

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу

Костецького Антона Олеговича

“Фотоелектронні властивості нанокластерного біополімеру меланіну та композитів на його основі”

подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 – Природничі науки
за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія

1. Актуальність теми дослідження

Природні і штучні полімери і композити на їх основі широко досліджуються через перспективність застосувань як активних середовищ приладів молекулярної електроніки.

Особливості будови і взаємодії молекулярних комплексів, з яких складаються полімери біологічного походження, зокрема, меланіни, зумовлюють існування мішаної протонно-електронної провідності і оригінальних фотоелектронних властивостей, що є предметом фундаментальних і прикладних досліджень.

Природні і синтетичні меланіни є перспективними для застосувань не тільки в медицині і біоелектроніці, але і в сенсорах широкого призначення, зокрема в фотолюмінесцентних сенсорах.

Дисертаційна робота А. О. Костецького спрямована на вивчення фотоелектронних властивостей нанокластерного біополімера меланіну природного і синтетичного походження та композитів на їх основі з використанням методів оптичної спектроскопії при збудженні квантами світла видимого та ультрафіолетового діапазонів.

Результати досліджень, виконаних за темою дисертації, можуть бути використані в молекулярній електроніці, зокрема для оптимізації параметрів фотолюмінісцентних сенсорів.

Т. ч., тема дослідження є актуальною як з наукової так і з практичної точки зору.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконувалась у відділі молекулярної фотоелектроніки Інституту фізики Національної академії наук України в рамках наукової теми: 1.4. В/186 «Розробка та дослідження нових багатофункціональних матеріалів на основі низьковимірних молекулярних кристалів» (2017-2021), номер державної реєстрації 0117U002610.

Тематика дисертаційної роботи на період до 2020 року знаходиться у відповідності до пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки (Закон України Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки 11 липня 2001 року №2623-III, Редакція від 16.01.2016) та до переліку пріоритетних тематичних напрямів наукових досліджень і науково-технічних розробок (Постанова Кабінету Міністрів України від 23 серпня 2016 року №556).

3. Ступінь достовірності отриманих результатів і обґрунтованості основних наукових положень і висновків.

Достовірність результатів, представлених в дисертаційній роботі, визначається застосуванням сучасних експериментальних методів, ефективним використанням залучених виробів сучасного наукового приладобудування, узгодженістю із даними незалежних досліджень, інтерпретацією на основі загальновизнаних теоретичних результатів для аналізу експериментальних даних.

Основні наукові положення і узагальнюючі висновки, що зроблені на основі коректних співставлень і у відповідності до висновків, зроблених до розділів дисертації, є в цілому обґрунтованими.

4. Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертації А. О. Костецького **вперше** одержані наступні **нові наукові результати**:

1. **Встановлено** багатоаспектну подібність спектрів і динаміки загасання фотолюмінесценції синтетичних та природних меланінів при кімнатній температурі.
2. На основі аналізу отриманих експериментальних даних щодо спектрів поглинання, розділеної в часі фотолюмінесценції, кінетики її загасання і часів її життя в розчинах меланіну при температурах 296 К та 4.2 К **запропоновано** модель енергетичної структури основного та збудженого станів, відповідальних за оптичні властивості меланіну, досліджено природу оптичних переходів, пов'язаних із ними.
3. За результатами досліджень стаціонарних та розділених в часі спектрів фотолюмінесценції природного і синтетичного меланіну, а також композитів меланіну з органічними молекулами аніонного, катіонного і акцепторного типу **встановлено** природу випромінювання утворених комплексів і **виявлено** ознаки утворення міжмолекулярних комплексів перенесення електричного заряду.
4. **Одержано** експериментальне підтвердження того, що для наноструктурованого біополімера меланіну характерна нанокластерна модель, в якій реалізується колективний механізм збудження через екситони Френкеля та екситони із перенесенням заряду, що корелює з попередніми дослідженнями. З огляду на утворення екситонів із перенесенням заряду в нанокластерах меланіну **зроблено висновок** про належність біополімера меланіну до класу кристалів із перенесенням заряду.

5. Наукове та практичне значення результатів дисертації

Результати досліджень, відображені в дисертації А. О. Костецького, є **вагомим внеском до наукового базису** екситоніки низькорозмірних систем, що збагачує спектр наявних знань про зв'язок особливостей молекулярного впорядкування і фотолюмінесцентних властивостей наноструктурованого біополімера меланіну і композитів на його основі.

Це дозволяє надати **науково обґрунтовані рекомендації** щодо покращення робочих характеристик фотолюмінесцентних органічних

матеріалів як штучного, так і природного походження, **використовуваних** в молекулярній фотоелектроніці.

6. Використання результатів роботи

Отримані в роботі **результати можуть бути використані** як для подальших експериментальних досліджень властивостей меланінів і споріднених матеріалів молекулярної фотоелектроніки із прогнозованими фотолюмінесцентними властивостями, так і для оптимізації параметрів фотолюмінісцентних перетворювачів на основі штучних і природних органічних матеріалів, перспективних для застосування в екситоніці. Зокрема, виявлені фотолюмінесцентні властивості меланіну **можуть бути використані** при розробці сенсорних матеріалів для робочих середовищ різних цільових аналізаторів.

7. Особиста участь автора в одержанні наукових та практичних результатів, що викладені в дисертаційній роботі.

Дисертаційна робота виконана у відділі молекулярної фотоелектроніки Інституту фізики Національної академії наук України, науковий керівник к.ф.-м.н., п.н.с., Вербицький А. Б.

Розглянувши результати перевірки на плагіат, рецензент дійшов висновку, що дисертаційна робота Костецького А. О. є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають посилання на відповідні джерела.

Дисертація характеризується єдністю змісту та відповідає вимогам щодо її оформлення.

Особистий внесок автора дисертації в результати, що опубліковані за матеріалами дисертаційного дослідження, включає:

- підготовку експериментальних зразків, проведення експериментальних досліджень спектрів поглинання, стаціонарної та розділеної в часі фотолюмінесценції при кімнатній та низьких температурах, кінетики загасання окремих смуг PL та встановленні часів життя відповідних рекомбінаційних процесів.
- **активну участь** в постановці задачі, виборі об'єктів та методів дослідження, обговоренні (аналізі та інтерпретації) результатів, формулюванні висновків, що були проведені спільно із співавторами і науковим керівником.
- **безпосередню участь** у підготовці матеріалів для публікації результатів досліджень у вигляді наукових статей і доповідей на міжнародних наукових конференціях.

8. Повнота викладу основних наукових положень в опублікованих працях із зазначенням особистого внеску здобувача

За результатами досліджень опубліковано **8** наукових праць, з яких: **3** статті - у міжнародному періодичному виданні, що входить до міжнародної наукової бази Web of Science або Scopus, і **1** у виданні України, що входить до міжнародної наукової Scopus, а також **4** тези доповідей в збірниках матеріалів наукових конференцій.

В цих наукових працях, виконаних за темою дисертації, матеріали дисертації і **основні наукові положення викладені достатньо повним чином.**

Особисто здобувачем зроблено опис об'єктів дослідження, процедури приготування зразків, методики і результатів експериментальних досліджень, написано початковий текст статей і тез, зроблено доповіді.

9. Оцінка основного змісту, структури і оформлення дисертації

Дисертаційна робота А. О. Костецького складається із вступу, якому передуює анотація, шістьох розділів, кожний з яких закінчується висновками, кінцевих висновків та списку використаних джерел із 261 найменувань. Дисертація має об'єм 178 сторінок друкованого тексту, в її складі є 66 рисунків і 11 таблиць.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, наведено мету дослідження і завдання для її досягнення, об'єкт, предмет і методи дослідження, відзначено наукову новизну та практичне значення результатів проведених досліджень, особистий внесок здобувача, наведено список публікацій за темою дисертації.

В першому розділі подано огляд літератури щодо стану сучасного рівня фундаментальних досліджень меланінів різного типу та походження. Зокрема, наведено дані про мономерний склад, особливості меланогенезу і синтезу, макромолекулярну структуру і надмолекулярну побудову. Також розглянуто особливості фізико-хімічних, оптичних і електрофізичних властивостей меланіну. Здобутки останніх років в застосуванні меланіну в біомедицині і біоелектроніці підсумовані в окремому підпункті 1-го розділу.

В другому розділі описано характеристики об'єктів дослідження – водних розчинів меланіну природного і штучного походження і їх композитів із аніонними і катіонними органічними молекулами. Також розглянуто методики експериментальних досліджень спектрів поглинання, спектрів стаціонарної і розділеної в часі фотолюмінесценції, кінетики загасання і часів життя окремих смуг спектру фотолюмінесценції, що використовувались в роботі.

В третьому розділі для водорозчинних природних і синтетичних меланінів та композитів меланіну з різними органічними молекулами представлено результати наступних експериментальних досліджень:

- спектрів поглинання, стаціонарної та із розділенням в часі фотолюмінесценції водорозчинних природного та синтетичного меланінів;

- кінетики загасання фотолюмінесценції та часів життя водорозчинного синтетичного меланіну;

- особливостей спектрів фотолюмінесценції із розділенням у часі та кінетики загасання меланіну при низькій (4,2 К) температурі;

- спектрів стаціонарної фотолюмінесценції та кінетики загасання композитів меланіну із додецилбензолсульфонатом натрію - поверхнево активною речовиною;

- спектрів стаціонарної та із розділенням в часі фотолюмінесценції та кінетики загасання композитів меланіну із астрафлосином.

Побудовано 3D карти збудження-випромінювання фотолюмінесценції і 3D карти розділеної в часі фотолюмінесценції.

В четвертому розділі проведено розгляд особливостей макроскопічної структури і природи оптичних властивостей наноструктурованого біополімера меланіну різного походження.

Із залученням нанокластерної моделі енергетичної структури основного та збудженого станів, відповідальних за оптичні властивості меланіну, з'ясовано природу енергетичних рівнів і оптичних переходів, пов'язаних з ними.

Досліджено особливості кінетики фотолюмінесценції та розділеної в часі фотолюмінесценції меланіну і композитів на його основі і дано їх пояснення з точки зору утворення міжмолекулярних комплексів, наноагрегатів та формування перехідних зарядових станів.

В п'ятому розділі представлено результати експериментальних досліджень фотолюмінесценції водорозчинного меланіну та його композитів із акцептором електронів 2,4,7-тринітрофлуоренолом. Показано утворення стійких міжмолекулярних комплексів з перенесенням заряду внаслідок зміни конфігурації розподілу електронної густини між двома сусідніми π -орбіталями.

В шостому розділі представлено результати експериментальних досліджень спектрів фотолюмінесценції композиту меланіну з акцептором електронів феніл-С 61-метилбутаноатом – похідним від фулерену C 60. Показано можливість керування параметрами фотолюмінесценції цього ефіру внаслідок утворенням комплексів із перенесенням енергії і заряду між молекулами меланіну та ефіру через абсорбцію його молекул на поверхні нанокластерів меланіну.

Дисертація є завершеною науковою працею, її оформлення цілком задовільне.

До роботи є наступні **зауваження і питання**, як щодо вжитої наукової термінології, так і наукового характеру.

1. Замість «затухання» (сс. 2, 3 і далі до с. 144), що походить від «тухнути», краще було б «загасання» - від «гасити».
2. На с. 15 (Вступ) написано «схожий до SM». Тут скорочення SM (Synthetic Melanin) ужите лише один раз і його нема в списку. Тому варто було б написати «подібний до синтетичного меланіну».
3. Замість «стек» і його похідних «стекової» і т.п. (сс. 2, 32 і далі до с. 144) тут краще було б «стос», «стосової» і т. п., позаяк «стек» від англ. «stack» є терміном, що використовується в інформатиці та програмуванні для позначення штабелеподібної структури даних.
4. На сс. 17 і 21 (Вступ) йдеться про «вивчення температурної залежності PL спектроскопії». Спектроскопія, в т. ч. і фотолюмінесцентна (PL), є не предметом дослідження, а розділом фізики, і отже, не може бути залежною від температури.
5. На с. 4 (Анотація), с. 18 (Вступ, Новизна, п. 4) і с. 109 (п. 1 Висн. до Розд 4) йдеться про належність **біополімера** меланіну до класу органічних **кристалів** із перенесенням заряду. Зважаючи на наноструктуровану невпорядковану макромолекулярну структуру біополімера меланіну, більш коректним було б віднести меланін не до

- класу органічних кристалів, а до класу органічних систем із перенесенням заряду.
6. До с. 58, (п. 2.1. Характеристика об'єктів дослідження).
Стосовно синтетичного меланіну, якщо співвідношення мономерів (5,6-дигідроксиіндолу (DHI) і 5,6-дигідроксиіндол-2-карбонової кислоти (DHICA)) було задане постачальником (Sigma-Aldrich), то якого саме мономерного складу і з якою молекулярною структурою олігомерів могли бути досліджувані зразки ?
 7. Чому на Рис. 2.3 в феніл-С 61-метилбутаноаті (PCBM), що є ефіром, метиловий радикал CH_3 заміщений на метал (Me) ?
 8. На сс. 80 і 83 (п. 3.5) та 111 (п. 5.1) замість використаного «часороздільних», «часороздільну», «часороздільні» (калька з англ. “time-resolved”) краще було б «розділених в часі», «розділену в часі», «розділені в часі», або як у заголовку до п. 3.5 «...із розділенням у часі...».
 9. На сс. 4, 5, 83 і 98 йдеться про дослідження і вивчення температурної залежності фотолюмінесценції, на сс. 108 і 110 (п. 1 Висн. до Розд. 4) йдеться про істотну температурну залежність фотолюмінесценції. Чому ж власне температурну залежність фотолюмінесценції не наведено ?
 10. На с. 119, 2-абзац (Розд. 5) замість «двомірні» краще «двовимірні», бо йдеться не про міру, а про вимір плоских нанокластерів.
 11. На сс. 3, 83, 96 і 144 (п. 3 Висновків) йдеться про **ексимерне (ексиплексне)** випромінювання. Чи можна ставити рівність ексимерне = ексиплексне з огляду на природу цього випромінювання у випадку меланіну і його композитів ? Іншими словами, чи однаковим молекулярним утворенням з точки зору їх складу, гідрогенних і міжмолекулярних зв'язків та донорно-акцепторних властивостей відповідають ці два типи випромінювання ?
 12. Про що свідчить характерний для Н-агрегатів «блакитний» зсув максимуму фотолюмінесценції (Рис. 4.2 (a,b)) при зниженні температури ?
 13. Про що свідчить «червоний» зсув максимумів фотолюмінесценції (Рис. 5.2) при додаванні 2,4,7-тринітрофлуоренолу (TNF) ?
 14. Де саме в околі молекул DHI (DHICA) всередині олігомерів меланіну можуть бути розташовані міжмолекулярні комплекси перенесення заряду, де локалізуються екситони з перенесенням заряду ?

Зроблені зауваження жодним чином не знижують високу наукову якість і достовірність основних результатів роботи та їх практичну цінність.

Враховуючи актуальність, наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, вважаю, що дисертаційна робота А. О. Костецького “Фотоелектронні властивості нанокластерного біополімеру меланіну та композитів на його основі”, подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії, **відповідає вимогам** наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» та постанові КМ від

12.01.2022 р. № 44 «Про затвердження порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціальної вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», з останніми змінами, внесеними постановою КМ № 341 від 21.03.2022 р. а її автор Костецький Антон Олегович **заслуговує** на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія.

Рецензент:

Д. ф.-м. н., пров. н. с.
Лаб. прикладної сегнетоелектрики
Інституту фізики НАН України



М. В. Морозовський



ВІРНО
ВЧЕНИЙ
ІФ НАН
СЕКРЕТАР
УКРАЇНИ
В. С. МАНЖАР

