

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Інституту фізики НАН України
д-ру фіз.-мат. наук Бондару М.В.

ВІДГУК

офіційного опонента – Ящука Валерія Миколайовича,
доктора фізико-математичних наук, професора, завідувача лабораторії
«Фотоніка органічних середовищ» Київського національного університету
імені Тараса Шевченка
на дисертаційну роботу
Костецького Антона Олеговича
«Фотоелектронні властивості нанокластерного біополімеру меланіну та
композитів на його основі»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії
в галузі знань 10 Природничі науки
зі спеціальністю 104 Фізика та астрономія

Актуальність дисертаційної роботи та її з'язок з науковими напрямками, планами, темами. Дисертаційна робота присвячена дослідженням фотоелектронних властивостей нанокластерного біополімеру меланіну природного і синтетичного походження та композитів на їх основі. На даний момент молекулярні композити широко досліджуються через свою перспективність у розвитку молекулярної електроніки, зокрема актуальним є створення швидкодіючих портативних сенсорів небезпечних речовин. Одним із перспективних класів таких сенсорів є люмінесцентні сенсори. Під дією небезпечної речовини такий сенсор суттєво змінює свої фотоелектронні властивості, що дає можливість фіксувати навіть малі концентрації небезпечних домішок у навколишньому середовищі.

Пошук нових макромолекулярних комплексів для використання у таких пристроях потребує ґрунтовного дослідження електронних властивостей барвників, а також механізмів взаємодії молекул з нанокластерами у

композиті. Перспективним також є можливе застосування меланіну в медицині.

Зміст дисертаційної роботи узгоджений з планом роботи за держбюджетною темою 1.4. В/186 "Розробка та дослідження нових багатофункціональних матеріалів на основі низьковимірних молекулярних кристалів" (2017-2021), номер державної реєстрації 0117U002610.

Ступінь достовірності та обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих у дисертації. Результати дисертаційної роботи та висновки базуються на експериментальних даних на основі оптичної спектроскопії за допомогою таких методів як: спектроскопія поглинання, стаціонарна ФЛ, спектроскопія ФЛ із розділенням в часі, дослідження кінетики затухання окремих смуг PL, часів життя збуджених станів, спектроскопії збудження-випромінювання, дослідження температурної залежності ФЛ.

Повнота викладу результатів дисертації в опублікованих працях, відсутність порушень академічної добродетелі.

Основні наукові результати дисертації висвітлені у 8 наукових публікаціях, серед яких 4 статті у фахових міжнародних наукових журналах, з них 3 статті кватилю Q3 у періодичних фахових виданнях, віднесені до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports, 1 стаття у науковому фаховому виданні України (категорія «А»), проіндексованого у базах WoS та/або Scopus та 4 тези доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях.

Порушень академічної добродетелі в дисертації та наукових публікаціях Костецького А.О. не виявлено. Посилання на дослідження інших авторів є коректними.

Новизна наукових результатів, викладених у дисертаційній роботі, полягає в тому, що в ній вперше було показано, що спектри і динаміка затухання ФЛ досліджуваних синтетичних та природних меланінів при кімнатній температурі подібні в багатьох аспектах, і на основі отриманих

експериментальних даних запропоновано модель енергетичної структури основного та збудженого станів, відповідальних за оптичні властивості меланіну, та досліджено природу оптичних переходів, пов'язаних з ними.

Вперше досліджено відповідні оптичні властивості композитів меланіну з різними органічними молекулами - ПАР SDBS, поліметиновим барвником астрафлоксином та акцепторами електронів TNF та PCBM, та встановлено можливість утворення між ними міжмолекулярних СТ комплексів. Експериментально підтверджено, що для наноструктурованого біополімеру меланіну характерна нанокластерна модель, в якій реалізується колективне збудження через EF та СТЕ, на основі чого зроблено висновок про належність біополімеру меланіну до класу СТ кристалів.

Практичне значення викладених у дисертаційній роботі результатів полягає в двох основних аспектах. По-перше, встановлення природи ФЛ, кінетики затухання окремих смуг ФЛ і часів життя наноструктурованого біополімеру меланіну відкриває можливість використання цього матеріалу в молекулярній електроніці, зокрема для сенсибілізації надчутливих фотолюмінісцентних сенсорів. По-друге, здійснений підбір компонентів, здатні взаємодіяти з меланінами, дозволив дослідити композити, вивчення яких має велике значення для кращого розуміння електронних властивостей різних типів меланінів, а також може посилити потенціал для їх практичного застосування і можливого напрямку досліджень в майбутньому.

Оцінка змісту, стилю дисертаційної роботи та її завершеності

Дисертаційна робота складається із вступу, огляду літератури та п'яти оригінальних розділів, висновків, списку використаних джерел. Зміст роботи викладено на 178 сторінках тексту, у тому числі 146 сторінок основного тексту. Список використаних джерел складається із 261 найменування.

У *вступі* дисертаційної роботи висвітлено проблематику, визначено об'єкт, предмет та напрями дослідження, обґрунтовано актуальність та наукову новизну роботи, сформульовано мету, завдання та шляхи її досягнення, визначено практичне значення отриманих результатів.

У *першому розділі* зроблено огляд літератури та стан сучасного рівня розвитку даного напрямку досліджень; наведені загальні відомості про меланіни різних типів та походження, синтез, їх мономерну будову і еволюцію уявлень про їх макромолекулярну структуру, методики експериментальних досліджень, фундаментальні фізико-хімічні та оптичні властивості. Окремий підпункт розділу присвячений останнім здобуткам в практичному застосуванні меланіну у багатьох напрямках. Зважаючи на результати аналізу літературних джерел, було сформульовано мету дослідження, поставлено завдання та обрано шляхи їх вирішення.

У *другому розділі* описано характеристики об'єктів дослідження та розглянуто методики експериментальних досліджень, що використовувалися в роботі.

У *третьому розділі* дисертації представлено результати експериментальних досліджень спектральних властивостей водорозчинних природних і синтетичних меланінів та композитів меланіну з різними органічними молекулами - ПАР SDBS і поліметиновим барвником астрафлоксином.

Четвертий розділ присвячено поясненню особливостей макроскопічної структури і природи оптичних властивостей наноструктурованого біополімеру меланіну різного походження. Представлено нанокластерну модель і природу енергетичних рівнів меланіну за допомогою моделі енергетичної структури основного та збудженого станів, відповідальних за оптичні властивості меланіну, досліджено природу оптичних переходів, пов'язаних з ними. Також досліджено та пояснено кінетику ФЛ меланіну і композитів на його основі з точки зору міжмолекулярної комплексації, наноагрегації та формування перехідних зарядових станів.

У *п'ятому розділі* дисертації представлено результати експериментальних досліджень ФЛ властивостей водорозчинного меланіну та композитів меланіну з акцептором електронів TNF, утворення на їх основі стійких міжмолекулярних СТ комплексів в основному та збудженному станах,

досліджено фотоелектронні властивості.

У шостому розділі дисертації представлено результати досліджень ФЛ властивостей композиту меланіну з акцептором електронів PCBM. Показано можливість сенсибілізації ФЛ молекул PCBM меланіном за рахунок фізичної та хімічної абсорбції молекул PCBM на їх поверхні з утворенням СТ комплексів між молекулами меланіну та PCBM, донорно-акцепторної взаємодії, встановлено природу цих переходів.

Висновки містять опис одержаних у дисертаційній роботі результатів.

Зauważення та рекомендації

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.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Розглянута дисертаційна робота Костецького Антона Олеговича «Фотоелектронні властивості нанокластерного біополімеру меланіну та композитів на його основі», подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 104 – Фізики та астрономія, повністю відповідає

вимогам наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12 січня 2017р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та постанови Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022р. «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» із змінами, внесеними згідно з постановою Кабінету Міністрів України № 341 від 21 березня 2022р., характеризується єдністю змісту, містить нові науково обґрунтовані теоретичні та експериментальні результати, отримані здобувачем в процесі досліджень, не містить текстових запозичень без посилання на джерело (плагіату), немає порушень академічної добросердісті і, відповідно, здобувач – Костецький Антон Олегович заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія.

Офіційний опонент

Ящук Валерій Миколайович

Професор кафедри експериментальної
фізики фізичного факультету
Київського національного університету імені

Тараса Шевченка,

доктор фізико-математичних наук
професор

Підпис доктора фізико-
математичних наук

Ящука В.М. засвідчує



*Докт. фіз. ф-ту
М.В. Ящук*