

*На правах рукописи*



Леонов Андрей Александрович

**ОПТИЧЕСКИЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ  
ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ И ГАЗОВЫХ СРЕД**

Специальность 1.3.19. Лазерная физика

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Владивосток – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИАПУ ДВО РАН)

Научный руководитель:

**Вознесенский Сергей Серафимович** – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, ИАПУ ДВО РАН

Официальные оппоненты:

**Шандаров Станислав Михайлович** - доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники», профессор кафедры электронных приборов

**Иванов Валерий Иванович** - доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения», профессор кафедры Физика и теоретическая механика

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Защита состоится «11» октября 2024 г. в 12-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.027.02 при ИАПУ ДВО РАН по адресу: 690041, Владивосток, ул. Радио, дом 5, ауд. 510.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИАПУ ДВО РАН и на сайте по электронному адресу:

<https://www.iacp.dvo.ru/resources/fileman/Uploads/dissertations/Leonov/Leonov%20Dissertation.pdf>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_июня\_\_ 2024 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
кандидат технических наук, доцент



Е.Л. Гамаюнов

# I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность проблемы

Одним из стратегических направлений технологического развития общества является создание функциональных материалов и устройств на их основе с заданными свойствами и характеристиками.

В рамках этого генерального направления выделяется область, связанная с созданием научно-технологической базы для анализа состояния окружающей человека среды, влияния на неё человеческой деятельности и природных факторов.

При всей широте исследований в данном направлении важную роль играет создание новых высокочувствительных и селективных сенсорных систем мониторинга состояния водных и газовых сред. В первую очередь, это связано с повышенными требованиями современного уровня развития промышленности к обеспечению качества измерений физических и химических параметров окружающей среды, особенно в областях, связанных с атмосферным мониторингом [1-2], промышленным производством [3] и сельским хозяйством [4]. Для анализа и контроля состояния окружающей человека среды требуется разработка высокочувствительных, селективных и быстродействующих сенсоров, в частности для контроля качества пищевых продуктов [5-7], мониторинга состояния замкнутых помещений [8-9], анализа состояния жидких сред [10-11], проведения биомедицинских исследований [12-15].

Номенклатура химических соединений опасных для окружающей среды и здоровья человека, требующих определения наличия и концентрации в жидких и газовых средах, достаточно широка. Здесь можно выделить [1, 14-15] углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), диоксид серы ( $\text{SO}_2$ ), монооксид азота ( $\text{NO}$ ), монооксид углерода ( $\text{CO}$ ), ионы тяжелых металлов и др., а также метаболиты – продукты жизнедеятельности живых организмов и распада органических систем (в первую очередь, сероводород и его производные, биогенные амины, аммиак ( $\text{NH}_3$ ), метиламин ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) и метан ( $\text{CH}_4$ )) [6]. Разнообразие таких веществ определяет и разнообразие способов реализации сенсорных систем для их определения.

Таким образом, **актуальность** данной диссертационной работы заключается в исследовании возможности создания высокочувствительных и селективных оптических хемосенсорных систем для обнаружения ионов тяжелых металлов в жидкой среде с нейтральным уровнем pH и летучих органических аминов в газовой среде.

## Цель и задачи работы

**Целью** диссертационной работы является разработка физических принципов организации оптических сенсорных систем на основе гибридных органо-неорганических светоизлучающих комплексов и диэлектрических микроструктур для высокочувствительной и селективной регистрации ионов тяжелых металлов в жидкой среде с нейтральным уровнем pH и летучих органических аминов в газовой среде.

В работе были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Исследовать возможность использования иммобилизованных в различные матрицы супрамолекулярных комплексов европия в качестве чувствительных элементов оптических хемосенсоров газообразных аминов различной природы и концентрации.
2. Исследовать возможность использования иммобилизованных в биополимерные матрицы производных родамина 6Ж в качестве чувствительных элементов оптических хемосенсоров ионов никеля и палладия в жидкой среде с нейтральным уровнем pH.
3. Исследовать возможность использования эффекта фотонной наноструи для локального усиления люминесценции чувствительного слоя хемосенсорных систем. Методами численного моделирования определить зависимость параметров фотонной наноструи, генерируемой диэлектрической микрочастицей, от ее материала, геометрических размеров и показателя преломления окружающей среды.
4. Исследовать особенности формирования и распространения фотонной наноструи, генерируемой диэлектрической микрочастицей, в чувствительном слое оптического хемосенсора, образованного полимерной матрицей с внедренными гибридными органо-неорганическими светоизлучающими комплексами, с целью достижения максимального усиления сенсорного отклика.
5. Разработать методы усиления люминесценции чувствительного слоя хемосенсорных систем с использованием упорядоченных массивов фотонных наноструй и исследовать особенности их формирования и распространения в чувствительном слое оптического сенсора, в зависимости от типа сборки микрочастиц, с целью достижения максимального усиления сенсорного отклика.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Принцип создания хемосенсорной системы на основе трис-бензоилацетонатного комплекса Eu (III) для селективного обнаружения газообразного аммиака и метиламина на уровне ниже предельно допустимой концентрации за счет одновременной регистрации интенсивности и времени затухания люминесценции комплекса.
2. Принцип создания оптических ионочувствительных сенсоров на основе модифицированных люминофоров Родамина 6Ж в хитозановой матрице, обеспечивающие селективную количественную регистрацию ионов никеля и палладия в жидких средах с близким к нейтральному уровню pH на уровне ниже предельно допустимой концентрации.
3. Внедрение микросфер оксида алюминия, локализирующих возбуждающее излучение за счет эффекта фотонной наноструи, в чувствительный слой сенсора позволяет добиться, как минимум, трехкратного увеличения локального фотолюминесцентного отклика внедренных хемочувствительных рецепторов на основе супрамолекулярного комплекса европия и модифицированного

люминофора Родамина 6Ж, обеспечивая снижения предела обнаружения аналитов в 2-10 раз, в зависимости от показателя преломления анализируемой среды.

4. Упорядоченный массив усеченных микро-конусов из оксида алюминия и оксида титана, обеспечивающих локализацию излучения накачки в чувствительном слое и усиление фотолюминесценции хемочувствительных рецепторов на основе красителя Нильский красный и модифицированного люминофора Родамина 6Ж, позволяет реализовать оптическую сенсорную систему, обеспечивающую снижение пределов обнаружения ионов ртути в жидкости и паров этанола в 25 и 10 раз, соответственно.

### **Научная новизна работы**

1. Разработаны методы высокочувствительной и селективной регистрации летучих аминов в газовой среде, а также ионов никеля и палладия в жидкой среде с уровнем рН максимально приближенным к нейтральному.
2. Разработаны физические принципы формирования люминесцентной хемосенсорной системы для определения химических веществ в водной и газовой среде, основанной на локализации возбуждающего излучения в чувствительном слое сенсора за счет эффекта фотонных наноструй, генерируемых массивом микрочастиц оксида алюминия и оксида титана.
3. Впервые продемонстрирована возможность усиления сенсорного отклика супрамолекулярного комплекса европия на воздействие газообразных аминов не менее чем в 3 раза и снижения предела обнаружения до 10 раз при возбуждении чувствительного слоя фотонными наноструями, генерируемыми микрочастицами из оксида алюминия.
4. Впервые продемонстрирована возможность усиления сенсорного отклика химически модифицированных производных родамина 6Ж на воздействие ионов металлов не менее чем в 5 раз и снижения предела обнаружения белее чем в 2 раза при возбуждении чувствительного слоя фотонными наноструями, генерируемыми микрочастицами из оксида алюминия.
5. Впервые продемонстрирована возможность усиления сенсорного отклика хемочувствительных рецепторов при помощи локализованного возбуждения фотонными наноструями, генерируемыми упорядоченными массивами микроструктур на основе оксида алюминия и оксида титана, что позволяет снизить предел обнаружения в 25 раз для водных сред и белее чем в 10 раз для газообразных сред, не уменьшая разрешающую способность.

### **Практическая значимость**

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке принципов создания высокочувствительных оптических сенсорных систем физических и химических параметров окружающей среды. Изготовлены лабораторные образцы перспективных хемосенсоров, которые могут быть использованы при создании сенсорных систем экспресс-анализа и систем непрерывного мониторинга токсичных

для человека газов в атмосферном воздухе, контроля состояние жидких сред, контроля качества продуктов и при проведении биомедицинских измерений.

### **Апробация результатов**

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях и семинарах:

1. V Всероссийская конференция с международным участием для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты», (г. Москва, 4-9 октября 2015 г);
2. IX International Conference «Basic Problems of Optics» BPO-2016 Saint-Petersburg, Russia, (October 17-21, 2016);
3. 7th Russian-German Travelling Seminar «Nanomaterials and scattering methods», (Ekaterinburg - Kazan - Dubna – Moscow, September 10-22, 2017);
4. XV Всероссийская молодежная Самарская конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике, (г. Самара, 14-18 ноября 2017 г);
5. 6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2018, (Kyiv, Ukraine, August 27-30, 2018).

Работа проводилась при поддержке ряда Российских фондов и организаций: РФФИ, РНФ, Министерства образования и науки РФ, ДВО РАН.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных апробированных экспериментальных методик и аттестованного оборудования для спектроскопических исследований, а также применением лицензионных компьютерных программ для численного моделирования и статистической обработки данных.

### **Публикации результатов работы**

Результаты работы были опубликованы в 12 работах, все они в ведущих рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ [A1-A12].

### **Личный вклад автора**

Общее руководство над диссертацией выполнялось научным руководителем д.ф.-м.н. Вознесенским С.С. Выбор темы, постановка задач, планирование работы, формулировка защищаемых положений и обсуждение полученных результатов проводились автором совместно с научным руководителем. Автором лично получены все экспериментальные результаты.

### **Структура и объем диссертационной работы**

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 174 наименований, включая работы автора. Работа содержит 35 рисунков, 4 таблицы, полный объем работы 106 страниц.

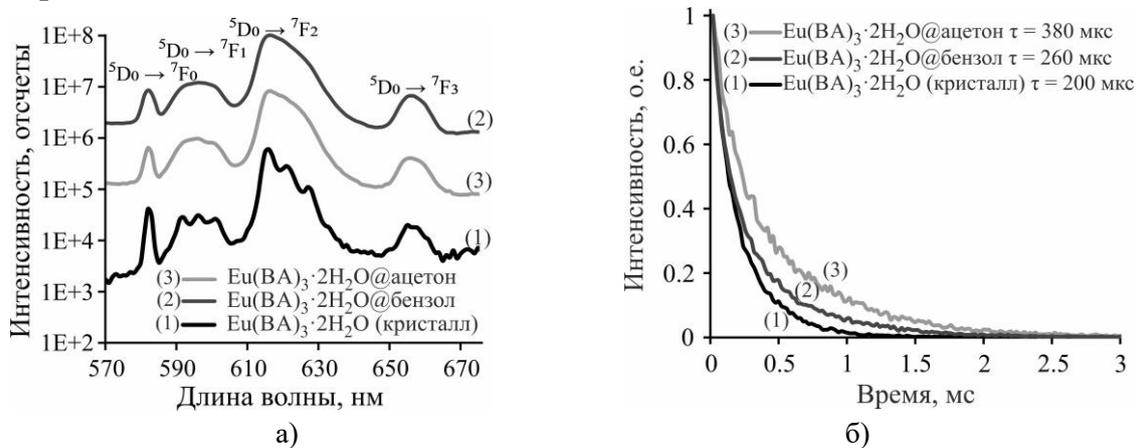
## II. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассматриваются существующие подходы создания новых высокочувствительных и селективных сенсорных систем мониторинга состояния водных и газовых сред, определяются нерешенные в этой области проблемы, обосновывается перспективность использования органо-неорганических светоизлучающих комплексов для селективного обнаружения газообразных аминов и ионов металлов на уровне ниже предельно допустимой концентрации, определяется цель работы, ставится задачи исследований, формулируются выдвигаемые на защиту положения.

**Первая глава** состоит из четырех разделов и посвящена исследованию хемосенсорной системы на основе трис-бензоилацетонатных комплексов Eu(III), которая усиливает свою люминесценцию в присутствии газообразного аммиака и метиламина. Показано, что люминесцентные и сенсорные свойства исследуемых хемосенсоров можно варьировать с помощью органических растворителей. Исследования, описанные в данной главе, показали возможность использования трис-бензоилацетонатных комплексов Eu(III) для создания люминесцентных сенсоров на аммиак и метиламин с высокой селективностью.

**Раздел 1.1** посвящен методам получения трис-бензоилацетонатных комплексов Eu(III). Особое внимание уделено нанесению чувствительного комплекса на пластины для тонкослойной хроматографии в разных органических растворителях. В разделе описано оборудование для морфологического исследования полученных комплексов, а также исследования оптических и сенсорных характеристик. В завершение раздела приведены характеристики и режимы работы оборудования для измерения спектров люминесценции, времени жизни люминесценции, кинетических исследований и т.д.

**В разделе 1.2** обсуждаются результаты исследования оптических характеристик трис-бензоилацетонатных комплексов Eu(III). Показана зависимость размеров излучающих центров от природы растворителя. В разделе проведено сравнение люминесцентных характеристик исследованных образцов в их исходном состоянии (рис. 1(а)), и показано, что условия формирования комплексов влияют на оптические характеристики.

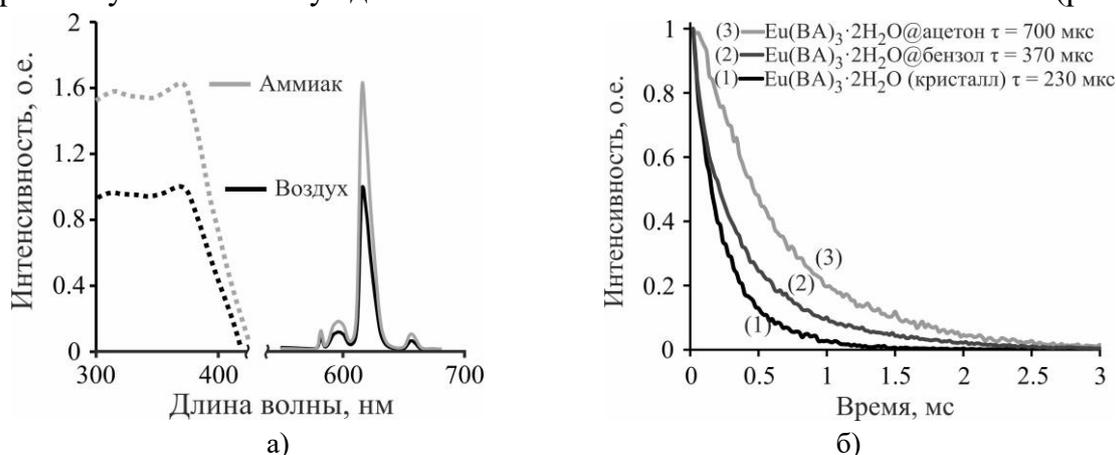


**Рис. 1.** Люминесцентные характеристики комплексов европия: (а) исходные спектры люминесценции в полулогарифмических координатах; (б) время жизни люминесценции.

Нами обнаружено что люминесценция комплекса в бензоле примерно на два порядка выше, чем люминесценция исходного комплекса, а также подтвержден факт формирования низкоразмерных излучающих центров, так как у комплексов в бензоле и ацетоне и было зарегистрировано существенное увеличение интенсивности люминесценции, при отсутствии дополнительных пиков.

В окончании раздела приведены исследования времени жизни люминесценции, которые демонстрируют наибольшее значение этого параметра для комплекса в ацетоне (рис. 1(б)).

В разделе 1.3 описано исследование сенсорных характеристик трис-бензоилацетонатных комплексов Eu (III) в присутствии аммиака в газовой среде. Показано что исследованные комплексы обладают чувствительностью к аммиаку и увеличивают интенсивность люминесценции в его атмосфере, в то время как форма спектров излучения и возбуждения этих комплексов остаются неизменными (рис. 2(а)).



**Рис. 2.** Изменение люминесцентных характеристик комплексов европия в атмосфере аммиака: а) спектр эмиссии (сплошная линия) и возбуждения люминесценции (пунктирная линия) комплекса  $\text{Eu}(\text{BA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} @ \text{бензол}$ ; б) время жизни люминесценции.

Аналогичная зависимость наблюдается и для времени жизни люминесценции (рис. 2(б)). Комплекс в ацетоне имеет наиболее ярко выраженную зависимость времени жизни люминесценции от присутствия молекул аналита: в атмосфере аммиака данная характеристика увеличивается по сравнению с исходной практически в два раза. Для исходного комплекса и в бензоле в атмосфере аммиака данная характеристика увеличивается на 15% и на 42% соответственно.

Также описаны измерения кинетики формирования сенсорного отклика в атмосфере аммиака, которые проводились для исследования времен срабатывания и восстановления сенсорных комплексов. Показано, что при циклическом воздействии аммиака наибольшее увеличение интенсивности люминесценции обнаружено у комплекса в бензоле, что, по всей видимости, связано с устойчивостью данного комплекса к эффекту «отравления» сенсора.

В конце раздела исследуется изменение величины сенсорного отклика хелатных комплексов европия в зависимости от концентрации аммиака. Показано что исходный комплекс имеет практически линейную зависимость величины сенсорного отклика от концентрации аналита, а после воздействия органических растворителей эта

зависимость меняется на экспоненциальную. Произведен расчёт предела обнаружения аммиака, который составил 25 ppm, что соответствует 0,89 ПДК.

**В разделе 1.4** описано исследование сенсорных характеристик трис-бензоилацетонатных комплексов Eu (III) в присутствии метиламина в газовой среде. Показано что данные комплексы характеризуются высокой чувствительностью к парам воды и метиламину. При этом интенсивность люминесценции комплексов уменьшается в атмосфере водяного пара и увеличивается в атмосфере паров метиламина.

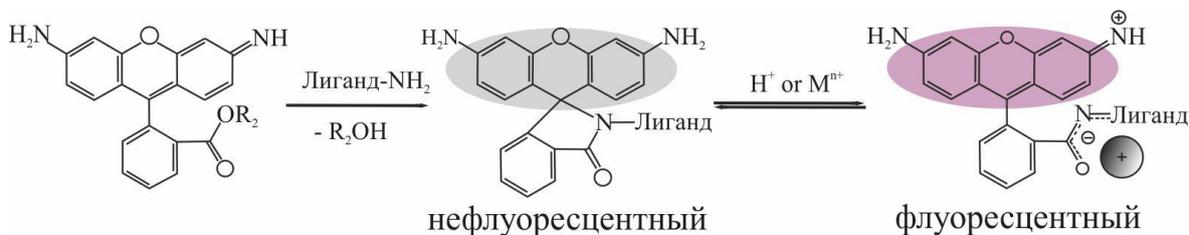
Представлены исследования времени жизни люминесценции, которые демонстрируют, что комплекс в ацетоне имеет наиболее ярко выраженную зависимость времени жизни люминесценции от присутствия молекул аналита – в атмосфере метиламина данная характеристика увеличивается по сравнению с исходной на 52%. Для исходного комплекса и комплекса в бензоле время жизни в атмосфере метиламина увеличивается на 8% и на 30% соответственно.

Аналогично проведенным исследованиям в разделе 1.3, были проведены измерения кинетики формирования сенсорного отклика при циклическом воздействии метиламина. Показано что все комплексы имеют увеличение интенсивности люминесценции и устойчивость к эффекту «отравления» сенсора высокими концентрациями аналита.

В конце раздела исследуется сенсорная чувствительность исследованных комплексов, и изменение величины сенсорного отклика в зависимости от концентрации. Обнаружено что исходный комплекс в присутствии различной концентрации метиламина имеет практически линейную зависимость величины сенсорного отклика от концентрации аналита, а в случае с комплексами в ацетоне и бензоле зависимость величины сенсорного отклика от концентрации аналита имеет существенные изменения по экспоненциальному типу. Полученные данные позволили рассчитать предел обнаружения метиламина, который составил 0,5 ppm, что соответствует 0,6 ПДК.

**Вторая глава** посвящена исследованию хемосенсорной системы на основе производных родамина 6Ж для детектирования ионов никеля и палладия в жидкой среде. Представлены результаты исследований оптических и сенсорных характеристик ионочувствительных индикаторов, полученных на основе направленной химической модификации люминофора родамина 6Ж. Доказано, что данные системы селективно реагируют на присутствие ионов никеля и палладия в жидкой среде с уровнем pH максимально приближенным к нейтральному и их сенсорный отклик имеет концентрационную зависимость от аналита.

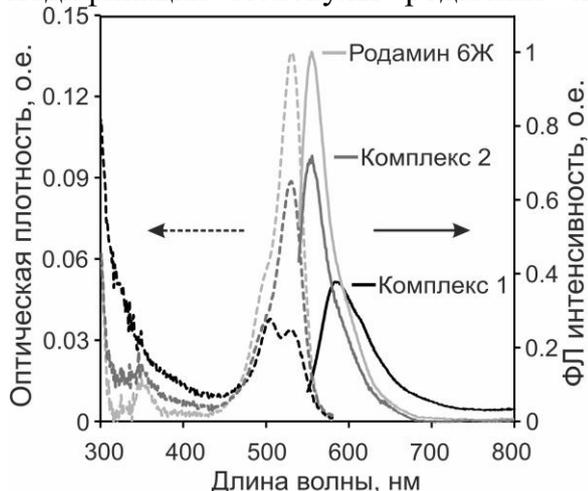
**В разделе 2.1** описывается синтез ионочувствительных индикаторов на основе производных родамина 6Ж. Представлена общая схема получения ионочувствительных производных родамина 6Ж, заключающаяся в замене функциональной группы O-CH<sub>3</sub> азотсодержащим лигандом (рис. 3).



**Рис. 3.** Общая схема формирования ионочувствительных активных элементов на основе производных родамина 6Ж.

Как видно из рисунка 3, присоединение этой группы приводит к реализации эффекта фотоиндуцированного переноса электрона, препятствующего формированию люминесценции полученного соединения. Однако, в случае протонирования этой группы или хелатирования ей иона металла, эффект фотоиндуцированного переноса электрона перестает реализовываться и синтезированный комплекс начинает люминесцировать.

**В разделе 2.2** были описаны исследования оптических характеристик ионочувствительных индикаторов на основе производных родамина 6Ж. Показано что модификация молекулы родамина хемочувствительным рецептором приводит к



**Рис. 4.** Спектральные характеристики родамина 6Ж и ионочувствительных индикаторов на его основе: слева – поглощение, справа – флуоресценция.

изменению как его спектра поглощения, так и спектра люминесценции (рис. 4). В спектре поглощения комплекса 1 начинает преобладать пик с максимумом вблизи 500 нм, а спектр люминесценции смещается в длинноволновую область с максимумом вблизи 590 нм. В случае с комплексом 2, спектральное положение полос поглощения и люминесценции остается неизменным, однако их интенсивность заметно снижается. Мы предполагаем, что изменения оптических свойств хемочувствительных комплексов указывают на возникновение режима фотоиндуцированного переноса электрона от

основной части молекулы родамина к хелатирующему центру.

Поскольку модификация группы карбоновой кислоты приводит к синтезу нелюминесцентного комплекса, который становится люминесцентным только в кислых условиях или в присутствии катионов металлов, был исследован отклик люминесценции в отсутствии и присутствии исследуемых катионов при различных значениях рН от 1 до 8. Для обеспечения одинаковых условий эксперимента, при проведении исследований сенсорного отклика на воздействие различных ионов металлов, был приготовлен натрий-ацетатный буфер, рН которого был равен 6.

В конце раздела приведены результаты кинетических измерений, которые показали, что в случае добавления ионов  $Ni^{2+}$  в комплекс 1 и ионов  $Pd^{2+}$  в комплекс 2 интенсивность люминесценции достигает максимального значения в течение 110 и 90 минут, соответственно.

В разделе 2.3 описаны исследования сенсорных характеристик ионочувствительных индикаторов на основе производных родамина 6Ж.

Показано что, при хелатировании ионов никеля и палладия с концентрацией равной 1 мкМ происходит практически трехкратное увеличение интенсивности люминесценции комплексов. Здесь же отмечено, что комплекс 1 и 2 продемонстрировал селективный сенсорный отклик на присутствие ионов никеля и палладия в присутствие ионов других двух- и трехвалентных металлов, что делает их перспективным кандидатом для люминесцентного определения концентрации ионов никеля и палладия в жидкой среде.

Результаты экспериментов продемонстрированы на рисунке 5. Видно, что при постепенном добавлении аналита происходит пропорциональное увеличение интенсивности люминесценции комплексов 1 и 2. Линейный участок увеличения интенсивности люминесценции находится в диапазоне от  $1 \times 10^{-7}$  до  $1 \times 10^{-3}$  М (вставка на рисунке 5), что является вполне достаточным для определения концентрации аналита в реальных пробах воды, а также в лекарственных средствах. Полученные данные позволили рассчитать предел обнаружения, для  $\text{Ni}^{2+}$  – 0.75 мкМ, а для  $\text{Pd}^{2+}$  – 0.5 мкМ.

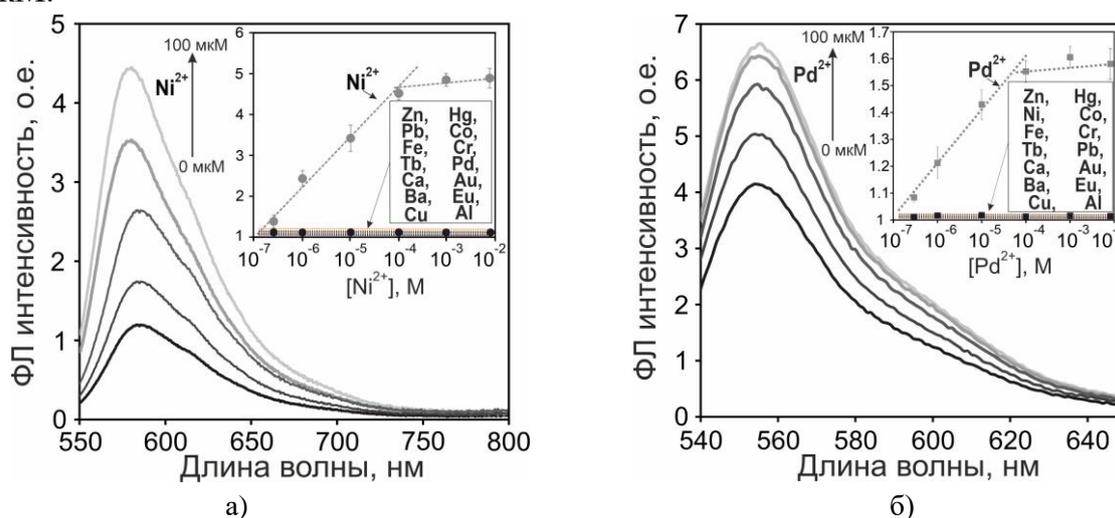
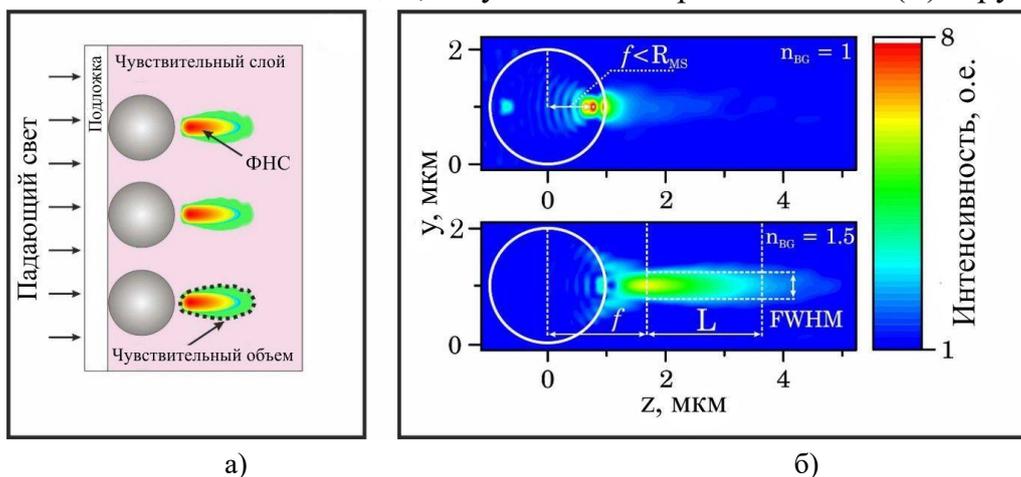


Рис. 5. Спектры флуоресценции комплексов 1 и 2 при увеличении концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$ (а) и  $\text{Pd}^{2+}$ (б). Вставка: (а) изменение интенсивности флуоресценции комплекса 1 при добавлении  $\text{Ni}^{2+}$ , (б) комплекса 2 при добавлении  $\text{Pd}^{2+}$  с ионами различных металлов.

В завершении главы описаны исследования стехиометрии по методу Джоба. Показано образование стехиометрического комплекса 1:1, между комплексами 1 и 2 и аналитами, что свидетельствует о хорошем связывании комплексов и аналитов. Большое значение  $K_a$  позволило сделать вывод о высокой степени связывания большого количества привязки комплекса с аналитом.

Третья глава посвящена исследованию методов локального усиления люминесценции хемосенсорной системы, которое производится с помощью фотонных наноструктур (ФНС). Описана сенсорная структура из сформированного на прозрачной подложке массива диэлектрических микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , покрытых слоем гидрофильного полимера допированного молекулами люминесцентного хемочувствительного рецептора (рис. 6(a)).

Для оптических сенсорных систем увеличение области взаимодействия излучения с чувствительным слоем имеет важное значение с точки зрения достижения минимально возможных пределов обнаружения. Нами показано, что при фиксированных значениях радиуса и показателя преломления микросферы, а также длины волны возбуждающего излучения, изменение показателя преломления окружающей среды приводит к существенному изменению характеристик ФНС (рис. 6(б)). Продемонстрировано что изменение показателя преломления среды с 1 до 1.5 выводит область фокусировки за пределы микросферы, уменьшая пиковую интенсивность области локализации, но увеличивая протяженность ( $L$ ) струи.



**Рис. 6.** Общая концепция организации люминесцентной сенсорной структуры на основе эффекта ФНС: а) схематическое изображение разработанной структуры; б) ФНС, генерируемые микросферами  $Al_2O_3$  при различных значениях показателя преломления окружающей среды ( $R_{MS} = 1$  мкм,  $\lambda = 0.54$  мкм).

В нашей работе чувствительный слой образован хитозаном, показатель преломления которого может изменяться в пределах от  $n = 1.545$  в сухом состоянии до  $n \approx 1.4$  в набухшем (при нахождении в воде).

**Раздел 3.1** посвящен материалам и методам создания сенсорной структуры с локальным возбуждением чувствительного слоя. Рассмотрены процессы создания сенсорной структуры, заключающиеся в нанесении микросфер  $Al_2O_3$  на подложку и закрепление их в чувствительном слое. В качестве хемочувствительного рецептора для исследований в газовой среде выбран дибензоилметанат европия ( $Eu(Dbm)_3$ ) для определения газообразного аммиака, для определения ионов никеля в водной среде использовались производные родамина 6Ж.

В конце раздела проведено численное моделирование процессов взаимодействия оптического излучения с микросферами  $Al_2O_3$  различного диаметра.

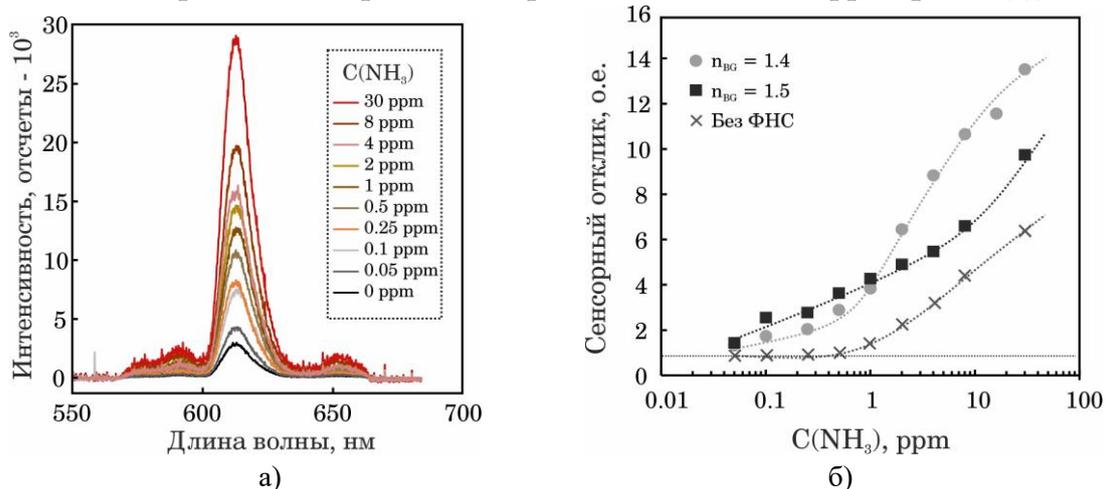
**В разделе 3.2** рассматриваются основные параметры ФНС, а именно: положение максимума локализации  $f$  относительно центра микросферы, являющимся некоторым аналогом точки фокуса, и протяженность ФНС  $L$ , определяемое как расстояние, при котором интенсивность уменьшается в «е» раз. Зависимость полуширины ФНС от показателя преломления окружающей среды не обнаружена, ее среднее значение составляло  $0.75(\pm 0.05)\lambda$ .

В этом разделе показано что при размере микросферы до 2 мкм изменения основных параметров ФНС происходят пропорционально изменению показателя

преломления окружающей среды. Увеличение показателя преломления окружающей среды приводит к уменьшению максимальной интенсивности области локализации  $I_{\max}$  и одновременным увеличением длины ФНС  $L$  и смещением точки фокуса  $f$  в направлении от микросферы. Обнаружено что при сферах с диаметром больше 2 мкм, точка фокусировки продолжает пропорционально смещаться, а длина и интенсивность ФНС начинают изменяться по закону, отличающемуся от линейного. Это вызвано интерференцией световых потоков рассеянного и прошедшего через микросферу излучения.

Исследования сенсорного отклика проводились в плоскости перпендикулярной распространению излучения на специально разработанной экспериментальной установке, представляющей собой флуоресцентный микроскоп в пропускающей геометрии. В завершении раздела приведено подробное описание разработанной экспериментальной установки.

В разделе 3.3 описаны исследования сенсорных характеристик структур на основе супрамолекулярного комплекса европия с усилением локального возбуждения чувствительного слоя. Продемонстрировано что детектируемое увеличение люминесценции происходит при концентрации аммиака 0.05 ppm (рис. 7(a)).

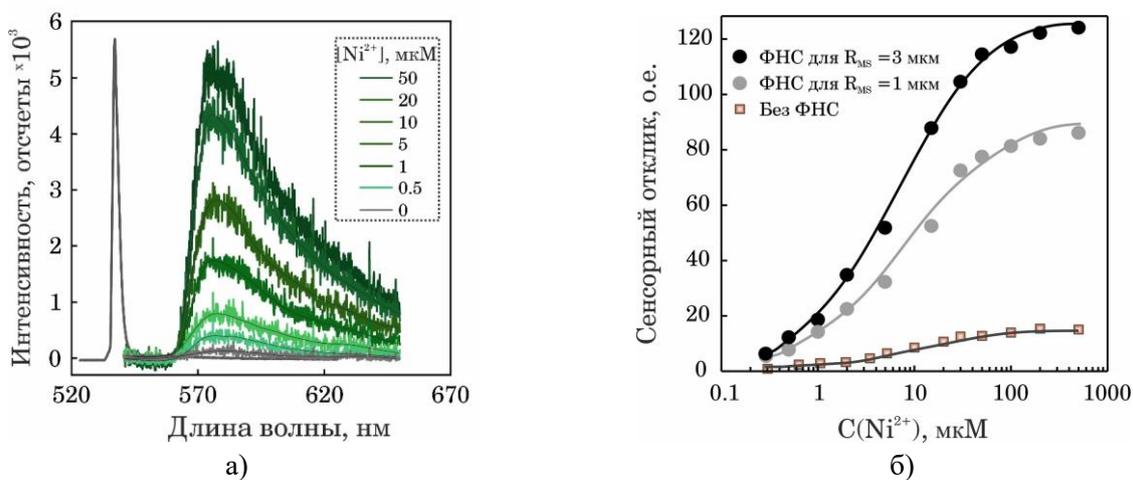


**Рис. 7.** Спектр люминесценции  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3$  в максимуме ФНС в присутствии различных концентраций аналита ( $n_{\text{BG}} = 1.54$ )(а), сенсорный отклик на воздействие различных концентраций аналита для  $R_{\text{MS}} = 1$  мкм и различного  $n_{\text{BG}}$  (б).

В конце раздела описано определение сенсорного отклика при разных концентрациях аналита (рис. 7(б)). Экспериментально достигнутый предел обнаружения для аммиака составил 0.05 ppm, что соответствует 0.0017 ПДК. Это позволило сделать вывод что применение ФНС для возбуждения чувствительного слоя позволяет увеличить предел обнаружения не менее чем на порядок. Отмечено что, абсолютная величина сенсорного отклика, при возбуждении чувствительного слоя ФНС, не менее чем в 3 раза выше сенсорного отклика чувствительного слоя без микросфер.

В разделе 3.4 описаны исследования сенсорных характеристик структуры с локальным возбуждением чувствительного слоя на основе химически модифицированных производных родамина 6Ж. Аналогично приведенным выше

исследованиям, сенсорные характеристики разработанной флуоресцентной системы были исследованы при  $n_{BG} = 1.4$ . Спектры флуоресценции сенсорного слоя, полученные при возбуждении ФНС при различных концентрациях аналита  $C(Ni^{2+})$ . Продемонстрировано, что при низкой концентрации ионов никеля 0,5 мкМ происходит заметное увеличение интенсивности флуоресценции (рис. 8(a)).



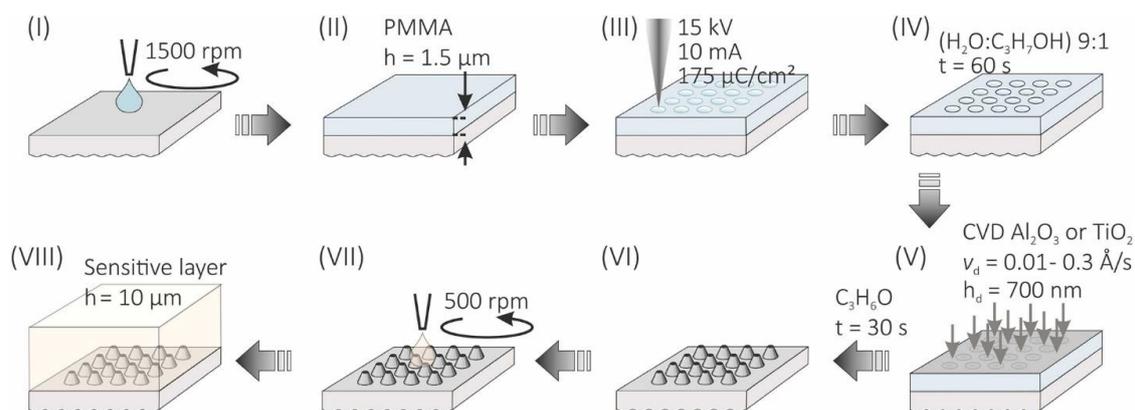
**Рис. 8.** Спектр люминесценции производных родамина 6Ж в максимуме ФНС в присутствии различной концентрации аналита (а), сенсорный отклик на различные концентрации аналита при  $n_{BG} = 1,4$  (б).

В работе показано (рис. 8(б)), что экспериментально достигнутый предел обнаружения ионов никеля составил 0,3 мкМ (0.17 ПДК), что указывает на то, что возбуждение ФНС обеспечивает увеличения чувствительности измерений более чем в 2 раза. В свою очередь, абсолютная величина отклика сенсора чувствительного слоя при возбуждении ФНС в 5 раз выше, чем без микросфер.

**В четвертой главе** описана новая структура датчика, основанная на упорядоченных массивах диэлектрических микроструктур, на основе усеченных конусов  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  с различной упаковкой, полученных с помощью фотолитографии. Микроструктуры изготавливались на прозрачной подложке и покрывались хитозановой матрицей с хемочувствительным рецептором. Изготовленные структуры использовались для усиления сенсорного отклика оптических датчиков на основе массива ФНС, с хемочувствительными рецепторами на основе производных родамина 6Ж для обнаружения ионов ртути в водной среде, и красителя Нильский красный для обнаружения летучих органических паров этилового спирта в газовой среде.

В главе описываются особенности дизайна сенсорной системы. Нижний диаметр усеченных конусов был выбран равным  $D = 2$  мкм. Этот размер соответствует  $q$ -параметру теории Ми для возможности генерации ФНС, и совместим с размером пикселей современных ПЗС (например, пиксель Apple iPhone 13 равен 1,7 мкм).

**Раздел 4.1** посвящен принципам дизайна исследованных упорядоченных сенсорных структур. Рассмотрены процессы создания сенсорной структуры (рис. 9), основанной на упорядоченных массивах диэлектрических микроструктур, на основе усеченных конусов  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$ . Обсуждены все необходимые параметры и особенности технологии создания шаблона диэлектрических микроструктур.



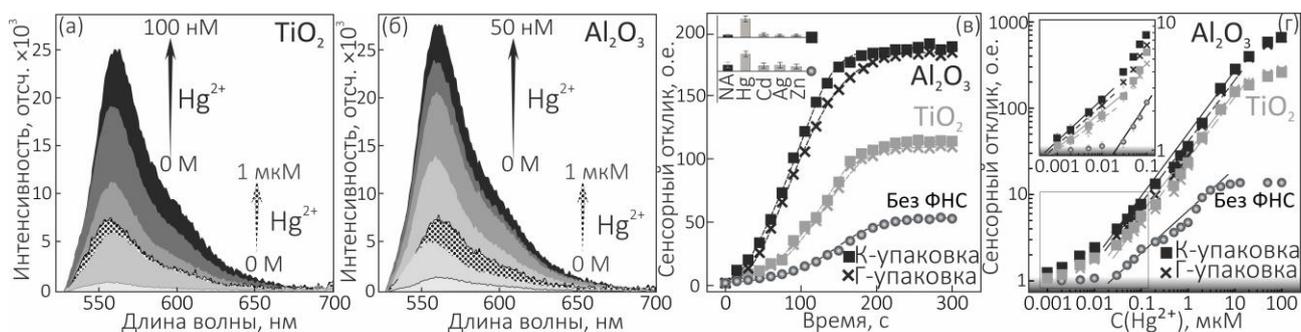
**Рис. 9.** Схематическая иллюстрация формирования упорядоченных массивов усеченных конусов.

Описаны результаты, полученные при формировании сенсорной системы. Упорядоченные массивы усеченных конусов имели форму квадратной и гексагональной решетки. Микрочастицы оксида алюминия имеют более однородную форму по сравнению с микрочастицами оксида титана. Поскольку скорость испарения оксида титана низкая, непрерывный нагрев подложки приводит к частичной деформации и искажению пленки ПММА.

**Раздел 4.2** посвящен исследованиям особенностей формирования ФНС упорядоченными структурами. Описана методика исследований отклика датчиков в газовой среде, которые проводились в специальной герметичной камере объемом 100 см<sup>3</sup>, в качестве аналита использовали пары этилового спирта. Представлена методика проведения исследований реакции датчиков на ионы ртути в водной среде.

В этом разделе нами показано, что созданные микроструктуры генерируют ФНС с параметрами, хорошо соответствующими численному моделированию. Обнаружено что свет от соседних микроструктур начинает влиять на параметры ФНС, из-за интерференции между ФНС и рассеянным светом от соседних микроструктур, если микроструктуры расположены слишком близко. Это позволяет задать критерии оптимальности: с одной стороны, снижение интенсивности ФНС рассеянным светом уменьшает предел обнаружения датчика, с другой стороны, большое пространственное разделение микроструктур приводит к снижению разрешающей способности датчика. В данном разделе мы демонстрируем исследования на столько плотно упакованных квадратных микроструктур, чтобы снижение интенсивности ФНС не наблюдалось.

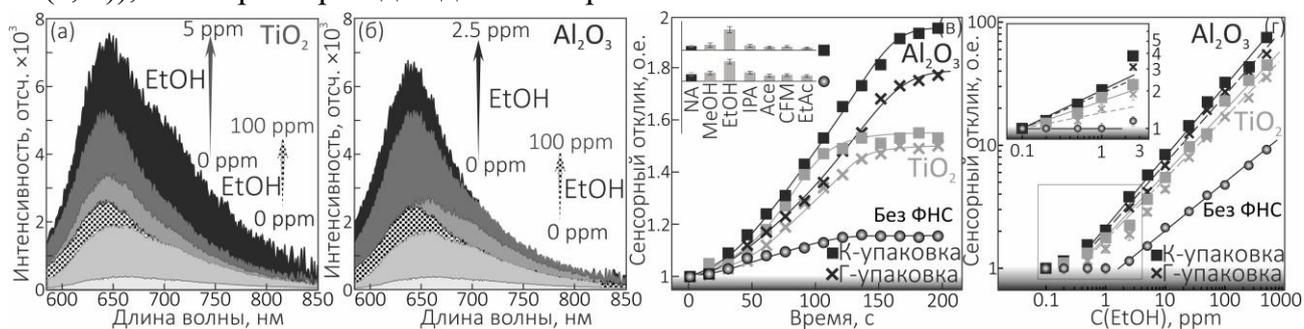
**В разделе 4.3** приведены результаты исследований сенсорных характеристик упорядоченных сенсорных структур в водной и газовой среде. На (рис. 10(а, б)) продемонстрирован рост ФЛ в водной среде для датчика с ФНС. ФНС генерируемые усеченными конусами TiO<sub>2</sub>, сфокусированы на границе раздела сред конус/хитозан и имеют относительно короткую L<sub>эфф</sub>. В то же время ФНС, генерируемые Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являются одновременно расширенными и интенсивными. Это приводит к увеличению амплитуды ФЛ и более резкой кинетике датчика при возбуждении с помощью ФНС, генерируемых Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> конусом, по сравнению с TiO<sub>2</sub> конусами (рис. 10(в)).



**Рис. 10.** Реакция датчика на основе родамина 6G на присутствие ионов ртути. Оттенками серого показаны данные соответствующие возбуждению ФНС, данные без ФНС показаны штриховкой: а), б) спектры ФЛ при различных концентрациях анализируемого вещества. в) кинетика сенсорного отклика в присутствии 10 мкМ ионов металлов (вставка показывает селективность сенсорного отклика датчика для 10 мкМ анализируемого вещества). г) отклик датчика на различные концентрации анализируемого вещества.

Полученные результаты дают представление об усилении сенсорного отклика при возбуждении хемочувствительного рецептора ФНС генерируемыми массивом из усеченных конусов (рис. 10(г)). При измерениях ФЛ хемочувствительного рецептора в области без ФНС, предел обнаружения составил 40 нМ, что соответствует 16 ПДК. Использование ФНС в диапазоне низких концентраций, приводит к 11-кратному усилению сигнала ФЛ, что увеличивает предел обнаружения до 1,6 нМ, (что соответствует 0.64 ПДК), что по меньшей мере в 25 раз ниже чем предел обнаружения в области без ФНС.

В разделе отражено уменьшение предела обнаружения и увеличение чувствительности сенсоров при помощи ФНС в водной среде, что открывает перспективу для создания датчиков газовых сред на основе ФНС. Измерения концентрации паров этанола проводились в диапазоне от 0.1 до 500 ppm, что характерно для современных коммерческих датчиков. Увеличение концентрации паров этанола смещает максимум ФЛ красителя в сторону коротких длин волн (рис. 11(а, б)), что характерно для данного красителя.



**Рис. 11.** Реакция датчика на основе красителя Нильский красный на присутствие паров этанола. Оттенками серого показаны данные соответствующие возбуждению ФНС, данные без ФНС показаны штриховкой: а), б) спектры ФЛ при различных концентрациях анализируемого вещества. в) кинетика сенсорного отклика в присутствии 100 ppm паров этанола (вставка показывает селективность сенсорного отклика датчика для 100 ppm анализируемого вещества). г) отклик датчика на различные концентрации анализируемого вещества.

Исследования позволяют продемонстрировать, что сенсорный отклик датчика имеет почти линейную зависимость от концентрации анализируемого вещества

(рис. 11(г)), независимо от типа возбуждения (в области с ФНС и без ФНС). Получены результаты, что квадратные решетки усеченных конусов  $Al_2O_3$  демонстрируют самый высокий сенсорный отклик с пределом обнаружения 0,2 ppm (что соответствует 0,0004 ПДК), что на порядок ниже предела обнаружения для области без ФНС 2,5 ppm (что соответствует 0,005 ПДК).

В **заключении** приводятся итоги проделанной работы и важнейшие результаты, полученные в ходе диссертационного исследования.

### III. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Основными результатами диссертационной работы являются:

1. Разработан принцип создания хемосенсорной системы на основе трибензоилацетоната  $Eu(III)$ , иммобилизованного в пластинах для тонкослойной хроматографии. Выявлено увеличение интенсивности люминесценции супрамолекулярного комплекса  $Eu(III)$  при взаимодействии с парами аммиака и метиламина. Время затухания люминесценции зависит от природы аналита, что обеспечивает селективность хемосенсорной системы. Предел обнаружения для аммиака и метиламина, составил 25 и 0.5 ppm, соответственно.
2. Разработан принцип создания оптических ионочувствительных сенсоров на основе модифицированных люминофоров Родамина 6Ж в хитозановой матрице. Доказано, что данные системы селективно реагируют на присутствие ионов никеля и палладия в жидкой среде на уровне ниже предельно допустимой концентраций, с уровнем pH максимально приближенным к нейтральному. Предел обнаружения комплекса 1 для ионов никеля составил 0,75 мкМ. Для комплекса 2 предел обнаружения ионов палладия составил 0,5 мкМ.
3. Предложен и продемонстрирован новый способ организации люминесцентной хемосенсорной системы для регистрации химических соединений в водной и газовой среде. Основой хемосенсорной системы является массив микросфер  $Al_2O_3$  радиусом 0.25-2 мкм, локализирующих возбуждающее излучение внутри чувствительного слоя за счет возникновения эффекта ФНС. Методами численного моделирования определены основные параметры ФНС в зависимости от размера микросфер и величины оптического контраста.
4. Разработана экспериментальная установка, обеспечивающая непосредственное наблюдение ФНС при ее распространении внутри чувствительного слоя.
5. Впервые продемонстрирована возможность усиления сенсорного отклика супрамолекулярного комплекса европия на воздействие газообразного аммиака не менее чем в 3 раза и снижения предела обнаружения до 10 раз при возбуждении чувствительного слоя ФНС. Впервые продемонстрирована возможность усиления сенсорного отклика химически модифицированных производных родамина 6Ж на воздействие ионов никеля не менее чем в 5 раз и снижения предела обнаружения более чем в 2 раза при возбуждении чувствительного слоя ФНС.
6. Реализована оптическая сенсорная система на основе массива усеченных микроконусов из  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$ , обеспечивающих локализацию излучения накачки в

чувствительном слое и усиление фотолюминесценции хемочувствительных рецепторов на основе красителя Нильский красный и модифицированного люминофора Родамина 6Ж. Показано, что сенсорный отклик датчика на основе ФНС в значительной степени зависит от показателя преломления и положительно коррелирует с интенсивностью и длиной ФНС. Использование микроструктур на основе  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  обеспечивает снижение пределов обнаружения ионов ртути в жидкости и паров этанола в 25 и 10 раз, соответственно.

### Список цитируемых работ:

1. Schloemer S. et al. A review of continuous soil gas monitoring related to CCS– Technical advances and lessons learned // *Applied Geochemistry*. – 2013. – Т. 30. – С. 148-160.
2. Docquier N., Candel S. Combustion control and sensors: a review // *Progress in energy and combustion science*. – 2002. – Т. 28. – №. 2. – С. 107-150.
3. Bogue R. Fibre optic sensors: a review of today's applications // *Sensor Review*. 2011. – Т. 31. – №. 4. – С. 304-309.
4. Baruah S., Dutta J. Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture: a review // *Environmental Chemistry Letters*. – 2009. – Т. 7. – №. 3. – С. 191-204.
5. Wang N., Zhang N., Wang M. Wireless sensors in agriculture and food industry – Recent development and future perspective // *Computers and electronics in agriculture*. – 2006. – Т. 50. – №. 1. – С. 1-14.
6. Mello L. D., Kubota L. T. Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries // *Food chemistry*. – 2002. – Т. 77. – №. 2. – С. 237-256.
7. Patel P. D. (Bio) sensors for measurement of analytes implicated in food safety: a review // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2002. – Т. 21. – №. 2. – С. 96-115.
8. Frank J., Meixner H. Sensor system for indoor air monitoring using semiconducting metal oxides and IR-absorption // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2001. – Т. 78. – №. 1. – С. 298-302.
9. Jantunen M. et al. Fine PM measurements: personal and indoor air monitoring // *Chemosphere*. – 2002. – Т. 49. – №. 9. – С. 993-1007.
10. Y. Xiao, Y. Cui, Q. Zheng, S. Xiang, G. Qian, B. Chen, A microporous luminescent met-al-organic frame-work for highly selective and sensitive sensing of  $Cu^{2+}$  in aqueous solution // *Chemical Communications*. – 2010. – Т. 46. – №. 30. – С. 5503-5505.
11. Keefe, M. H., Benkstein, K. D., & Hupp, J. T. Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: A review of recent developments. *Coordination Chemistry Reviews*. – 2000. – Т. 205. – №. 1. – С. 201-228.
12. Montuschi P. Review: Analysis of exhaled breath condensate in respiratory medicine: methodological aspects and potential clinical applications // *Therapeutic Advances in Respiratory Disease*. – 2007. – Т. 1. – №. 1. – С. 5-23.
13. Castillo J. et al. Biosensors for life quality: Design, development and applications // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2004. – Т. 102. – №. 2. – С. 179-194.
14. Hunter G. W., Dweik R. A. Applied breath analysis: an overview of the challenges and opportunities in developing and testing sensor technology for human health monitoring in aerospace and clinical applications // *Journal of breath research*. – 2008. – Т. 2. – №. 3. – С. 037020.
15. Folke M. et al. Critical review of non-invasive respiratory monitoring in medical care // *Medical and Biological Engineering and Computing*. – 2003. – Т. 41. – №. 4. – С. 377-383.

**Материалы диссертационной работы полностью отражены в следующих публикациях в журналах из перечня ВАК:**

- A1. Sergeeva K. A., Tutov, M. V., Zhizhchenko, A. Y., Cherepakhin, A. B., **Leonov, A. A.**, Chepak, A. K., Mironenko A.Y., Sergeev, A. A. Ordered photonic nanojet arrays for luminescent optical sensing in liquid and gaseous media // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2023. – Т. 381. – С. 133435.
- A2. Petrochenkova N. V., Mirochnik, A. G., Emelina, T. B., Sergeev, A. A., **Leonov, A. A.**, & Voznesenskii, S. S. Luminescent amine sensor based on europium (III) chelate // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2018. – Т. 200. – С. 70-75.
- A3. Voznesenskiy S. S., Sergeev, A. A., Mirochnik, A. G., **Leonov, A. A.**, Petrochenkova, N. V., Shishov, A. S., Emelina T.B., Kulchin, Y. N. Specific features of europium tris-benzoylacetate sensor response to gaseous ammonia // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – Т. 246. – С. 46-52.
- A4. Sergeev A.A., Sergeeva K.A., **Leonov A.A.**, Nepomnyaschiy A.V., Voznesenskiy S.S., Kulchin Yu.N. Luminescent Sensing via Photonic Nanojets // *Semiconductors*. – 2019. – V. 53. – No. 14. – P. 18–21.
- A5. Sergeev A. A., Mironenko, A. Y., Nazirov, A. E., **Leonov, A. A.**, & Voznesenskii, S. S. Nanocomposite polymer structures for optical sensors of hydrogen sulfide // *Technical Physics*. – 2017. – Т. 62. – С. 1277-1280.
- A6. Sergeev A. A., Sergeeva, K. A., **Leonov, A. A.**, & Voznesenskiy, S. S. Photonic nanojets generated by alumina microstructures with different surface morphology // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1461. – №. 1. – С. 012153.
- A7. Sergeev A. A., **Leonov A. A.** Rhodamine-microalgae based bionic structures for metal ions detection // *Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto-and Microelectronics 2017*. – SPIE, 2019. – Т. 11024. – С. 115-119.
- A8. Sergeev A. A., Mironenko, A. Y., **Leonov, A. A.**, Nazirov, A. E., Voznesenskiy, S. S., Bratskaya, S. Y., & Kulchin, Y. N. Special features of copper (II) detection in aqueous solutions // *Physics Procedia*. – 2017. – Т. 86. – С. 152-154.
- A9. Sergeev A. A., Voznesenskiy S. S., Petrochenkova N. V., Shishov A. S., **Leonov A. A.**, Emelina T. B., Mirochnik A. G., Kulchin Y. N. Luminescent chemosensors for amines and ammonia based on Eu (III) chelate complexes // *Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto-and Microelectronics*. – SPIE, 2016. – Т. 10176. – С. 261-269.
- A10. Mirochnik A, Petrochenkova, N., Shishov, A., Emelina, T., Sergeev, A. A., & **Leonov, A. A.** Optical amines and ammonia sensors based on europium (III) luminescent complexes // *Solid State Phenomena*. – 2016. – Т. 245. – С. 204-210.
- A11. Mironenko A. Y., Sergeev, A. A., Nazirov, A. E., **Leonov, A. A.**, Bratskaya, S. Y., & Voznesenskiy, S. S. Sensitive coatings for luminescence detection of Cu (II) in solutions // *Solid State Phenomena*. – 2016. – Т. 245. – С. 243-246.
- A12. Мироненко А. Ю., Сергеев, А. А., Назиров, А. Е., **Леонов, А. А.**, & Братская, С. Ю. Применение тонких пленок хитозана в качестве основы флуоресцентных сенсоров для регистрации паров аминов // *Известия Уфимского научного центра РАН*. – 2016. – №. 3-1. – С. 63-65.

**Леонов Андрей Александрович**

**ОПТИЧЕСКИЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ И ГАЗОВЫХ СРЕД**

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Подписано к печати 27.05.2024г. Формат 60×84/16.	Усл. п. л. 1.16 Тираж 100 экз.	Уч.-изд. л. 0.9 Заказ № 3
--	-----------------------------------	------------------------------

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт автоматики и процессов управления  
Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИАПУ ДВО РАН)  
Издано ИАПУ ДВО РАН. 690041, г. Владивосток, ул. Радио, дом 5  
Отпечатано участком оперативной печати ИАПУ ДВО РАН.  
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5  
Email: [director@iacp.dvo.ru](mailto:director@iacp.dvo.ru)  
[www.iacp.dvo.ru](http://www.iacp.dvo.ru)