

## ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

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»

### 1. Актуальність теми дисертації

Сьогодні розвиток нанотехнологій сприяє розробленню нових методів синтезу та дослідженню властивостей наносистем для різних галузей діяльності і життя людини. Одним із таких напрямів є вивчення та використання результатів дослідження взаємодії електромагнітного випромінювання з вибраними матеріалами та наноструктурами, зокрема, в умовах плазмонного резонансу. У зв'язку із тим, що наноструктурування дозволяє суттєво збільшити оптичне поглинання, зростає інтерес до таких досліджень і pojawiaються перспективні напрямки його практичного застосування. Для ефективного використання таких плазмонних структур у різних прикладних задачах, їх оптимізації та інтенсифікації застосування дослідники використовують широкий спектр матеріалів, методів синтезу, різноманітні форми і розміри нанодобавок тощо. Тому забезпечення максимальної функціональності таких середовищ можливе лише при комплексному врахуванні вказаного набору факторів. У зв'язку із цим дослідження властивостей метало-напівпровідникових наноструктур, фізичних закономірностей та механізмів їх взаємодії з електромагнітним випромінюванням в умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань, чому і присвячена дисертація Булавінець Т. О. є **актуальним** як в теоретичному, так і в практичному відношенні.

Актуальність дисертації підтверджується також участю авторки в науково-дослідних темах в рамках наукової тематики кафедри фотоніки Національного університету «Львівська політехніка»:

- «Архітектоніка 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 проведенням експериментальних досліджень в рамках міжнародного стипендійного гранту «PROM-Program» (NAWA) в Жешівському університеті (Польща).

Поставлена в дисертації **мета** досягнута в результаті застосування сучасних методів наукових досліджень, а саме, моделювання взаємодії електромагнітного випромінювання з плазмонними наноструктурами за допомогою методів дипольної еквівалентності та апроксимації, оптичної спектрофотометрії, трансмісійної та скануючої електронної мікроскопії, динамічного і електрофоретичного розсіювання світла, термографії та ряду інших.

## **2. Найважливіші наукові результати дисертації та їх новизна**

До найважливіших наукових результатів авторки дисертації слід віднести наступні:

1. Проведено моделювання оптичних параметрів вибраних плазмонних металевих та метал-напівпровідникових наноструктур різної просторової конфігурації і показано, що оптичний відгук наноструктур на основі срібла, у порівнянні з іншими благородними металами, найчутливіший до змін морфології та навколишнього середовища.

2. Запропоновано удосконалений спосіб одержання розчину колоїдного срібла з водного розчину нітрату срібла і здійснено синтез метал-напівпровідникових наноструктур шляхом фотостимульованого відновлення наносрібла на поверхні наночастинок діоксиду титану.

3. Розроблено методику формування наночастинок срібла різної форми та виготовлено оригінальний пристрій модифікації геометрії плазмонних наноструктур під впливом оптичного випромінювання. Показано, що фотонні потоки можуть бути використані для синтезу і модифікації оптичних та геометричних параметрів наноструктур.

4. Встановлено, що трикутні нанопризми срібла характеризуються найвищою ефективністю нагрівання при червоному випромінюванні, а отримані результати можна використовувати для нагрівання наноструктур всередині кореневого каналу зуба. Показано, що підбором часу експонування та концентрації наночастинок можна досягти оптимальної температури в макроканалі зуба людини з метою альтернативної фізичної дезінфекції.

5. Встановлено бактерицидну дію досліджуваних наноструктур на прикладі вибраних бактерій та грибкової інфекції. Показано, що морфологія наночастинок срібла впливає на їх фунгіцидні властивості. Встановлено, що додаткове опромінювання колоїдів срібла в режимі плазмонного резонансу призводить до підвищення їх антибактеріальних властивостей.

6. 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.

**3. Практичне значення результатів роботи** визначається можливістю використання отриманих результатів досліджень при вдосконаленні та виготовленні елементів та пристроїв мікро- та наносистемної техніки, зокрема, сенсорної електроніки та мікроактуаторів.

Розроблені авторкою наноструктури срібла з модифікованими оптичними параметрами можуть ефективно використовуватися у окремих галузях біомедицини як бактеріцидні та фунгіцидні агенти.

#### **4. Загальна оцінка роботи**

Дисертація Булавінець Т. О. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково обґрунтовані результати комплексних досліджень. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури із 133 найменувань та двох додатків. Загальний обсяг дисертації становить 175 сторінок, із них 134 сторінки основного тексту, 121 рисунок та 7 таблиць.

**У першому розділі дисертації «Вплив оптичного випромінювання на властивості металевих та метал-напівпровідникових наноструктур»** представлено огляд наукової літератури за темою дисертації щодо взаємодії оптичного випромінювання з металевими, напівпровідниковими та метал-напівпровідниковими наноструктурами. Проведено аналіз сучасного стану методів керування оптичними параметрами наночастинок благородних металів шляхом контролю їх розмірів, форми, структури та параметрів оточуючого середовища. Розглянуто принципи взаємодії оптичного випромінювання з напівпровідниковими та метал-напівпровідниковими нанофотокаталізаторами та шляхи їх сенсibiлізації до видимого діапазону. Наведено загальні уявлення про природу локалізованого поверхневого плазмонного резонансу металевих наноструктур та окреслено можливості його практичного використання у пристроях та технологіях мікро- та наносистемної техніки.

**Другий розділ роботи «Моделювання взаємодії електромагнітного випромінювання з металевими та метал-напівпровідниковими наноструктурами»** присвячено теоретичному дослідженню взаємодії електромагнітного випромінювання з вибраними металевими та метал-напівпровідниковими наноструктурами різної просторової конфігурації в умовах плазмонного резонансу. Моделювання оптичних параметрів плазмонних наноструктур проведено методами дипольної еквівалентності, дискретної дипольної апроксимації та теорією ефективного середовища Бруггемана. Встановлено вплив геометричних розмірів, форми, структури, матеріалу та параметрів оточуючого середовища на положення і амплітуду піків поглинання та розсіювання плазмонних наночастинок та нанокомпозитів. Показано, що оптичний відгук наноструктур на основі Ag є найчутливішим до змін морфології та навколишнього середовища. Обґрунтовано можливість налаштування оптичного відгуку плазмонних наноструктур

у потрібну робочу область довжин хвиль, що є особливо важливою задачею для їх ефективного практичного використання у біомедицині.

**У третьому розділі дисертації «Вплив випромінювання оптичного діапазону на геометричні та оптичні параметри металевих та метал-напівпровідникових наноструктур»** представлено результати дослідження впливу оптичного випромінювання на геометричні та оптичні параметри металевих та метал-напівпровідникових наноструктур. Удосконалено спосіб одержання біосумісного розчину колоїдного срібла, що дозволяє підвищити чистоту колоїду, а також спростити та здешевити технологічні умови його одержання. Розглянуто можливі механізми формування наноструктур срібла різної просторової конфігурації під впливом оптичного випромінювання. Розроблено та виготовлено оригінальний пристрій для модифікації просторових і оптичних параметрів плазмонних наноструктур під впливом оптичного випромінювання. Показано, що випромінювання видимого діапазону може ефективно використовуватися як для синтезу наночастинок срібла, так і для модифікації їх просторових та оптичних параметрів. Здійснено синтез метал-напівпровідникових наноструктур фотостимульованим відновленням наносрібла безпосередньо на поверхні наночастинок діоксиду титану та діоксиду титану, легovanого вуглецем та сіркою. Отримані результати показують, що наносистеми  $\text{Ag/TiO}_2\text{:C,S}$  характеризуються широким діапазоном поглинання електромагнітного випромінювання видимого спектру.

**У четвертому розділі дисертації «Перспективи прикладного застосування металевих та метал-напівпровідникових наноструктур у біомедицині»** розглянуто можливості та перспективи застосування металевих та метал-напівпровідникових наносистем у окремих галузях біомедицини. Проведено вивчення фототермічних, бактерицидних та фунгіцидних властивостей наноструктур срібла різної морфології. Встановлено, що трикутні нанопризми  $\text{Ag}$  характеризуються найвищою ефективністю нагріву в умовах плазмонного резонансу як у водній дисперсії, так і в біологічних об'єктах. Проведено дослідження ефективності нагрівання наноструктур срібла в макроканалі зуба людини з метою альтернативної фізичної дезінфекції. Показано, що підбором часу експонування та концентрації наночастинок можна досягти оптимальної температури, достатньої для ефективного та безпечного для людини знищення мікроорганізмів та продуктів їх життєдіяльності у корневих каналах зуба на противагу існуючим хімічним методам. Показано, що морфологія наночастинок срібла впливає на їх фунгіцидні та бактерицидні властивості. Визначено, що модифікований сіркою та вуглецем діоксид титану проявляє високу фотокаталітичну дію у видимому спектральному діапазоні та суттєво зменшує тривалість реакції, що є важливою характеристикою для широкого практичного застосування нанофотокаталізатора. Показано, що метал-напівпровідникові наносистеми можуть ефективно використовуватися в якості фотокаталіза-

торів в біомедицині, зокрема в сучасній стоматології, для гігієни та відбілювання зубної емалі під впливом випромінювання видимого діапазону на противагу згубному впливу ультрафіолету.

## **5. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків дисертації**

Основні результати дисертації опубліковані у провідних закордонних періодичних виданнях та фахових виданнях України, вони широко обговорювалися за безпосередньої участі авторки на профільних наукових конференціях та семінарах міжнародного рівня. Для проведення дослідження авторка використала сучасні, добре апробована експериментальні методи. Опрацювання та аналіз одержаних результатів здійснено з використанням сучасних програмних засобів та теоретичних підходів. Все вищезгадане забезпечує **обґрунтованість** та **достовірність** одержаних результатів та сформульованих на їх основі висновків дисертації.

**Апробація роботи** проходила на авторитетних наукових конференціях. Публікації авторки у наукових журналах та матеріалах конференцій (29 наукових праць) відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації результатів.

**Анотація** дисертації повністю відповідає її змісту, вона адекватно передає основні наукові результати дисертантки.

Довідка про результати перевірки на академічний плагіат рукопису дисертації Булавінець Т. О. однозначно свідчить про **відсутність порушення академічної доброчесності**.

## **6. Зауваження щодо дисертації**

Незважаючи на те, що у дисертації Булавінець Т. О. одержано низку цікавих наукових та практичних результатів, робота не позбавлена недоліків. До таких, на мою думку, можна віднести наступні:

1. В дисертації детально описано механізм формування частинок срібла різної форми і розмірів під дією електромагнітного випромінювання різних довжин хвиль і підтверджено це експериментально, однак не представлено пояснення, або гіпотези такої залежності форми і розмірів від довжини хвилі світла.
2. У висновках до другого розділу вказано яке моделювання оптичних параметрів наноструктур різних матеріалів та їхніх конфігурацій проведено, однак не зазначено чітко які саме матеріали і параметри на основі цього моделювання слід використовувати в подальших експериментальних дослідженнях.
3. В перспективах прикладного застосування досліджуваних структур не розглянуто питання селективності нагрівання біологічних об'єктів за використання пропонованих нанокомпозитів для забезпечення вибіркової і цілеспрямованості застосування у фототермотерапії.

4. В роботі зустрічаються незначні граматичні помилки, описки та англломовні позначення, зокрема, на стор. 19 замість слів автор та дисертант слід писати авторка та дисертантка, в тексті дисертації скорочення ЛППР розшифровується декілька разів (стор. 26, 27, 42, 103) – достатньо один раз, на рис. 3.6 – 3.8 не підписані осі, рис. 17 – 19 англломовні, на стор. 51 є скорочення DDA – мабуть потрібно ДДА, на стор. 54 є скорочення ЛПР – мабуть потрібно ЛППР та ін.

Зазначені зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків роботи.

Вважаю, що представлена дисертація «Фотодинамічні властивості наноструктур в умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань» є завершеною науково-дослідницькою роботою, яку виконано на високому науковому рівні із застосуванням сучасних експериментальних методів і повністю відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а її авторка, Булавинець Тетяна Олександрівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка».

Офіційний опонент, доктор технічних наук,  
професор, завідувач кафедри загальнотехнічних  
дисциплін національного університету ветеринарної  
медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького



Б. Р. Ціж

Підпис професора Б. Р. Ціжа завіряю

Вчений секретар Львівського національного  
університету ветеринарної медицини  
та біотехнологій імені С.З. Гжицького

І. Я. Мазур