

ВІДГУК

офіційного опонента

доктора технічних наук, професора Павлова Сергія Володимировича

на дисертацію **Булавінець Тетяни Олександрівни**

«Фотодинамічні властивості наноструктур в умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань»

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Актуальність теми дисертації

Розвиток приладів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу належить до нових теоретичних та практичних досягнень, які спроможні кардинально змінити організацію виробництва діагностичних систем, тестування біологічно- і хімічно-активних речовин, аналіз і контроль в системах охорони здоров'я та довкілля.

Найважливішими з характерних ознак приладів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу є їхня висока чутливість та селективність, простота у використанні та швидкість аналізу, а також широкий діапазон речовин, що можуть бути обстежені. Це визначає можливість і необхідність їх застосування практично у всіх галузях людської діяльності, включаючи медицину, фармацевтичне, харчове, біотехнологічне та хімічне виробництва, сільське господарство, охорону навколишнього середовища тощо.

За останнє десятиліття метод поверхневого плазмонного резонансу (ППР) знайшов нове застосування в зв'язку з інтенсивним розвитком досліджень в області створення біохімічних сенсорів (БХС), тобто аналітичних систем, що містять власне чутливий біохімічний шар, і сполучений з ним фізичний перетворювач. Підвищену увагу до БХС пов'язано з життєво важливою проблемою - необхідністю поліпшити якість життя, що неухильно знижується в зв'язку з глобальним погіршенням екологічних умов, широким поширенням пестицидів і токсикантів.

Отже, виробництво актуальних виробів сенсорної техніки знаходиться в руслі світових науково-технічних тенденцій ХХІ ст., бо передбачає створення нових матеріалів на основі високих технологій, застосування принципово нових сенсорних масивів на широкій базі фізичних ефектів, всебічне використання інформаційних мереж для оптимізації максимальної кількості виробничих процесів у промисловості, сільському господарстві, на транспорті, а також для моніторингу довкілля. Для України, яка має багато проблем на шляху відновлення економічного потенціалу та організації ефективного промислового та сільськогосподарського виробництва, розвиток власних високих технологій уявляється єдиною можливістю уникнути зайвих витрат на адаптацію продукції до світових ринків, захистити власних споживачів та товаровиробників.

Незважаючи на безсумнівні успіхи у розвитку сучасних приладів на основі явища ППР існує низка проблем пов'язаних із складністю виробництва як чутливих елементів так і приладів в цілому, що гальмує їх широке використання, обмежуючись лише медициною та фармакологією. Основні проблеми: висока вартість (понад 10 тис. Євро), висока вага (понад 5 кг), вузький діапазон

вимірювання показника заломлення аналіту (1,33...1,41). Подолання даних проблем безпосередньо пов'язано з розробкою нових конструкторсько-технологічних методів підвищення точності та чутливості за умови забезпечення ергономічних масо-габаритних характеристик, розширення діапазону вимірювання та низької собівартості приладу з устаткуванням.

Наноструктури, що характеризуються плазмонним резонансом, становлять значний практичний інтерес для вирішення завдань оптоелектроніки, плазмоніки, енергетики, екології, біомедицини, пристроїв та технологій мікро- та наносистемної техніки. У таких наноструктурах може бути реалізоване істотне збільшення локальної амплітуди поля електромагнітної хвилі. Плазмонні наночастинки активно використовуються для біомедичних застосувань, зокрема для діагностики, гігієни як ефективний засіб деструкції та попередження біоплівкового нальоту, у боротьбі з стійкими до антибіотиків штамми мікроорганізмів чи в якості контрастних речовин та лікарських засобів. Таким чином, можливість керування умовами резонансу плазмонних наноструктур особливо приваблива для вирішення практичних задач і дозволяє значно розширити перспективи та діапазон можливих застосувань плазмонних наноб'єктів. У зв'язку з цим, дослідження фотодинамічних властивостей наноструктур в умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань, яким присвячена дисертація Булавінець Т. О., є безумовно **актуальним**.

Дисертація виконана на кафедрі фотоніки Національного університету «Львівська політехніка» та відповідає науковому напрямку кафедри «Дослідження взаємодії фотонних потоків з гетерогенними системами, розробка лазерних технологій та фотонних систем».

Дослідження за темою дисертації проводилися в рамках науково-дослідних робіт:

- «Архітектура мікро- та наноструктур в умовах оптичної дифракції та плазмонного резонансу для потреб сучасної фотоніки» (№ д/р 0115U000427),
- «Моделювання і експериментальна верифікація плазмонно-резонансних наноструктур для ефективного керування електромагнітним випромінюванням широкого спектрального діапазону» (№ д/р 0118U000267),
- «Резонансні процеси трансформації енергії електронного збудження плазмонними наноструктурами в задачах та пристроях фотоніки» (№ д/р 0117U007176),
- «Наноструктуровані інтерфейси на основі нетоксичних матеріалів для прикладних застосувань» (№ д/р 0120U100675),

а також, в рамках одноосібного міжнародного стипендійного гранту «PROM-Program» (NAWA) в Жешівському університеті (Польща).

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків дисертації, їх новизна, повнота викладу в наукових публікаціях, зарахованих за темою дисертації

Обґрунтованість та достовірність наукових положень і висновків дисертації забезпечено конкретністю постановки і вирішення завдань дослідження, чітким формулюванням мети та використанням сучасних добре апробованих експериментальних методів наукових досліджень, а саме оптичної спектрофотометрії, трансмісійної та скануючої електронної мікроскопії, динамічного і електрофоретичного розсіювання світла, термографії та ряду інших, а також впровадженням у навчальний процес кафедри фотоніки, використанням отриманих результатів роботи у Центрі стоматологічної імплантації та протезування ТзОВ «ММ». Опрацювання отриманих результатів здійснено з використанням сучасних програмних засобів та теоретичних підходів, зокрема моделювання взаємодії електромагнітного випромінювання з плазмонними наноструктурами здійснено за допомогою методів дипольної еквівалентності, дискретної дипольної апроксимації та теорії ефективного середовища Бругемана.

Основні наукові результатами доповідались і обговорювались різноманітних науково-технічних конференціях і семінарах.

Новизна наукових положень дисертації полягає в тому, що результати досліджень вирішують важливе наукове завдання синтезу і вивчення фотодинамічних властивостей вибраних металевих та метал-напівпровідникових наноструктур для біомедичних застосувань.

Авторкою дисертації запропоновано застосування принципів взаємодії оптичного випромінювання із плазмонними наноструктурами для ефективного практичного використання у елементах і пристроях мікро- та наносистемної техніки. В рамках вирішення даного завдання розширено наукові уявлення та знання про залежність оптичних параметрів металевих та метал-напівпровідникових наноструктур від їх морфології, форми та геометричних розмірів. Показано, що оптичний відгук наноструктур на основі Ag є найбільш чутливим до змін морфології та параметрів середовища, що дозволяє керувати їх оптичними параметрами та налаштовувати плазмонний резонанс на потрібний спектральний діапазон. Вперше визначено геометричні параметри наноструктур для ефективного використання для вибраних практичних застосувань. Удосконалено метод отримання стабільного біосумісного колоїду срібла за допомогою фотоіндукованого відновлення іонів срібла з водного розчину AgNO_3 при кімнатній температурі при опроміненні лазером з довжиною хвилі 445 нм, Цей метод синтезу дозволяє отримувати наночастинки срібла як у вигляді колоїдного розчину, так і на поверхні напівпровідникових наноструктур у вигляді оболонки срібла керованої товщини. Вперше розроблено та виготовлено оригінальну установку радіального опромінення для модифікування просторових та оптичних параметрів наночастинок срібла під впливом світлових потоків потужних світлодіодів. Установка має систему тепловідведення та три ізольовані камери для опромінювання колоїдних розчинів наночастинок синім, зеленим та червоним випромінюванням. Показано, що тривале опромінювання колоїдів срібла призводить до модифікації геометричної форми і розмірів наночастинок та

зміщення піків їх плазмонного поглинання по спектральній шкалі до ближнього ІЧ діапазону. Уточнено вплив геометричної форми та концентрації на ефективність генерації тепла наноструктурами срібла під дією лазерного випромінювання з довжинами хвиль 445 та 880 нм. Показано, що синтезовані трикутні нанопризми зі зміщеним оптичним поглинанням у ближню ІЧ область, порівняно зі сферичними наночастинками срібла, мають найбільшу ефективність генерації тепла як у повітрі, так і в біологічних середовищах. Встановлено, що наносистеми $\text{Ag}/\text{TiO}_2:\text{C},\text{S}$ інтенсивно поглинають випромінювання всього видимого діапазону, проявляють високу фотокаталітичну дію та суттєво зменшують тривалість реакції фотодеградації органічних сполук під дією видимого світла.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані в роботі результати мають важливе значення для ряду прикладних застосувань у технологіях та засобах мікро- та наносистемної техніки. Вдосконалено спосіб отримання колоїду срібла за допомогою лазерного випромінювання видимого діапазону (445 нм) із водного розчину солі срібла та цитрату натрію, як стабілізуючого агента. Отримані наноструктури характеризуються високою стабільністю та чистотою.

Новизну використаної технології підтверджено деклараційним патентом України на корисну модель № 131184 «Спосіб одержання розчину колоїдного срібла». Розроблений пристрій для простої модифікації морфології плазмонних наноструктур, на основі LED з різними довжинами хвиль випромінювання. Пристрій дозволяє модифікувати просторові параметри наночастинок срібла та змістити піки їх плазмонного поглинання до ближньої ІЧ області. Наноструктури срібла з модифікованими оптичними параметрами можуть активно використовуватися у окремих галузях біомедицини як бактерицидні та фунгіцидні агенти.

Ефективність використання модифікованих наноструктур срібла в ендодонтії підтверджена відповідним актом впровадження.

Отримані результати досліджень можуть бути використанні при вдосконаленні та виготовленні елементів та пристроїв мікро- та наносистемної техніки, зокрема сенсорної електроніки та мікроактуаторів.

Окремі результати дисертаційних досліджень використовуються при виконанні науково-дослідної роботи «Наноструктуровані інтерфейси на основі нетоксичних матеріалів для прикладних застосувань» (ДВ/ІНТЕРФЕЙС № 0120U100675); у навчальному процесі для підготовки студентів спеціальності 153 «Мікро- та 23 наносистемна техніка» та при виконанні бакалаврських та магістерських кваліфікаційних робіт студентів кафедри Фотоніки Національного університету «Львівська політехніка», що підтверджено відповідними актами.

Аналіз змісту дисертаційної роботи

Дисертація Булавинець Т. О. є завершеною науковою працею, яка складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел із 133 найменувань та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 175 сторінок, з

яких 134 сторінок основного тексту, 121 рисунок і 7 таблиць. Анотація, зміст, перелік умовних позначень, список використаних джерел та додатки викладено в роботі на 40 сторінках.

У вступі описано загальну характеристику дисертації, обґрунтовано актуальність теми, показано зв'язок роботи із науковими програмами, планами та темами, сформульовано мету та завдання наукових досліджень, визначено об'єкт, предмет та методи досліджень, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, показано особистий внесок здобувача та апробацію результатів дисертації на міжнародних та всеукраїнських конференціях, семінарах та школах як в Україні, так і за кордоном.

У першому розділі представлено літературний огляд за темою дисертації щодо взаємодії оптичного випромінювання з плазмонними наноструктурами різної просторової конфігурації. Розглянуто сучасний стан розвитку методів керування оптичними параметрами наночастинок благородних металів та шляхи сенсифікації напівпровідникових фотокаталізаторів до видимого діапазону. Детально розглянуто явище локалізованого поверхневого плазмонного резонансу металевих наноструктур та запропоновано можливості його практичного використання у пристроях та технологіях мікро- та наносистемної техніки.

Другий розділ дисертації містить теоретичне дослідження взаємодії електромагнітного випромінювання з плазмонними наноструктурами. Проведено моделювання оптичних параметрів вибраних плазмонних наноструктур аналітичними методами, зокрема для розрахунку використано методи дискретної дипольної апроксимації, дипольної еквівалентності та теорію ефективного середовища Бругемана. Встановлено залежність положення та амплітуди піків поглинання та розсіювання плазмонних наноструктур, багаточарових нанооболонки і нанокompatитів від їх геометричних розмірів, форми, структури, матеріалу та параметрів оточуючого середовища.

Третій розділ дисертації містить результати дослідження впливу оптичного випромінювання на геометричні та оптичні параметри плазмонних наноструктур. Удосконалено метод отримання стабільного біосумісного колоїду срібла за допомогою фотоіндукованого відновлення іонів срібла з водного розчину AgNO_3 при кімнатній температурі при опроміненні лазером з довжиною хвилі 445 нм, де в якості стабілізатора наночастинок використано цитрат натрію. Спроектовано та виготовлено оригінальну установку радіального опромінення для модифікування просторових та оптичних параметрів наночастинок срібла під впливом світлових потоків потужних світлодіодів. Таким чином показано, що випромінювання видимого діапазону може ефективно використовуватися як для синтезу наночастинок срібла, так і для модифікації їх просторових та оптичних параметрів. Розглянуто можливі механізми формування наноструктур срібла різної просторової конфігурації та проведено оптимізацію умов синтезу. Здійснено синтез та характеризацію наносфер, нанодокадрів та трикутних нанопризм срібла, а також гібридних метал-напівпровідникових наноструктур методом фотостимульованого відновлення.

У четвертому розділі описано можливості та переваги застосування плазмонних наносистем у окремих галузях біомедицини. Проведено дослідження фототермічних, бактерицидних та фунгіцидних властивостей наноструктур срібла

різної морфології. Визначено вплив геометричної форми та концентрації наноструктур срібла на ефективність генерації тепла під дією випромінювання та їх бактерицидну та фунгіцидну дію на прикладі колоній бактерій *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*, а також грибкової інфекції *Candida albicans*. Визначено вплив генерації тепла наноструктурами на популяцію бактерій *Staphylococcus aureus* під час їх експонування лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 445 або 880 нм. Окрім цього, досліджено фотокаталітичну дію наносистем Ag/TiO₂ та Ag/TiO₂:C,S у видимому діапазоні у порівнянні із фотокаталізатором TiO₂ під час процесу фотодеградації органічних сполук. Показано, що такі метал-напівпровідникові наносистеми можуть ефективно використовуватися в сучасній стоматології, для гігієни та відбілювання зубної емалі під впливом випромінювання видимого діапазону.

У висновках узагальнено отримані у дисертації наукові та практичні результати досліджень.

Повнота викладу в наукових публікаціях, зарахованих за темою дисертації підтверджується представленням результатів у провідних закордонних та фахових періодичних виданнях та доповідями на представницьких міжнародних конференціях. Булавінець Т.О. є автором та співавтором 29 наукових праць, зокрема 7 статей, серед яких 3 – у фахових виданнях України, 4 – у наукових періодичних виданнях, які включено в наукометричні бази Scopus та Web of Science та видано за кордоном; 1 патенту України на корисну модель; 8 статей в матеріалах конференцій, що індексованих у наукометричних базах Scopus та Web of Science, та 13 матеріалів та тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Відсутність порушення академічної доброчесності

За результатами перевірки дисертації та публікацій Булавінець Т.О. ознак академічного плагіату та фальсифікації не виявлено. У тексті дисертації є посилання як на власні роботи, так і на роботи інших авторів. Це дозволяє зробити висновок про відсутність порушення академічної доброчесності у дисертації Булавінець Т.О. «Фотодинамічні властивості наноструктур в умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань».

Зауваження до дисертації

В цілому, дисертація Булавінець Т. О. «Фотодинамічні властивості наноструктур в умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань» складає позитивне враження та має вагомий практичний та науковий цінність. Однак, слід відзначити деякі дискусійні моменти, що впливають під час детального вивчення дисертації:

1. У першому розділі дисертації варто було б навести більш детальну інформацію про практичне застосування металевих та метал-напівпровідникових наноструктур та вказати реальні приклади їх використання. Така інформація більше б підкреслила актуальність роботи та була б відправною точкою для оцінювання її практичної цінності через порівняння отриманих результатів з характеристиками відомих аналогів.

2. При моделюванні оптичних характеристик плазмонних наноструктур, дисертантка враховує такі параметри як просторову конфігурацію, розмір, показник заломлення навколишнього середовища. При цьому, однак, не враховується зміна показника заломлення матеріалу наночастинки, для прикладу срібла. Відомо, що оптичні характеристики благородних металів залежать від температури, а в роботі проводилися експерименти зі зміною температури.

3. В роботі проведено багато розрахунків для окремих наночастинок срібла різного розміру та морфології і як навколишнє середовище використано воду з показником заломлення 1,33. Чи враховано при розрахунках те, що наночастинки срібла під дією води (вологи) окислюються і ми вже вправі говорити не про чистий Ag, а про його окис? Такий ефект дисертанткою в рахований при моделюванні наночастинок Cu.

4. Висновки до розділів, які є стислим повторенням матеріалу відповідного розділу доволі загальні. Для прикладу, висновки до третього розділу «Проведено синтез наночастинок срібла у водній дисперсії та модифікацію їх просторових та, відповідно, оптичних параметрів. При цьому визначено оптимальний компонентний склад колоїду срібла, при якому зсув максимумів поглинання модифікованих наноструктур срібла у ближню ІЧ область є максимальним». На мою думку варто б було вказати оптимальний компонентний склад колоїду срібла.

5. В роботі присутні незначні стилістичні та граматичні помилки. Легенди деяких рисунків приведені англійською мовою (для прикладу рис. 1.2, 1.3, 2.32, 2.33).

Однак, наведені зауваження не зменшують значимості отриманих наукових та практичних результатів і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертації.

Висновок

Дисертація Булавінець Т.О. «Фотодинамічні властивості наноструктур в умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань» є завершеною науково-дослідницькою працею, що має вагомe теоретичне і практичне значення для галузі автоматизації та приладобудування та повністю відповідає вимогам МОН України № 40 від 12.01.2017р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії (Постанова Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167), які висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а здобувач Булавінець Тетяна Олександрівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка».

Офіційний опонент, доктор технічних наук,
професор, проректор з наукової роботи, професор
кафедри біомедичної інженерії
Вінницького національного технічного університету



Павлов С.В.

Підпис *Павлова С.В.*
ПОСВІДЧУЮ
Зав. канцелярією *[Signature]*