

**Заключение диссертационного совета МГУ.01.08
по диссертации на соискание учёной степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета от 05 апреля 2018 г. № 2

О присуждении Балахниной Ирине Александровне, гражданке Российской Федерации, 1988 года рождения, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Оптическая спектроскопия, оптоакустическое исследование и лазерная абляция естественно состарившихся бумаг и красок» по специальности 01.04.05 – «Оптика» принята к защите 22 февраля 2018 г., протокол № 1, диссертационным советом МГУ.01.08.

Соискатель Балахнина Ирина Александровна в 2012 году окончила физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова с отличием по специальности «Физика» (специализация — «Лазерная физика и нелинейная оптика»), а в 2016 году – очную аспирантуру МГУ имени М.В. Ломоносова. Соискатель работает в должности учебного мастера 1 категории кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ. Диссертация выполнена на кафедре общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ.

Научный руководитель – Брандт Николай Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Официальные оппоненты:

Першин Сергей Михайлович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»,

Попов Владимир Карпович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией сверхкритических флюидных технологий Института фотонных технологий Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" РАН,

Парфёнов Вадим Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры квантовой электроники и оптико-электронных приборов Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),
дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 25 опубликованных работ, все по теме диссертации, из них 7 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 01.04.05. Работы посвящены экспериментальному изучению естественно состарившихся бумаг и красок методами оптической спектроскопии, лазерной оптоакустики и лазерной абляции. Все представленные в работах результаты получены автором лично или при его определяющем участии. В качестве наиболее значимых, можно выделить следующие работы:

1. И. А. Балахнина, Н. Н. Брандт, Я. С. Кимберг, Н. Л. Ребрикова, А. Ю. Чикишев. Изменение спектров ИК поглощения жёлтой охры при смешивании со связующим и высушивании. Журнал прикладной спектроскопии, 78(2): 200–206, 2011.
2. I. A. Balakhnina, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, I. M. Pelivanov, and N. L. Rebrikova. Optoacoustic measurements of the porosity of paper samples with foxings. Applied Physics Letters, 101(174101), 2012.
3. I. A. Balakhnina, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, and N. L. Rebrikova. Effect of laser radiation on 19th century paper. Restaurator, 33: 30–44, 2013.

4. Irina A. Balakhnina, Nikolay N. Brandt, Andrey Yu Chikishev, and Natalia L. Rebrikova. Raman microspectroscopy of old paper samples with foxing. *Applied Spectroscopy*, 68(4): 495–501, 2014.
5. I. A. Balakhnina, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, N. L. Rebrikova, and Yu Yurchuk. Laser ablation of paper: Raman identification of products. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 117(4): 1865–1871, 2014.
6. I. Balakhnina, N. Brandt, A. Chikishev, Y. Grenberg, I. Grigorieva, I. Kadikova, and S. Pisareva. Fourier transform infrared (FT-IR) microspectroscopy of 20th century Russian oil paintings: Problem of dating. *Applied Spectroscopy*, 70(7): 1150–1156, 2016.
7. И. А. Балахнина, Н. Н. Брандт, D. Valenti, И. А. Григорьева, В. Spagnolo, А. Ю. Чикишев. Статистическая аппроксимация данных ИК-Фурье-спектроскопии цинковых белил с русских произведений живописи XX века. *Журнал прикладной спектроскопии*, 84(3): 469–474, 2017.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов, все положительные.

На автореферат диссертации поступило 2 отзыва, оба положительные.

1. Отзыв Бурцевой Ирины Валентиновны, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника, эксперта по технико-технологической экспертизе произведений искусства 1 категории Всероссийского художественного научно-реставрационного центра (ВХНРЦ) им. академика И.Э. Грабаря.

2. Отзыв Крылова Александра Сергеевича, кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника, доцента института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН.

Отзыв официального оппонента С.М. Першина содержит следующие замечания.

1. Обзор был бы более полным, если бы включал работы по измерению концентрации элементного состава образцов по спектрам лазерной абляции, лазерного факела, без использования стандартов, например, С.М. Першин, F.Colao, Коррекция спектра лазерной плазмы для количественного анализа сплавов, *Письма в ЖТФ*, 2005, т.31, в.17, 48-57.

2. Упущением автора является отсутствие величины разброса данных на графиках экспериментальных результатов (см. рис.27 – рис.30), которые, несомненно, повышают степень доверия к ним, как, например, на рис.32.

3. Выбор длины волны 532 нм для анализа не получил разъяснения, почему это значение выделено по сравнению с другими.

Отзыв официального оппонента В.К. Попова содержит следующие замечания.

1. В тексте автореферата и самой диссертации неоднократно говорится о том, что процесс отверждения одних и тех же масляных красок обусловлен то «высыханием», то «полимеризацией» связующего. Нужно отметить, что под высыханием обычно подразумевается отверждение материала или объекта за счёт испарения содержащегося в нём либо растворителя, либо пластификатора. Полимеризация же представляет собой процесс формирования макромолекул из мономеров и/или низкомолекулярных олигомеров в результате каталитических, термо- или фотоиндуцированных химических реакций. В свете сказанного, автору следовало бы, как минимум, использовать эти термины в соответствии с их истинными значениями, а как максимум – более подробно рассмотреть в тексте диссертации процесс окислительной полимеризации масел, используемых в исследованных образцах.

2. В главе 4 (Определение пористости бумаги оптоакустическим методом) при анализе системы уравнений (14) сказано (стр.90): При любых значениях параметров, соответствующих

условиям эксперимента, кривые имеют не более одной точки пересечения, однако при определённых условиях одно из уравнений системы может не иметь решения, то есть кривые на рис.31б пересекаться не будут.» Автору диссертации следовало бы конкретизировать эти «определённые условия», тем более, что далее (стр.93) говорится о том, что «Для образа Б4_F система (14) решения не имеет».

3. В главе 5 для сравнения частиц, «аблированных из поверхностного и внутреннего слоя образца Б3», поверхностный слой толщиной около 30 мкм удалялся с помощью ластика (!). По завершении эксперимента делался вывод о том, что «При одних и тех же характеристиках излучения число крупных аблированных частиц размером более 50 мкм практически одинаковое для поверхности и объёма. Однако количество мелких частиц размером менее 5 мкм примерно в четыре раза меньше при абляции из объёма». Говорить о корректности подготовки (снятии поверхностного слоя) бумажного образца с помощью ластика, содержащего как на своей поверхности, так и в объёме неидентифицированные вещества и включения, которые могут (и будут!) внедряться в структуру бумаги, для изучения процесса лазерной абляции без детального микроскопического (например, СЭМ) анализа поверхности исследуемого образца до и после такой обработки – вообще не имеет смысла.

4. Отсутствует единообразие в завершении текста отдельных глав диссертации (после первой – «Заключение к главе 1», после второй – ничего, после третьей и остальных – «Основные результаты главы...»).

5. Утверждение автора о том, что «Определение пористости бумаги оптоакустическим лазерным методом в технологическом процессе производства бумаги является способом контроля качества» (стр.9) является необоснованным и не имеющим отношения к представленной работе.

6. На рис.17 (стр.64) точка в центре, соответствующая лазерному пятну на образце, – не видна.

7. В тексте рис.18 идёт под номером 15.

8. Подложка из кристалла BaF_2 не является «стеклянной» (стр.66).

9. Говоря о том, что гистограмма распределения частиц по размерам «показала, что относительное содержание частиц площадью менее 10 и 300 мкм^2 – 28 и 95 %, соответственно» (стр.112), следовало бы привести её в тексте.

Отзыв официального оппонента В.А. Парфёнова содержит следующие замечания.

1. Текст диссертации оформлен довольно небрежно. Он содержит ряд опечаток, в нём встречаются нечёткие формулировки, а список цитируемой литературы оформлен с нарушением ГОСТа. Кроме того, вызывает некоторое удивление, что при цитировании работы российских специалистов (ссылка [81]), опубликованной в «Оптическом журнале», автор по непонятной причине приводит выходные данные её переводного издания на английском языке.

2. Некоторые рисунки содержат некорректные подрисовочные надписи, например, на рис.10 (с.29): «Качественная (?) схема...» и на рис.44 (с.107): «номер импульса», хотя в действительности здесь речь идёт о количестве лазерных импульсов; на рис.21 (с.72) отсутствует обозначение физической величины, отложенной на данном графике по вертикальной оси; подпись к рис.16 (с.64) «Оптическая схема ИК-Фурье-спектрометра» неточна, поскольку здесь представлена не оптическая, а блок-схема прибора.

3. В сформулированном в диссертации виде постановка задачи отбеливания бумаги представляется не вполне корректной. В реставрации книг и документов на бумажной основе существует актуальная задача удаления загрязнений различной природы с поверхности бумажных листов, но основным требованием реставрационной очистки является не столько

отбеливание бумаги, сколько щадящая очистка с сохранением целостности микрорельефа, внутренней структуры, общей механической прочности и исходного значения показателя кислотности бумаги. Предлагаемый же автором способ отбеливания бумаги в результате лазерной абляции загрязняющих веществ (при выбранных в диссертации параметрах лазерной обработки) предполагает частичное разрушение поверхностного слоя бумаги, что с точки зрения реставрационных канонов может быть недопустимо.

Поэтому данный подход требует более подробного обоснования, включая сведения о точке зрения специалистов-реставраторов по этому поводу. В любом случае автору следовало бы более подробно проанализировать традиционные методы отбеливания бумаги (в том числе, оптические), используемые в различных архивах и библиотеках, и обосновать основные преимущества предлагаемого в диссертации подхода.

4. Несмотря на то, что значительная часть выполненных в ходе диссертации экспериментальных исследований посвящена лазерной абляции, физические основы данной технологии в диссертации рассмотрены чрезмерно кратко. В частности, автор ничего не говорит о доиспарительных режимах термоабляции, а кроме того, из его рассмотрения полностью выпала фотохимическая абляция.

5. В диссертации недостаточно обоснован выбор длины волны лазерного излучения, используемого для абляции бумаги. Из текста диссертации остаётся неясно, почему именно вторая гармоника Nd:YAG лазера (а, например, не основная длина его волны 1,06 мкм) является оптимальной для решения поставленной задачи? Кроме того, непонятно, почему автор не выполнил сравнительные эксперименты по отбеливанию бумаги с фоксингами при помощи лазеров, работающих в УФ-диапазоне спектра, хотя приводит данные из научной литературы о применении УФ-лазера с длиной волны 157 нм?

6. Не вполне ясны рассуждения автора о поглощении лазерного излучения бумагой, приведённые на с.100. Здесь говорится о том, что лазерное излучение поглощается в слое, который определяется длиной волны. Тот факт, что величина коэффициента оптического пропускания бумаги имеет различное значение для разных длин волн падающего излучения, вполне очевиден. Однако для проведения лазерной очистки бумаги принципиальное значение имеет длина термодиффузии, которая определяет объём, в котором происходит рассеяние тепловой энергии, возникающей в результате поглощения излучения лазера бумагой. Данная величина зависит от длительности лазерного импульса, и автору следовало бы провести соответствующие численные оценки.

Отзыв на автореферат, поступивший от А.С. Крылова, содержит следующее замечание: «В качестве замечания к оформлению автореферата считаю нужным заметить, что на рисунке 3 кроме масштабной линейки ничего не видно».

Во всех перечисленных отзывах отмечено, что указанные замечания не являются принципиальным, не снижают научной значимости диссертационной работы и не влияют на общую положительную оценку работы.

Отзыв на автореферат, поступивший от И.В. Бурцевой, замечаний не содержит.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что оппоненты являются специалистами в области экспериментальных исследований взаимодействия электромагнитного излучения с веществом и имеют многочисленные публикации по тематике диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук является научно-квалификационной работой, в

которой на основании выполненных автором исследований решена важная научная проблема оптоакустического исследования состарившихся бумаг и красок. Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку. Получено, что

1. Колебательная спектроскопия показывает, что старение бумаги сопровождается увеличением содержания карбонильных и карбоксильных групп в области фоксингов.
2. Оптоакустический метод обеспечивает измерения пористости фоксингов на бумаге. Пористость фоксингов превышает пористость соответствующих образцов вне фоксингов.
3. Отбеливание естественно состарившейся бумаги наносекундным лазерным излучением на длине волны 532 нм происходит в результате лазерной абляции.
4. Лазерная абляция естественно состарившейся бумаги имеет двухпороговый характер.
5. Сочетание наносекундной лазерной абляции на длине волны 532 нм и КР микроспектроскопии является достаточным для идентификации компонент микропроб из образцов естественно состарившейся бумаги и красочных слоёв.

Научная новизна работы обусловлена тем, что впервые измерены и проанализированы КР спектры бумаги возраста до 170 лет в области жёлто-коричневых пятен (фоксингов) и проведено их сравнение с КР спектрами бумаги вне фоксингов. Оптоакустическим лазерным методом впервые измерена пористость бумаги возраста до 170 лет внутри фоксингов. Проведено сравнение с пористостью соответствующих образцов вне фоксингов. Доказано, что лазерное отбеливание естественно состарившейся бумаги происходит в результате лазерной абляции. Впервые выявлен и экспериментально обоснован двухпороговый характер наносекундной лазерной абляции бумаги возраста 170 лет на длине волны 532 нм. Впервые разработана статистическая модель старения масляных красок (цинковых белил), учитывающая различия начального состава красок, а также случайные изменения условий хранения картин на временном интервале с конца XIX по конец XX века.

Практическая значимость работы заключается в том, что результаты работы обосновывают выбор процедур научной реставрации. ИК и КР спектры реставрируемых образцов на бумажных носителях могут быть использованы для контроля состояния бумажной основы. Определение пористости бумаги оптоакустическим лазерным методом может быть внедрено в технологический процесс производства бумаги для контроля её качества. Лазерная абляция бумаги является эффективным практическим методом контроля состояния исторических бумаг и обеспечивает обнаружение компонент, содержащихся в бумажных образцах в следовых количествах, с их последующей идентификацией методом КР спектроскопии. ИК спектроскопия проб цинковых белил, отобранных с произведений русской масляной живописи конца XIX - XX веков, позволяет проводить пороговую оценку возраста произведений живописи.

Результаты диссертации могут быть использованы в МГУ имени М.В. Ломоносова и других высших учебных заведениях в основных образовательных программах при создании новых и обновлении материала существующих дисциплин.

Оценка достоверности научных результатов, полученных в работе, выявила, что результаты измерений тестовых образцов совпадают с соответствующими результатами из научных баз данных. Оригинальные результаты работы многократно воспроизводились.

Измеренные спектры получены с помощью сертифицированного коммерчески доступного научного оборудования. Для обработки результатов использованы неоднократно апробированные широко распространённые математические методы и алгоритмы. Подготовка экспериментальных образцов осуществлялась согласно признанным в научном сообществе методикам.

Личный вклад соискателя состоит в том, что все результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке задачи, проведении экспериментов, обработке и анализе результатов, подготовке текстов статей и докладов на конференциях, лично выступал с устными и стендовыми докладами.

На заседании 5 апреля 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Балахниной Ирине Александровне учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» — 20, «против» 1, недействительных бюллетеней — 1.

Председатель

диссертационного совета МГУ.01.08

доктор физико-математических наук,
профессор

Салецкий Александр Михайлович

Учёный секретарь

диссертационного совета МГУ.01.08

доктор физико-математических наук

Косарева Ольга Григорьевна

Дата оформления заключения: 5 апреля 2018 г.