Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(КФУ)
Кремлевская ул., д. 18, корпус 1, Казань, 420008
тел. (843) 233-71-09, факс (843) 292-44-48
эл. почта: public.mail@kpfu.ru
ОКПО 02066730, ОГРН 1021602841391
ИНН/КПП 1655018018/165501001

24.09.2025 № 04-08/2479

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор – проректор по научной деятельности ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», профессор

_____ Гафуров Д. А.

«___» _____ 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Ваулина Никиты Васильевича
«Исследование ионного и молекулярного транспорта в биосенсорах на основе твердотельных нанопор из нитрида кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертационная работа Ваулина Н.В. «Исследование ионного и молекулярного транспорта в биосенсорах на основе твердотельных нанопор из нитрида кремния» посвящена изучению транспорта ионов и биологических молекулярных соединений в наноразмерных порах, сформированных в тонких непроницаемых твердотельных мембранах, изучению и разработке методов оптического управления ионной проводимостью нанопор, в том, числе с плазмонными наноантеннами, а также исследованию подходов к контролируемой фиксации белковых соединений в порах с помощью электрического поля. Актуальность выполненной работы определяется широким спектром потенциальных применений твердотельных нанопоровых сенсоров, обеспечивающих возможность детектирования и исследования одиночных молекул. Разработка новых высокоэффективных биосенсоров на основе твердотельных нанопор очень востребована в молекулярной биологии и медицине.

912843

Диссертация изложена на 130 страницах и состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, включающего 106 источников.

Во введении обосновывается актуальность исследования, обозначаются цель работы и задачи, поставленные перед автором, формулируются защищаемые положения, определяются научная новизна и практическая значимость диссертации, выделяется личный вклад автора в достижение представленных результатов.

Первая глава представляет собой литературный обзор, содержащий краткую историю детектирования одиночных молекул в нанопоровых системах, основы теории ионного транспорта в твердотельных нанопорах, описание принципа детектирования молекул по изменениям ионного тока при прохождении поры биологической молекулой, а также описание наиболее популярных материалов для твердотельных мембран, методов синтеза свободных мембран и формирования в них пор с диаметром в единицы нанометров.

Вторая глава посвящена описанию ключевой для диссертации методики изготовления мембран из нитрида кремния и результатов ее применения. Представлены изображения образцов, полученные методами оптической и электронной микроскопии, приводится распределение по размерам нанопор одной серии. Описана авторская конструкция и технология изготовления ячеек для проведения экспериментов по ионному транспорту в нанопорах. Также обстоятельно описана методика подготовки образцов и проведения экспериментов по детектированию одиночных биологических молекул и их фиксации в нанопоровых системах.

В третьей главе представлены результаты проведенных экспериментальных исследований по ионному транспорту в нанопорах, его стимуляции оптическим излучением в двух вариантах – сфокусированным квазимонохроматическим светом лазера с длиной волны 632 нм с высокой величиной плотности мощности в 10 кВт/см^2 и широкополосным нефокусированным излучением галогеновой лампы с на порядки меньшей плотностью мощности 35 мВт/см^2. Приводятся результаты как на сформированных в SiN_x мембранах одиночных порах, так и на порах, фунционализированных золотыми наноантеннами, служащими для концентрации оптического излучения в области нанопоры за счет плазмонных резонансов. Эксперименты выполнены как на буферном растворе хлорида калия как таковом, так и на содержащем биологические молекулы.

На наш взгляд, основные научные результаты, полученные в рамках проведенного исследования, следующие:

1. Разработан и оптимизирован комплекс технологических процессов изготовления аморфных SiN_x мембран толщиной от 25 нм и формирования в них одиночных наноразмерных пор с контролируемыми геометрическими параметрами. Кроме того, отработана методика формирования на поверхности SiN_x мембран плазмонных наноантенн на основе золота (Au) размерами $\lesssim$ 600 нм, предназначенных для управления транспортными свойствами одиночных нанопор посредством возбуждения поверхностного плазмонного резонанса.
2. Проведено исследование влияния сфокусированного лазерного излучения (длина волны 632 нм, интенсивность 10 кВт/см^2) на ионный транспорт в одиночных нанопорах с диаметром ~ 5 нм. Установлено, что в водных растворах KCl, оптическое облучение приводит к росту проводимости одиночных SiN_x нанопор на 6%, а для нанопор с плазмонными антеннами рост проводимости составляет 10%.
3. Продемонстрирована возможность эффективного управления ионным транспортом в нанопорах с использованием широкополосного оптического излучения галогеновой лампы с интегральной плотностью мощности 35 мВт/см^2. Облучение SiN_x нанопоры с плазмонным концентратором широкополосным излучением приводит к росту ее проводимости на 35%.
4. Разработан и отработан метод иммобилизации белковых молекул на примере 20S протеасом в области одиночных нанопор диаметром 8-10 нм в мембранах из нитрида кремния под воздействием внешнего электрического поля. Предложенный метод формирует основу для исследований функциональной активности белковых комплексов в режиме реального времени.

Результаты, полученные Ваулиным Никитой Васильевичем в диссертационной работе «Исследование ионного и молекулярного транспорта в биосенсорах на основе твердотельных нанопор из нитрида кремния», обладают научной новизной и практической значимостью, базируются на детальном анализе научных исследований в данной области. В работе подробно рассмотрены ключевые характеристики твердотельных нанопор, ионного и молекулярного нанопорового транспорта, детально описаны методики создания нанопоровых образцов и электрохимических измерительных ячеек, а также специфика проведения экспериментальных исследований.

К диссертации, однако, имеются некоторые вопросы и замечания:

1. Насколько правомерным, по мнению автора, является применение такой макроскопической характеристики, как «удельная проводимость», к порам диаметром в единицы нанометров с очевидно неоднородными свойствами по сечению поры?
2. В главе 1 диссертации (литературном обзоре), на наш взгляд, не хватает описания энергетической структуры тонких пленок SiN_x, в частности, ширины запрещенной зоны. Вопрос связан с эффективностью поглощения материалом мембраны света, стимулирующего ионный транспорт, с задействованными длинами волн.
3. Из текста диссертации неясно, проводят ли электрический ток сплошные, номинально свободные от пор, мембраны, и каковы величины этих «токов утечки» по сравнению с характерными для проводимых экспериментов токами в 1 нА.
4. На стр. 83 и 94 приводятся значения параметров k и d модели, описывающей зависимость проводимости поры от концентрации буферного раствора KCl, но не приводятся погрешности определения этих величин.
5. Несколько удивительно, что автор ограничивает спектр излучения галогеновой лампы диапазоном 400 – 1000 нм, в то время как известно, что основная часть спектра тепловых источников излучения приходится на инфракрасную область.
6. В защищаемом положении 1 почему-то не упоминается плазмонный резонанс золотой антенны-бабочки на длине волны – 1430 нм, хотя упоминается в тексте на стр. 89 и является наиболее сильным на рис. 29(а).
7. В обзоре (стр. 27), на наш взгляд, используется неудачный перевод с английского «ion current rectification» как «ионное выпрямление тока», в то время как корректным будет «выпрямление ионного тока».

Указанные замечания, в то же время, не снижают общей ценности работы и не влияют на ее общую положительную оценку. Диссертационная работа Ваулина Н.В. представляет собой завершенное исследование, обладающее значительной научной ценностью. Достоверность полученных результатов подтверждается их экспериментальной воспроизводимостью и хорошей корреляцией с результатами численного моделирования. Положения, выносимые на защиту, являются в достаточной степени обоснованными.

Результаты, представленные в работе, могут быть использованы научными коллективами, работающими в областях биологических и твердотельных нанопор, исследованиях ионного и молекулярного транспорта в наноразмерных системах, а также анализа биологических молекул. Кроме того, результаты могут быть востребованы в научно-образовательных центрах и предприятиях, занимающихся полупроводниковыми и биомедицинскими технологиями, в том числе в Институте аналитического приборостроения РАН (Санкт-Петербург), Научно-исследовательском институте биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича (Москва), Институте биоорганической химии им. Академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН (Москва), Научно-производственной компании СИНТОЛ (Москва), ООО «Нанопорус» (Серпухов), АО «Светлана-Электронприбор (Санкт-Петербург), ООО «Троицкий инженерный центр» (Москва, Троицк).

Основные полученные результаты диссертационной работы опубликованы в 11 печатных трудах, из которых 5 входят в перечень журналов ВАК, а 6 публикаций входят в международные реферативные базы данных. Также результаты работы были представлены на многочисленных конференциях международного и всероссийского уровня.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики (пункты 1, 6 «Изучение физических явлений и процессов, которые могут быть использованы для создания принципиально новых приборов и методов экспериментальной физики», «Разработка и создание экспериментальных установок для проведения экспериментальных исследований в различных областях физики»). Автореферат полностью и точно отражает содержание диссертации. Основные результаты диссертационной работы являются новыми и получены автором впервые. Диссертация соответствует критериям, установленным в Постановлении Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с учетом изменений и дополнений «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Ваулин Никита Васильевич заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики.

Доклад по диссертационной работе Ваулина Н.В. заслушан и обсужден на совместном научном семинаре кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии, кафедры оптики и нанофотоники, кафедры медицинской физики и научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Альтшулера Института

физики Казанского федерального университета (протокол №2 от 18.09.2025 года).

Отзыв составили:

Заведующий кафедрой квантовой электроники и радиоспектроскопии
Института физики Федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего
образования "Казанский (Приволжский) федеральный
университет",
тел. +7 (917) 394-21-92,
адрес: 420008 Казань, ул. Кремлевская 18
e-mail: Roman.Yusupov@kpfu.ru
кандидат физ.-мат. наук, доцент

Юсупов Роман Валерьевич

Заведующий кафедрой оптики и нанофотоники
Института физики Федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего
образования "Казанский (Приволжский) федеральный
университет",
тел. +7 (917) 269-56-85,
адрес: 420008 Казань, ул. Кремлевская 18
e-mail: skharint@gmail.com
доктор физ.-мат. наук, профессор

Харинцев Сергей Сергеевич

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, РТ, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18
Телефон: +7 (843) 233-71-09
E-mail: public.mail@kpfu.ru