

РІШЕННЯ РАЗОВОЇ СПЕЦІАЛІЗОВАНОЇ ВЧЕНОЇ РАДИ ПРО ПРИСУДЖЕННЯ СТУПЕНЯ ДОКТОРА ФІЛОСОФІЇ

Разова спеціалізована вчена рада Інституту фізики НАН України прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 - Природничі науки Костецькому Антону Олеговичу на підставі прилюдного захисту дисертації «Фотоелектронні властивості нанокластерного біополімеру меланіну та композитів на його основі» у вигляді рукопису, за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, 7 листопада 2022 року, протокол № 1

Костецький Антон Олегович, 1993 року народження, громадянин України, освіта вища: у 2017 році закінчив Київський національний університет імені Тараса Шевченка і отримав повну вищу освіту за спеціальністю «Фізика конденсованого стану» та здобув кваліфікацію молодший науковий співробітник (фізика).

З 2017 року аспірант з відривом від виробництва Інституту фізики НАН України за спеціальністю 104 Фізика та астрономія.

Працює молодшим науковим співробітником відділу молекулярної фотоелектроніки Інституту фізики НАН України, м. Київ, з листопада 2021 року до цього часу.

Дисертація виконана у відділі молекулярної фотоелектроніки Інституту фізики НАН України, м. Київ.

Науковий керівник:

- **Вербицький Анатолій Борисович**, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу молекулярної фотоелектроніки Інституту фізики НАН України.

Здобувач має 8 наукових публікацій за темою дисертації, з них 3 статті у наукових виданнях іншої держави віднесеному до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports, 1 стаття опублікована у наукових фахових виданнях України категорії А та 4 - тези доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях, у тому числі:

- Kostetskyi, A. O., Piryatinski, Y. P., Verbitsky, A. B., Lutsyk, P. M., Rozhin, A. G. Effect of the Charge State on the Photoluminescence Spectra of Melanin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2018**, 671 (1), 41–54.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542084>.

- Kostetskyi A. O., Piryatinski Y. P., Verbitsky A. B., Lutsyk P. M., Rozhin A. G. Time-Resolved Photoluminescence Study of Excited States in Nanostructured Melanin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2020**, 697 (1), 31–48. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1731076>.

- Kostetskyi A. O., Piryatinski Y. P., Verbitsky A. B., Lutsyk P. M., Rozhin A. G. Dynamics of Electron Transfer in Melanin-Trinitrofluorenone System. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2021**, 718 (1), 50–61. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1861522>.

Офіційні опоненти:

Ящук Валерій Миколайович, доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри експериментальної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка, МОН України, дав позитивний відгук із зауваженнями: «Відзначивши позитивні характеристики роботи, вкажемо також на помічені недоліки:

1. Не сформульовано докази існування екситонів Френкеля в меланінових структурах. Варто було б провести поляризаційні вимірювання.
2. Не пояснено, чому флюоресценція, що виникає при збудженні на певних довжинах хвиль не гаситься іншими оптичними центрами, що проявляються в довгохвильовому хвості - спектру поглинання меланіну.
3. Не проведено досліджень триплетних станів меланіну, які є надзвичайно важливими для протікання фотохімічних реакцій.
4. Не проаналізовано прикладні аспекти застосування меланіну в медицині.

Однак перелічені зауваження та дискусійні питання не знижують загальної позитивної оцінки дисертації. Відзначені недоліки не стосуються актуальності роботи, наукової новизни, достовірності та практичної цінності отриманих результатів».

Джаган Володимир Миколайович, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, дав позитивний відгук із зауваженнями: «Відзначивши позитивні характеристики роботи, вкажемо також на помічені недоліки:

1. В тексті дисертації трапляються деякі лексичні і стилістичні помилки та недоліки. Зокрема, введена в роботу англomовна аббревіатура EF для позначення екситона Френкеля не зовсім вдала, оскільки відповідно до відповідного англomовного терміну, «Frenkel exciton», правильніше прийняти «FE».

Переліком умовних позначень було б зручніше користуватися якби терміни були наведені в алфавітному порядку. Скорочення «SM», , відсутній у переліку позначень і не вводиться у тексті, принаймні до першого його трапляння, на стор. 15. Термін «PLE – збудження фотолюмінесценції» напевно коректніше назвати «спектр збудження фотолюмінесценції», це також допоможе відрізнити його від терміну «довжина хвилі збудження PL» (λ_{ex}). Скорочення «TRES - розділений в часі спектр фотолюмінесценції» можливо потребує розшифровки і англійською мовою, оскільки відповідність літер до українського терміну може бути неоднозначною.

Зустрічається чимало невдалих чи некоректних виразів, як от наприклад: «Стаціонарна і розділена в часі PL такої взаємодії» на стор.16 (напевно ФЛ не взаємодії а матеріалу/сполуки/молекули і т.п.), «температурної еволюції спектрів стаціонарної PL, TRES, кінетики затухання і часів життя розчинів меланіну» на стор.17 (напевно мова про часи життя не розчинів а ФЛ), «Як правило, мономерне свічення має більш швидкі часи життя...» на стор 83 (часи життя напевно не швидкі, а короткі. Більш швидким може бути затухання).

2. Спектр оптичного поглинання еумеланіну є абсолютно безструктурною кривою, що монотонно спадає від УФ до ІЧ ділянки спектра, що пояснюється, відповідно до наведених автором літературних тверджень, різними видами розупорядкування в структурі молекул. А точніше наявністю різноманітних комбінацій мономерів у структури вищого порядку. В той же час, його спектр ФЛ, хоч і проявляє деяку залежність (зсув) від довжини хвилі збудження, однак є спектрально відносно вузьким. Автор зазначає на сторінці 44, що «Цей контраст між поглинанням і випромінюванням є очевидним порушення правила дзеркального відображення в органічній спектроскопії. Однак поведінка спектрів ФЛ дозволяє припустити, що в складі меланіну присутні різні індивідуальні хромофори випромінювання, що підтверджує ідею їх колективного поглинання, зображених в результуючому спектрі поглинання на рисунку 1.9 (i) [17].» Варто було б більш розгорнуто дати це пояснення відмінності формування спектрів поглинання та ФЛ, оскільки це є один з ключових моментів для розуміння оригінальних результатів роботи, викладених нижче.
3. В роботі використовуються терміни «динаміка затухання PL» та «розділений в часі спектр фотолюмінесценції, TRES», які є близькими за суттю, тож варто зазначити відмінності закладенні в них авторами, або ж можливо особливості вживання у відповідному вузькому науковому напрямку. Крім того, в тексті зустрічається ще один близький термін – «динамічної флуоресценції» (с.45).

4. При аналізі (на стор. 81) 3D-карти TRES та кінетики затухання для розчину синтетичного меланіну в ацетонітрилі при $T = 4,2 \text{ K}$, показаної на рисунку 3.8, зазначено наступне: «Як видно з низькотемпературних карт, випромінювання PL сильно зміщене в короткохвильову область. Найбільш інтенсивна PL спостерігається в спектральному діапазоні 420–470 нм. Тому при зниженні температури з 296 до 4,2 K інтенсивність смуги PL при 600 нм істотно зменшується.» Виникає відразу кілька питань: 1) сильно зміщене відносно чого ? відносно спектрів при кімнатній температурі ? 2) Не зрозуміло наслідком чого власне є зменшення інтенсивності смуги на 600 нм. 3) На самому ж рисунку не вказана температура, а у підписі до (б) зазначено дві температури « $T = 4,2 \text{ K}$, $T = 296 \text{ K}$ ».
5. Стор. 108. «У разі, коли відбувається безбар'єрна автолокалізація екситонів, PL слабо залежить від температури. В іншому випадку, коли з'являється бар'єр для локалізації екситонів, буде спостерігатися PL вільних та автолокалізованих екситонів та істотна температурна залежність PL.». Тут мова про залежність чи незалежність якого саме параметра ФЛ від температури ? Кінетики ? Добре було б посилання на відповідний рисунок, якщо цей висновок зроблено на основі описаних у розділі експериментальних даних.
6. В розділах 5 та 6 досліджено композити меланіну з двома акцепторами електронів, TNF та PCBM, відповідно. Чи можливо прослідкувати якісь загальні закономірності зміни параметрів ФЛ меланіну для цих двох випадків, чи є кардинальні відмінності які можна пояснити відмінностями в електронній структурі та інших властивостях цих двох акцепторів?

Однак, слід зазначити, що вказані недоліки не стосуються основних результатів роботи».

Рецензенти:

Остапенко Ніна Іванівна, доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник відділу фотоактивності Інституту фізики НАН України, дала позитивну рецензію із зауваженнями:

«1. В огляді приведені різні можливі структури меланіну. Виникає питання чи не пов'язані зміни в спектрах ФЛ - чистого меланіну, які приведені в різних частинах роботи, з наявністю різних структур меланіну або використанням автором різного обладнання, чи вони проявляються в результаті процесів фотостабільності, роль якої в одержаних результатах не аналізується.

2. Більша частина результатів в роботі пов'язана з дослідженням СТ-комплексів. Разом з тим відомо, що утворення цих комплексів можливе при певних значеннях потенціалу іонізації та електронної спорідненості. Чому не оцінені ці величини для більш чіткої інтерпретації цих результатів?

3. В 6 розділі смуга при 705 нм віднесена до СТ-комплексів між молекулами меланіну і РСВМ, а смуга при 400-430 нм до СТ-комплексів між мономерними складовими олігомеру меланіну і РСВМ. Як розуміти ці дані, при фактичній відсутності окремих молекул меланіну?

4. Чому збільшення часу життя агрегатів астрафлосину при введенні в меланін автор зв'язує з локалізацію домішок саме на поверхні агрегатів меланіну, а не поруч з ними, а наявність же короткої компоненти вказує на утворення його J-агрегатів на поверхні? Чому при цьому не змінюються смуги саме матриці і домішки?

5. В розділі 3 приведені експериментальні результати, а їх аналіз приведено тільки в розділі 4, що незручно для розуміння. Причому велика кількість таблиць (3.1 - 3.7) практично не аналізуються, не розглядається роль величини X^2 , яка приведена в таблицях.

6. Є не чіткі і незрозумілі фрази і без доказу (розділ 3): при високій концентрації меланіну в розчинах переважають Н- і J- наноагрегати, а при низьких концентраціях –“базові наноагрегати”, хоча в розділі 4, де приведені ці дані, доказів відносно цього немає. Або: смуга ФЛ 600 нм при низьких температурах поводить як ексимерна, оскільки смуги мають дуже короткий час життя; в 3 розділі автор відносить смуги ФЛ водного розчину меланіну при 600 і 680 нм до ексимерів, а в висновках до розділу 4 відносить ці смуги до СТ-екситонів.

7. В огляді автор вживає різні слова, які по суті визначають одне поняття, що ускладнює читання і розуміння (нанокластери, наночастинки, наноагрегати), Крім того, є слова і фрази, які не пояснюються: кополімери, поверхневі екситони (4 розділ), велика постійна електрон-фонноного зв'язку, сильна вібронна взаємодія (5 розділ); пори, що виникають в полістирольних плівках при їх висиханні і в які можуть потрапляти молекули РСВМ (6 розділ).

Зроблені зауваження не зменшують цінності роботи, яка в цілому справляє позитивне враження”.

Морозовський Микола Володимирович, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник лабораторії прикладної сегнетоелектрики відділу фізики магнітних явищ Інституту фізики НАН України, надав позитивну рецензію із зауваженнями:

«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 неупорядковану 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».

У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради та присутні на захисті фахівці:

Бондар М.В., доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, виконуючий обов'язки зав. відділу нелінійної оптики Інституту фізики НАН України, оцінка позитивна, без зауважень.

Ящук В.М., доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри експериментальної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка, МОН України, оцінка позитивна, зауважень які б знижували оцінку науково-практичної цінності роботи немає.

Джаган В.М., доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, оцінка позитивна, зауважень які б знижували оцінку науково-практичної цінності роботи немає.

Остапенко Н.І., доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник відділу фотоактивності Інституту фізики НАН України, оцінка позитивна, зауважень які б знижували оцінку науково-практичної цінності роботи немає.

Морозовський М.В., доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник лабораторії прикладної сегнетоелектрики відділу фізики магнітних явищ Інституту фізики НАН України, оцінка позитивна, зауважень які б знижували оцінку науково-практичної цінності роботи немає.

Загальна оцінка роботи і висновок. Дисертація А.О. Костецького є актуальним завершеним науковим дослідженням, яке присвячене вирішенню важливого наукового та практичного завдання дослідження фотоелектронних властивостей біополімеру меланіну та композитів на його основі, встановлення природи електронних переходів, дослідження кінетичних властивостей фотолюмінесценції та виявлення часів життя збуджених станів, що відкриває можливість використання цього матеріалу в молекулярній електроніці, зокрема для сенсibilізації надчутливих фотолюмінісцентних сенсорів.

Було також знайдено і досліджено компоненти композитів, здатних взаємодіяти з меланінами, зокрема раніше не досліджені композитні матеріали, вивчення яких має велике значення для кращого розуміння електронних властивостей різних типів меланінів, а також може посилити потенціал для їх практичного застосування та сприяти розвитку нового напрямку досліджень в майбутньому.

Результати досліджень, що наведені у дисертаційній роботі та опубліковані у наукових статтях, належить автору і є його науковим доробком. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

За кількістю і рівнем публікацій, та апробацією на наукових конференціях дисертація «Фотоелектронні властивості нанокластерного біополімеру меланіну та композитів на його основі» відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів від 12 січня 2022 р. № 44), а її автор, Костецький Антон Олегович, заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Результати відкритого голосування: «За» 5 членів ради

«Проти» 0 членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування спеціалізована вчена рада Інституту фізики НАН України, м. Київ, присуджує **Костецькому Антону Олеговичу** ступінь доктора філософії з галузі 10 – «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Голова
разової спеціалізованої вченої ради



Бондар М.В.

