектроскопии, сенсорных систем и поверхностных явлений, включает четкие и лаконичные формулировки основных полученных результатов и выводов; таблицы, графики и фотографии содержат исчерпывающую информацию по полученным новым данным.

В первой главе диссертации представлен **подробный критический обзор** литературных данных по свойствам микроструктурированного стекла в качестве перспективного материала для создания элементов оптических датчиков. В частности, подробно обсуждаются типы микроструктурированных волокон (МСВ) (волокна с твердой сердцевиной (МСВ-ТС) и волокна с полой сердцевиной (МСВ-ПС)). Обращается внимание на оптические эффекты, проявляющиеся при прохождении света через данные материалы с учётом их конфигурации: полное внутреннее отражение, эффект двойного лучепреломления, эффект фотонной запрещенной зоны и т.д. Обсуждаются возможности и ограничения разных типов МСВ применительно к различным условиям оптического излучения. Отдельно рассматриваются вопросы биоинжендеринга с помощью МСВ. Отмечается, что нанотехнологии могут дать дополнительный импульс для использования МСВ за счет внедрения в

них наноструктур или наноструктурированных покрытий, непосредственно выращенных или нанесенных на поверхность МСВ. Сделан вывод о том, что наноструктурированные покрытия или допирование наночастицами вызывают значительные изменения свойств проходящего через волокно света, что представляет собой эффективный, инновационный и действенный инструмент, позволяющий разрабатывать биосенсоры без меток. Последнее позволяет, в частности, количественно определять и контролировать биомолекулярные взаимодействия в режиме реального времени. Автор диссертации выделяет при этом существенную проблему: наноструктурирование или допирование поверхности МСВ связано с осаждением или выращиванием наноструктур с заданным размером и свойствами, что сопряжено с множеством трудоемких и сложных производственных этапов, которые трудно поддаются оптимизации и не всегда способны привести к воспроизводимым результатам. Поэтому наряду с физико-химическими аспектами выбора путей и типа направленного модифицирования МСВ, обусловленных особенностями определяемых в конечном итоге с помощью таких МСВ соединений, существуют и технологические проблемы, что, как отмечается в диссертации, требует высокого технологического уровня и дорогостоящие автоматизации. Важно подчеркнуть, что текст литературного обзора содержит яркие примеры функционирования готовых сенсоров, созданных на основе модифицированных таким образом МСВ. Завершается обзор литературы подробным и исчерпывающим анализом известных методов наносборки, применяемых для разработки сенсоров на основе микроструктурированных стекол и нанопокровов. В конце обзора литературы автор диссертации приходит к обоснованному выводу о том, что практически не изучены вопросы, касающиеся физико-химических закономерностей изменения свойств МСВ при модификации внутренней поверхности. Последнее значительно ограничивает возможности использования МСВ в качестве основных узлов сенсорных систем при определении большой группы химических соединений, наиболее интересными из которых являются различные биохимические объекты. Таким образом, анализ данных литературы однозначно показывает *актуальность* и *перспективность* сформулированной темы исследования, поскольку вопросы по применению и разработке эффективных МСВ, работающих на новых физико-химических принципах преобразования световой волны с помощью нанообъектов, по целому ряду позиций, остаются нерешенными. Особо отмечу, что выполненный обзор литературы содержит ссылки на работы, опубликованные в подавляющем числе случаев не позднее 2010-х годов, что позволяет рекомендовать его к опубликованию в качестве актуального обзора в виде отдельного сообщения.

В диссертационной работе тщательно изложены *методы исследования и техника эксперимента* (глава 2). Подробно описаны примененные автором исходные реактивы, материалы и их квалификация по степени чистоты и основные физико-химические параметры. Детально и грамотно описаны основные характеристики микроструктурированного стекла с полостью сердцевиной, свойства полимеров, магнитных наночастиц и люминесцентных квантовых точек. На высоком профессиональном уровне дано описание аппаратуры и техники измерений: современных оптических приборов и установок (микроскоп Carl Zeiss Axiostar Plus с набором микрообъективов и установленной на нем фотокамерой Canon Power Shot, UV-VIS Spectrophotometer UV-1800, электронный микроскоп марки TESCAN MIRA II LMU, Zetasizer Ultra Red Label) и др. Применение аппаратурной базы такого класса не позволяет сомневаться в надёжности и воспроизводимости полученных новых физико-химических данных, подавляющая часть которых в условиях выполненного эксперимента получена впервые.

Третья глава диссертации посвящена *обсуждению результатов*, полученных при модифицировании МСВ-ПС методом послойного нанесения полиэлектролитов. Прежде чем остановиться на кратком анализе основных полученных результатов, хотелось бы отметить чёткую структури-

рованность изложения текста диссертации Т.П. Кочергина. Последнее выгодно отличает данную работу от большинства других подобных диссертаций: каждая глава начинается с *чёткой формулировки цели и задач* данного этапа исследования, а заканчивается конкретными выводами и обобщёнными результатами, полученными на данном этапе исследования. Всё это делает диссертацию очень удобной для прочтения и понимания сложных физико-химических явлений и закономерностей. По сути, каждая из глав в обсуждении результатов может рассматриваться как отдельное самостоятельное исследование, что, безусловно, свидетельствует о многоплановости и широте выполненной диссертационной работы. Итак, в главе 3 дано исчерпывающее понимание техники нанесения слоёв полиэлектrolитов на поверхность МСВ-ПС. Установлено, что для достижения необходимого оптического эффекта необходимо поэтапное введение полиэлектrolитов в МСВ-ПС, при этом во всех случаях формирование покрытия внутри волокна приводит к длинноволновым сдвигам как всего спектра, так и максимумов пропускания. При этом с увеличением количества слоев величина сдвига увеличивается для всех изученных систем. Показано, что длинноволновый сдвиг полос пропускания наблюдается при использовании полидиаллилдиметиламмоний хлорида с различной молекулярной массой. При этом, влияние молекулярной массы полимера незначительно, а смещение спектра отличается на несколько нм. Сделан важный вывод о том, что длинноволновый сдвиг полос пропускания происходит вследствие изменения показателя преломления на границе раздела стекло-полимерные слои. Полагаю, что полученные результаты имеют фундаментальное значение для понимания характеристики оптического сигнала, полученного на выходе из МСВ-ПС, модифицированных полимерами рассмотренных классов.

Четвертая глава диссертации посвящена подробному изучению влияния модификации МСВ-ПС нанокompозитным покрытием на основе магнитных наночастиц (МНЧ). Основной целью работы на данном этапе явилось нахождение качественных и количественных зависимостей влияния полимерных нанокompозитных покрытий, нанесенных на внутреннюю поверхность МСВ-ПС, на оптические свойства МСВ-ПС и сигналы магнитно-резонансной томографии (МРТ), а также изучение полученных образцов в условиях МРТ. Нужно сказать, что диссертант успешно справился с поставленной задачей. Наиболее существенным, по мнению оппонента, результатом следует считать тот факт, что внесенное покрытие ПДДА-МНЧ демонстрирует сигналы МРТ. Определено оптимальное число бислоев полимер-МНЧ (не более пяти), поскольку слишком большое количество бислоев не только приводит к артефактам при сканировании МРТ, но также ухудшает свойства передачи МСВ-ПС. Безусловно, полученный результат будет иметь важное значение для совершенствования технологии получения модифицированных МСВ и направленного придания им необходимых физико-химических параметров.

Пятая глава посвящена модификации МСВ-ПС люминесцентными квантовыми точками (КТ). В данной главе изучено влияние модификации внутренней поверхности МСВ-ПС фотолюминесцентным покрытием на основе квантовых точек и полиэлектrolита на спектры пропускания МСВ-ПС и спектры испускания КТ. Основным мотивом данного этапа исследования явилось нахождение качественных и количественных зависимостей влияния люминесцентных покрытий на основе полупроводниковых КТ, нанесенных на внутреннюю поверхность МСВ-ПС, на оптические свойства МСВ-ПС. Пожалуй, это одна из самых интересных и в прямом смысле ярких частей диссертации. В доказательство своих слов, приведу несколько важных выводов, полученных в результате выполнения работы. Установлено, что с повышением числа бислоев ПДДА/КТ от 1 до 5 длинноволновый сдвиг спектра МСВ-ПС составляет: красные КТ 10 нм, оранжевые КТ 11 нм, жёлтые 7 нм, зелёные 8 нм относительно спектра пустого МСВ-ПС. Не менее интересные результаты заключаются и в том, что в случае фотофлуоресцентно-

го покрытия, КТ приводит к уменьшению длины волны максимума, а при нанесении последующего слоя ПДДА – к ее увеличению. Гипотеза авторов о том, что причинами этих эффектов, вероятно являются снижение толщины (измерение геометрии) полимерного слоя при внесении КТ и эффекты полупроводниковых наночастиц, в том числе вклад их люминесценции. Это по мнению оппонента, является наиболее существенным результатом диссертационной работы Т.П. Кочергина и отрывает широкие перспективы по их дальнейшему изучению.

Т.П. Кочергин профессионально владеет различными методами и приёмами оптических измерений, хорошо разбирается в методах модифицирования поверхности сложных материалов, синтезе наночастиц и методах работы с ними, владеет методологией физико-химических измерений с предельно малыми количествами исследуемого вещества, глубоко понимает теорию и практику методов обработки результатов и их физико-химической интерпретации. Высокий научный и методический уровень представленной диссертации, без сомнения, позволяет охарактеризовать диссертанта как самостоятельного и сложившегося специалиста в области физико-химии полимерных, нано- и мультисенсорных систем.

Необходимо сказать и об *апробации* работы. Весьма необычно небольшое число публикаций по теме диссертации, что не характерно для членов научного коллектива, к которому принадлежит диссертант. В списке указано всего 4 публикации, две из которых в авторитетных международных изданиях. Однако считаю подобную ситуацию вполне оправданной, поскольку текст диссертации наполнен таким большим количеством оригинальных данных, относящихся к категории ноу-хау, что опубликование их в открытой печати без предварительного патентования является весьма неосмотрительным с точки зрения сохранения приоритета авторов в области проводимых ими исследований. Вместе с тем, все основные квалификационные требования, предъявляемые к кандидатским диссертациям по этой позиции выполнены полностью. Также замечу, что автореферат и публикации *полностью отражают* содержание диссертационной работы, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.4. - Физическая химия (п.3-6, 9).

Диссертационная работа Т.П. Кочергина не лишена *отдельных недостатков* и связанных с ними *вопросов*.

1. В тексте диссертации нет обоснования выбора в качестве рабочих образцов микроструктурированных волокон с поллой сердцевинной (МСВ-ПС). В чём их преимущество при решении сформулированных в работе задач?
2. Зависит ли величина сдвига от диаметра капилляров в МСВ-ПС? Совпадают ли максимумы длинноволновых полос в спектрах пропускания для разных образцов МСВ-ПС с равным числом слоёв капилляров в МСВ-ПС?
3. Влияет ли температура на наблюдаемые максимумы в спектрах пропускания и флюоресценции?
4. Каким образом удалось добиться столь узкого распределения использованных КТ по размеру? Насколько устойчивы во времени полученные наноконпозиты?
5. За счет каких сил (хемосорбция или физическая адсорбция) происходит локализация КТ в полиэлектролитных слоях на поверхности микроструктурированного стекла? Происходит ли равномерное покрытие поверхности МВС слоями полиэлектролита и равномерное распределение КТ в рассмотренных полимерных слоях? Что понимает автор под термином «*широховатость*» поверхности и почему этот параметр возрастает с увеличением толщины плёнки?

Важно подчеркнуть, что сделанные замечания и возникшие вопросы не снижают общей, безусловно, *положительной оценки* диссертационного исследования Т.П. Кочергина.

Диссертационная работа Т.П. Кочергина "Модификация микроструктурированного стекла нанокompозитными покрытиями с заданными физико-химическими свойствами" полностью соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, как научная квалификационная работа, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение для расширения сферы практического применения многофункциональных сенсорных платформ, созданных на основе сложных по составу материалов с периодической химической структурой, развития методов их направленного функционирования и допирования наноразмерными агрегатами с целью придания необходимых оптических и магнитных свойств, поиска оптимальных способов нанесения и закрепления полислоев различных веществ на их поверхности для последующего получения воспроизводимых спектральных и других физико-химических характеристик микроструктурированных оптических волокон. Нет сомнений, что создание подобных систем имеет большое значение для развития физико-химии современных композиционных материалов и понимания процессов с их участием, что придаёт диссертационной работе Т.П. Кочергина особую актуальность, новизну и значимость. Нет сомнений, что соискатель учёной степени, Тарас Павлович Кочергин, *заслуживает присуждения* ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук

(специальности 02.00.04 – физическая химия и

02.00.02 – аналитическая химия), член НСАХ РАН,

профессор кафедры аналитической и физической химии

химико-технологического факультета Самарского

государственного технического университета

(443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Самарский государственный технический университет,

химико-технологический факультет, кафедра аналитической

и физической химии

e-mail: snyashkin@mail.ru,

тел.: (846) 3222251



Яшкин Сергей Николаевич

18 января 2023 года

Подпись д.х.н., доцента Яшкина С.Н. заверяю

Ученый секретарь СамГТУ, д.т.н.



Ю.А. Малиновская