

ВІДЗИВ

офіційного опонента

на дисертаційну роботу КУРНОСОВА Микити Володимировича
«Вплив біоорганічних молекул та біополімерів на спектральні властивості
одностінкових вуглецевих нанотрубок»,
подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика

Дисертація М.В.Курносова присвячена одному з найбільш цікавих і важливих питань сучасної молекулярної фізики – дослідженню складних молекулярних систем, в яких особливості надмолекулярної структури та міжмолекулярної взаємодії істотним чином впливають на їх фізичні (зокрема, спектральні) властивості. Компонентами таких систем були одностінкові вуглецеві нанотрубки (які, з огляду на механізм їх люмінесценції та поведінку в конденсованих фазах, фактично теж можна розглядати як великі молекули специфічного типу) та біоорганічні речовини – одностінкові ДНК, амінокислоти типу цистеїну, тіольна сполука дитіотреїтол тощо. Складні конденсовані системи на основі органічних речовин і наночастинок різного типу, зокрема, вуглецевих нанотрубок, стають останнім часом поширеним об'єктом фундаментальних досліджень, що пов'язано також з перспективами практичного використання таких систем, зокрема, як чутливих середовищ біосенсорів. Це зумовлює безумовну актуальність і практичну важливість дисертації М.В.Курносова.

Перший розділ дисертації присвячено сучасному стану досліджень в окремих напрямках, пов'язаних з темою дисертації. Детально розглянуто уявлення про одностінкові вуглецеві нанотрубки (ОВНТ), електронну структуру металевих та напівпровідникових ОВНТ, умови виникнення та механізми люмінесценції ОВНТ, фактори гасіння та шляхи підсилення люмінесценції, використання раманівської спектроскопії для дослідження нанотрубок, а також поведінку ОВНТ у водному середовищі за умов взаємодії з органічними молекулами. З літературного огляду зроблено чіткі висновки, з яких логічно випливають сформульовані задачі роботи.

У другому розділі, де описано об'єкти та методи дослідження, детально описано синтез ОВНТ, з особливою увагою до виділення окремих нанотрубок із т.зв. «джгутів», у вигляді яких знаходяться комерційно доступні зразки. При цьому до суспензії додавали біополімери та інші речовини, які, з одного боку, стабілізували суспензію, а з іншого – дозволяли отримати системи для подальшого дослідження взаємодії ОВНТ з

біомолекулами. Вельми цікавою виглядає установка для вимірювання спектрів люмінесценції суспензій і плівок ОВНТ. З інших експериментальних методів можна відзначити вимірювання оптичного поглинання ОВНТ, а також їх раманівських спектрів.

Основним змістом третього розділу є результати досліджень спектральних властивостей ОВНТ у водних суспензіях з адсорбованим біополімером – одонитковою ДНК – та амінокислотами (цистеїном та іншими). Тут отримано, мабуть, найбільш яскравий і важливий результат дисертації – показано, що внесення в систему цистеїну викликає зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ. Детально проаналізовано велику кількість факторів, які можуть впливати на цей процес. По-перше, відзначено, що спектр поглинання у релевантній області залишається практично незмінним. Визначено зміни люмінесценції для окремих смуг, що відповідають ОВНТ різної хіральності, показано вплив концентрації цистеїну (при цьому відзначено, що спектральне положення та напівширина смуг залишаються незмінними, і змінюється лише інтенсивність люмінесценції). Оскільки в досліджуваних системах була присутня одониткова ДНК, яка в тій чи іншій мірі покривала поверхню нанотрубки, важливим спостереженням було те, що ступінь покриття також не впливала на положення та на півширину смуг люмінесценції. Зроблено висновок, що вплив цистеїну на люмінесценцію пов'язаний безпосередньо з його взаємодією з ОВНТ та дефектами її структури (і в цьому сенсі занадто щільне покриття поверхні ОВНТ біополімером є фактором, який послаблює прояви віднайденого ефекту). Паралельно з цистеїном, в аналогічних умовах було використано також і низку інших амінокислот, з якими ефект підсилення люмінесценції був набагато слабшим (в порядку послаблення ефекту – аланін, пролін, аргінін, і далі – до аспарагіну і валіну, з якими ефект підсилення був майже непомітним). Навіть для аланіну підсилення люмінесценції було в чотири рази слабшим в порівнянні з цистеїном, що підкреслює унікальність останнього. Логічним висновком є те, що головним «винуватцем» ефекту підсилення люмінесценції є особливість хімічної будови молекули цистеїну, яку природно пов'язати з наявністю групи $-SH$. Оскільки залежність інтенсивності люмінесценції від концентрації цистеїну виявилась досить чіткою, це дає можливість використовувати віднайдений ефект для створення біосенсорів, що дають можливість детектування наявності цистеїну та визначення його концентрації.

В роботі чітко визначено, що віднайдена особливість цистеїну в порівнянні з іншими амінокислотами пов'язана не з структурними, а саме з хімічними особливостями цистеїну як тіольної сполуки. Конкретно, це його окисно-відновна активність з можливістю утворення димерів за рахунок міжмолекулярного S-S зв'язку. Саме дефектна

поверхня ОВНТ з кисневмісними дефектами слугує каталізатором такої окисно-відновної реакції.

Далі автор аналізує різні зовнішні фактори, які можуть впливати на люмінесценцію в досліджуваній системі. Зокрема, УФ-опромінення призводить до зменшення щільності біополімерного покриття ОВНТ в суспензії та їх частковій агрегації (як наслідок – зсув концентраційної залежності люмінесценції в бік менших концентрацій цистеїну). З іншого боку, зміна рН, навпаки, може призводити до зсуву в бік більш високих концентрацій цистеїну.

В четвертому розділі показано, що збільшення інтенсивності люмінесценції в присутності молекул з тією ж групою може бути використано як метод молекулярного зондування біополімерного оточення. Використано різні біополімери (одно- та двониткові ДНК, поліЦ), а також поверхнево-активні речовини типу холату натрію. Проведені експерименти в цілому підтверджують запропонований фізичний механізм ефекту підсилення люмінесценції, пов'язаний зі ступенем покриття поверхні нанотрубок. Відзначено зміни біополімерного оточення нанотрубок в часі з поступовим формуванням більш впорядкованої структури.

Характеризуючи роботу в цілому, треба відзначити її комплексний характер та застосування великої кількості використаних експериментальних методів. Окрім різноманітних технологічних прийомів приготування зразків та оптико-люмінесцентних методів, треба відзначити атомно-силову мікроскопію, яка дозволяє уточнити особливості розташування біополімерів на поверхні ОВНТ, раманівська спектроскопія, яка дозволила оцінювати ступінь дефектності ОВНТ в водних суспензіях при ультразвуковій обробці та УФ-опроміненні, а також методика отримання плівок ОВНТ/адсорбована ДНК, нанесених з водних суспензій на підкладки. Отримані різними методами результати добре узгоджуються між собою та з пропонованою інтерпретацією на основі розглянутих фізичних механізмів, що дозволяє вважати результати роботи вповні надійними і достовірними. Дисертація викладена досить чітко, істотних зауважень до оформлення немає.

Не викликає сумнівів також і наукова новизна роботи.. Низку важливих результатів було отримано вперше, пріоритет автора чітко засвідчено в семи публікаціях у рейтингових фахових журналах. Результати роботи пройшли успішну апробацію на багатьох представницьких міжнародних наукових конференціях як в Україні, так і за кордоном, де вони викликали значний інтерес і здобули високу оцінку світової наукової спільноти.

До дисертації М.В.Курносова можна висловити і певні зауваження.

1. Розподіл розділів 3 і 4 на підрозділи виглядає дещо заплутаним, багато окремих тверджень і висновків повторюються кілька разів при розгляді подібних експериментів. Нечітко проведений розподіл між основними факторами, що визначають фізичні механізми, та розглядом деталей, які більше стосуються оптимізації умов для можливих практичних застосувань роботи.
2. Не досить переконливо викладено порівняння цистеїну та дитіотреїтолу, основна дія яких, за твердженням автора, пов'язана з окисно-відновними реакціями тіольних груп. Треба було б більш чітко сформулювати відмінності між ними, які спричинили використання одного чи іншого в тих чи інших експериментах.
3. Бажано було б більш чітко описати будову утворюваних структур ОВНТ-біополімер, наприклад, на рівні молекулярних моделей, з певною наочною ілюстрацією випадків різного ступеню покриття ОВНТ.

Ці зауваження, безумовно, не є істотними і не знижують загальну високу оцінку роботи.

Дисертація М.В.Курносова виконана на високому науковому рівні, результати є новими, висновки – обґрунтованими, вони мають велике значення як з точки зору фундаментальних питань молекулярної фізики, так і для потенційних практичних застосувань. М.В.Курносов зарекомендував себе вповні сформованим висококваліфікованим фахівцем в галузі біонаноструктур як напряму молекулярної фізики.

Результати роботи можуть бути використані як в наукових установах, що займаються фундаментальними проблемами молекулярної фізики та біофізики, так і в лабораторіях, що проводять конкретні розробки нових біосенсорів та люмінесцентних матеріалів для медико-біологічних досліджень та проводять медико-біологічні дослідження. (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м.Харків, відділення хімії функціональних матеріалів ДНУ НТК «Інститут монокристалів», м.Харків, Інститут фізики НАН України, м.Київ, Інститут біоколоїдної хімії НАН України, м.Київ, кафедра «Електронні прилади» Національного університету «Львівська політехніка» тощо).

Практичне значення дисертації полягає, зокрема, в тому, що ефект зростання інтенсивності люмінесценції при внесенні цистеїну в систему одностінкові вуглецеві нанотрубки – біополімер може бути використаний при створенні біосенсорів цистеїну та

інших речовин з використанням аналогічного принципу, а також для визначення характеристик біополімерного покриття нанотрубок.

Дисертація М.В.Курносова «Вплив біоорганічних молекул та біополімерів на спектральні властивості одностінкових вуглецевих нанотрубок» вирішує важливу задачу сучасної молекулярної фізики – визначення проявів та механізмів впливу біоорганічних молекул і біополімерів на спектральні властивості одностінкових нанотрубок. Автореферат адекватно відображає зміст дисертації, жодних ознак можливого плагіату не виявлено. Дисертація повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Кабінетом Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, із змінами, внесеними згідно із Постановами КМ № 40 від 12.01.2017 р. які висуваються до оформлення кандидатських дисертацій, а її автор – Микита Володимирович Курносов – безумовно, заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика.

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук,
професор,
провідний науковий співробітник
відділу наноструктурних матеріалів
Інституту сцинтиляційних
матеріалів НАН України

Л.М.Лисецький

Підпис Л.М.Лисецького засвідчую:

Вчений секретар ІСМА НАН України
К.Т.Н.



 Ю.М.Дацько