

В І Д Г У К

офіційного опонента на дисертацію Трикура Івана Івановича

"ОДЕРЖАННЯ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ БАКТЕРІОРОДОПСИНУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВОЛОГОСТІ Й АМІАКУ НА ЇХ ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ",

представлену на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Одною з ключових проблем матеріалознавства і надалі залишається пошук нових функціональних матеріалів та способи керування їх властивостями. В цьому процесі особливе місце займають матеріали біологічного походження. Яскравим представником такого класу матеріалів є фотохромний ретиналь-білковий комплекс – бактеріородопсин. Цьому матеріалу притаманний ряд особливостей та унікальних характеристик, яким нема аналогів серед неорганічних сполук, про що свідчить значна кількість публікацій та ряд патентів. Більшість запропонованих способів практичного використання бактеріородопсину базується на використанні фотохромних плівок на його основі, хоча для збереження інформації є варіанти використання й об'ємних зразків. Водночас кількість робіт в яких розглядаються методи отримання плівок та їх впливу на властивості порівняно невелика. Тому дослідження впливу хімічного складу, методу отримання, способу підготовки матеріалу на властивості плівок бактеріородопсину поряд зі створенням нових типів таких плівкових структур та модифікація їх характеристик у потрібному напрямку – актуальна на даний час задача. Не менш важливим завданням є дослідження впливу навколишнього середовища на властивості плівок бактеріородопсину. Вирішенню цих завдання і присвячена дисертаційна робота Трикура І. І. З моменту відкриття бактеріородопсину й до тепер тривають інтенсивні дослідження його будови та властивостей. Незважаючи на це, автору вдалося запропонувати нові ідеї, щодо отримання та очистки матеріалу, нанесення плівок на його основі та дослідження їх характеристик. Як видно з роботи, автор опрацював та проаналізував велику кількість вітчизняних та закордонних літературних джерел, що дозволило виробити правильні підходи в організації експерименту, отримати нові типи плівок з покращеними властивостями, провести їх дослідження та отримати оригінальні результати. Враховуючи все сказане, безсумнівим є той факт, що обрана дисертантом тематика досліджень є *актуальною* з фундаментальної та прикладної точок зору.

Робота тісно пов'язана з планами науково-дослідницьких робіт відділу фізики і технології тонкоплівкових структур НДІФХТТ та кафедри твердотільної електроніки з спеціальністю інформаційна безпека фізичного факультету УжНУ, де і була виконана.

Основні результати роботи, їхня новизна і значимість.

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку цитованої літератури, та шести додатків. Вона викладена на 187 сторінках і містить 100 рисунків та 18 таблиць.

У *вступі* обґрунтовано вибір тематики досліджень, чітко сформульовано мету та визначено предмет дослідження, висвітлено наукову новизну та практичне значення роботи, описано її структуру.

Перший розділ роботи є оглядовим. В ньому коротко описано будову та оптичні властивості бактеріородопсину, методи його отримання. Проаналізовано результати досліджень, представлених різними авторами. Наведено огляд літературних даних, що стосуються аспектів практичного використання, особлива увага при цьому приділяється плівковим структурам. Останні, як випливає з огляду, мають фізичні властивості дещо відмінні від нативного бактеріородопсину, інтерпретація результатів досліджень таких структур часто є неоднозначною через неповне розуміння механізмів взаємодії пурпурних мембран з матеріалом матриці, впливу на них зовнішнього середовища та хімічного складу. Відповідно, підкреслюється важливість поставлених в роботі задач, які полягають саме у дослідженні взаємозв'язків між методами отримання, структурою, хімічним складом плівки та її фізичними властивостями. Окремим завданням є дослідження змін, які виникають у плівках під дією зовнішніх факторів. Також у даному розділі описано основні експериментальні методики, які використовувалися для досліджень.

Другий розділ присвячений методам отримання бактеріородопсину та плівок на його основі. Дисертантом запропоновано та практично реалізовано ряд ідей, що стосуються покращення якості та кількості отриманого бактеріородопсину. Зокрема, запропоновано використання освітлення з заданим спектральним складом для підвищення продуктивності отримання бактеріородопсину. Для покращення якості отриманого білку експериментальним шляхом визначено оптимальний час обробки лізату ДНК-зою. Вперше проведено дослідження залежності оптичних характеристик плівок від методики підготовки плівкоутворюючої суміші, визначено оптимальний алгоритм підготовки плівкоутворюючої суміші, який дозволяє підвищити якісь плівок. Детально описано запропоновані вдосконалення та модифікації методів отримання плівок бактеріородопсину в різних матрицях. Для встановлення взаємозв'язків між оптичними властивостями, хімічним складом та методом отримання плівок, проведено їх комплексні дослідження. В результаті отримані вичерпні дані про морфологію поверхні та поперечного перерізу різних плівкових структур на основі бактеріородопсину, встановлено взаємозв'язки структури та параметрів плівок з методами їх отримання. Проведено дослідження пористості золь-гельних, полівінілових та желатинових плівок. Показано, що пористість золь-гельних плівок значно перевищує пористість полімерних плівок. Як видно з матеріалів дисертації, отримані дані дозволили пояснити ряд експериментальних залежностей, встановлених при дослідженні взаємодії плівок в різних матрицях з навколишнім середовищем.

Запропоновано принципово нову нанокompозитну структуру, яка містить бактеріородопсин, як фотохромний матеріал, та напівпровідникові квантові точки, як джерело випромінювання для запуску фотоциклу. Обґрунтовано вибір квантових точок та розроблено методику отримання плівок *бактеріородопсин - золь-гельна матриця - квантові точки*. Проведено дослідження морфології поверхні та перерізу отриманих структур, дослідження їх оптичних характеристик. Наведено методику отримання двошарових плівок та проведено дослідження їх характеристик.

У *третьому розділі* представлено результати дослідження впливу зміни вологості та концентрації аміаку на оптичні властивості плівок бактеріородопсину. Аналіз впливу вологості на динаміку фотоіндукованих змін проводився паралельно для водорозчинних та воднерозчинних плівок. У результаті показано, що в обох випадках зростання вологості приводить до прискорення процесів релаксації інтермедіату M_{412} в основний стан. Такі результати спостерігалися для плівок бактеріородопсину без матриці, що є підтвердженням факту відсутності суттєвих впливів матриці на процеси фотоперетворення бактеріородопсину. Водночас використання матриці дає можливість покращувати механічні властивості плівок, їх прозорість, тощо. При високих вологостях плівки на основі фотографічної желатини зазнають змін, які спричинені впливом вологості на желатину.

Також у цьому розділі наведено результати досліджень впливу аміаку на оптичні властивості плівок бактеріородопсину. Показано, що під дією аміаку процеси розпаду інтермедіату M_{412} суттєво сповільнюються. Проаналізовано вплив аміаку різних концентрацій на плівки бактеріородопсину у різних матрицях, у парогазових та водних розчинах, в статичному та динамічному режимах. На основі отриманих результатів запропоновано механізм взаємодії бактеріородопсину з аміаком. Показано, що плівки в пористих золь-гельних матрицях мають набагато менші часи відгуку порівняно з полімерними. Отримані результати дають можливість краще зрозуміти процеси, які відбуваються в плівках бактеріородопсину, та розширити спектр їх прикладного використання.

Четвертий розділ містить результати досліджень голографічних характеристик плівок бактеріородопсину з домішкою триетаноламіну та впливу на них вологості. Показано, що на відміну від плівок бактеріородопсину без домішок, для плівок з триетаноламіном залежність дифракційної ефективності від вологості оточуючого середовища проходить через мінімум. Також наведено результати досліджень впливу вологості та аміаку на люмінесценцію квантових точок у структурах *бактеріородопсин - золь-гельна матриця - квантові точки*, наведено результати досліджень впливу різних газів на оптичні властивості плівок.

Отже, до *найважливіших результатів*, одержаних у результаті комплексного дослідження методів отримання та властивостей плівок на основі бактеріородопсину, можна віднести:

- створення методики отримання водонерозчинних плівок бактеріородопсину з хорошою адгезією та високою оптичною якістю;

- результати досліджень об'єму, площі поверхні та розподілу пор за розміром у плівках різного складу;
- встановлення механізму взаємодії аміаку з бактеріородопсином;
- розробку методики створення нанокомпозитних плівкових структур *золь-гельна матриця - квантові точки* та дослідження їх властивостей. Це відкриває можливості для створення малогабаритних високочутливих датчиків аміаку на основі таких матеріалів.

Зроблені пошукувачем висновки разом з наведеними в дисертації результатами свідчать про *наукову і практичну цінність* роботи, а також про її *новизну*. Вони вносять вагомий вклад у фізику плівок на основі біологічних матеріалів, дозволяють розробити нові підходи в отриманні таких плівок, значно впливають на розуміння природи фізичних процесів, які відбуваються у плівках бактеріородопсину, дозволяють вдосконалити методи модифікації властивостей даних матеріалів та розширити спектр їх практичного використання.

Прикладний аспект завдань, які вирішуються у дисертації, пов'язаний з практичними застосуваннями досліджуваних матеріалів, а висновки даної роботи можуть стимулювати їх вивчення з метою оптимізації фізичних властивостей для створення нових пристроїв оптоелектроніки та біосенсорики. Результати роботи та отримані плівки також можуть бути використані в науково-дослідних установах України, що займаються даною проблематикою.

Водночас виникають наступні *зауваження*:

- основною причиною оптичної недосконалості плівок бактеріородопсину в неорганічних матрицях, зі слів автора, виступає велика різниця між розмірами фрагментів пурпурних мембран та пор у матриці, тому, в цьому контексті, актуальними є дослідження взаємозв'язку розмірів пурпурних мембран з оптичною якістю плівок. Чи були якісь дослідження в даному напрямку?

- у розділі 4.1. згадується залежність дифракційної ефективності від вологості для плівок без домішок, однак сама залежність не наведена, для порівняння можна було б навести літературні дані.

Водночас, перераховані зауваження жодним чином не применшують значення отриманих результатів та дисертаційної роботи в цілому. Проведені автором дослідження виконувались за допомогою апробованих та перевірених методів експериментальних досліджень, які традиційно використовуються при дослідженні плівкових матеріалів, що дає підстави вважати їх *достовірними*.


Оформлення дисертації відповідає вимогам ДАК України, робота написана доступною мовою, з детальним описом методик досліджень, аналізом та інтерпретацією отриманих результатів, що свідчить про глибоке розуміння та високу кваліфікацію автора. Слід зазначити, що робота дуже різнопланова - автором проведено дослідження не лише певного матеріалу у вигляді різних плівок, а й виконані роботи по оптимізації процесу отримання бактеріородопсину, розроблено ряд нових методик отримання плівок, запропоновано варіанти їх практичного використання. Зрозуміло, що такий

обсяг роботи виконувався колективом дослідників, але, з представлених у роботі матеріалів, одразу видно, що здобувач приймав активну участь на всіх етапах досліджень. Робота добре представлена в українських та закордонних фахових виданнях, апробована на конференціях і симпозиумах, публікації за кількістю та якістю цілком відповідають вимогам до кандидатських дисертацій. Пошукувач успішно оволодів експериментальними методиками, необхідними для проведення запланованих досліджень, та належним чином інтерпретував отримані результати в рамках моделі функціонування бактеріородопсину. Автореферат повністю відображає зміст дисертації.

Таким чином, враховуючи високий науковий рівень досліджень, якість отриманих результатів, їх інтерпретацію, фундаментальну та прикладну цінність, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Трикура І. І. є завершеним науковим дослідженням. Вона відкриває нові перспективи у дослідженні матеріалів на основі бактеріородопсину та робить суттєвий внесок у фізику плівкових структур.

Вважаю, що дисертаційна робота Трикура Івана Івановича повністю відповідає вимогам "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року, № 567, а її автор цілком заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
професор кафедри оптоелектроніки та
інформаційних технологій
ЛНУ ім. Івана Франка



С.А. Свелеба

Підпис: докт.ф.-м. наук. Свелеби С.А. завіряю.

Учений секретар Львівського національного
університету імені Івана Франка

