

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу

Яремкевича Андрія Дмитровича

“Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну метал-вуглецевими наноструктурами”

подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії

з галузі знань 10 – Природничі науки

за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія

Актуальність обраної теми дисертації. Поверхнево-підсилені коливальні спектроскопічні методи в сучасному дослідженні мають велике значення через їхню здатність надавати унікальну інформацію про молекулярні структури на поверхнях матеріалів. Ці методи дозволяють проводити вивчення з високою роздільною здатністю, розкриваючи деталі взаємодії молекул з поверхнею. Зокрема, вони застосовуються для аналізу реакцій на молекулярному рівні, визначення хімічного складу матеріалів та вивчення структурних особливостей молекул на поверхнях. Це має практичне значення в багатьох галузях, таких як матеріалознавство, каталіз, біотехнології та нанотехнології. Висока чутливість і специфічність цих методів дозволяють дослідникам отримувати докладні дані, які стають основою для розробки нових матеріалів і технологій. У сучасному вимірювальному обладнанні методи SERS та SEIRA стають потужним інструментом для розкриття молекулярних та атомарних особливостей поверхонь матеріалів.

У дисертаційній роботі Яремкевича А.Д. обговорюється явище підсилення Раманівського та інфрачервоного (ІЧ) сигналів від молекул, що перебувають у безпосередній близькості до наночастинок благородних металів або шорстких поверхонь. Серед розглянутих механізмів виділяють електромагнітний та хімічний, при цьому електромагнітний внесок винесено як домінуючий. Використання вуглецевих матеріалів розширює можливості вивчення хімічного підсилення окремо від електромагнітного, оскільки їх плазмон знаходиться в далекому ІЧ діапазоні.

Дисертаційна робота А.Д. Яремкевича спрямована на вивчення коливальних станів молекули тиміну, яка була адсорбована на різноманітних підсилюючих комплексах. Ці комплекси включали благородні метали різних форм та розмірів, вуглецеві матеріали та фотонні структури.

Результати такого комплексного дослідження можуть бути використані в оптичній спектроскопії, зокрема для оптимізації параметрів біологічних сенсорів. Тому тема дисертації є безумовно актуальною і

важливою як з точки зору оптичної спектроскопії, так і з огляду на можливості потенційних практичних застосувань.

Наукова новизна отриманих результатів.

У роботі вивчено вплив різних факторів (форма наночастинок, вид вуглецевого матеріалу, обсяг осажденного матеріалу та тип молекулярних груп) на підсилення ІЧ поглиблення та Раманівського розсіювання молекул тиміну. Підтверджено, що використання різних типів підсилюючих наноструктур у методах SERS та SEIRA з використанням вуглецевих матеріалів суттєво впливає на хімічний механізм підсилення, досягаючи підвищення сигналу від молекулярних груп тиміну від 2 до 10 разів. Експериментально доведено використання періодичних резонансних хвилеводних структур як підсилюючих підкладок для ефекту SERS. Показано значуще підсилення Раманівського сигналу при наближенні енергії випромінювання до енергетичної щілини між Фермі-рівнем графену та LUMO рівнем тестової молекули, свідчаючи про важливий вплив механізму перенесення заряду на хімічний механізм підсилення у SERS.

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

За результатами досліджень опубліковано **4** наукових праці у періодичних фахових виданнях, віднесених до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports, а також **9** тез 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.

Оцінка основного змісту, структури і оформлення дисертації

Дисертаційна робота А.Д.Яремкевича складається із вступу, якому передуює анотація, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел із 321 найменувань. Дисертація має об'єм 213 сторінок друкованого тексту, в її складі є 57 рисунків і 14 таблиць.

Вступ містить повне обґрунтування актуальності теми дисертації, чітке визначення мети та задач досліджень, перелік використаних методів,

формулювання наукової новизни та практичної значущості результатів. Також виділено особистий внесок здобувача в досягнення результатів, представлених в дисертаційній роботі, та надано інформацію про апробацію роботи та публікації автора.

У першому розділі виконано огляд сучасних досліджень у галузі коливальної спектроскопії, де висвітлено загальні принципи та теоретичні аспекти, представлені методи ІЧ та Раманівської спектроскопії, і проведений аналіз впливу різних параметрів підсилюючих елементів. Окремий підрозділ присвячено оцінці використання вуглецевих матеріалів і їх композитів у ролі підсилюючих компонентів у методах SERS та SEIRA.

В другому розділі розглянуті експериментальні методики, що застосовуються в роботі як для характеристики підсилюючих елементів, так і для спектрального дослідження ефекту підсилення, спричиненого цими елементами та їх комбінаціями. Окремо розглянуті методи синтезу вуглецевих матеріалів, а також їх переваги та недоліки.

Третій розділ вводить читача в основні аспекти вивчення підсилення взаємодії між наночастинками із золота та графеновими матеріалами, розкриваючи важливість розмірів і форми нанозірок у контексті електромагнітного підсилення. Попередній огляд розкриває сутність хімічних аспектів підсилення, викликаного графеновими флейками. Експериментальні дані про золоті наночастинки і нанокompозити подаються з використанням методів СЕМ та UV-vis спектроскопії. Докладний аналіз ІЧ поглинання молекул тиміну, які взаємодіють з цими матеріалами, дозволяє виявити ключові властивості підсилення. Подальший розгляд включає вивчення впливу розташування аналіту на поверхні графену та його орієнтації на ефективність підсилення.

В четвертому розділі підсилюючі властивості Ag/rGO були досліджені з використанням поверхнево-підсилених методів SERS та SEIRA спектроскопії. Максимальні коефіцієнти підсилення та межа детектування для тестових молекул були визначені. Порівняльний аналіз механізмів підсилення тиміну та аденіну дозволяє обговорити вплив механізму перенесення заряду на загальне підсилення в цих комплексах. Загалом цей розділ пропонує висвітлення ключових аспектів експериментів, спрямованих на вивчення властивостей комплексу Ag/rGO, що є потенційно важливим у контексті поверхнево-підсилених спектроскопій та окремо оцінює вплив хімічного механізму підсилення.

П'ятий розділ спрямований на розкриття можливостей та особливостей використання РХС та графенових флейків у контексті підсиленних методів Раман спектроскопії. У розділі представлено дослідження підсилювального ефекту графенових флейків та фотонних структур у Раман спектроскопії, з використанням резонансних хвилеводних структур (РХС) як фотонної підкладки. Застосування РХС з довжиною хвилі, що співпадає зі збуджуючим випромінюванням, та додавання графенових флейків дозволило ефективно вивчити електромагнітний та хімічний механізми підсилення. Отримані результати підтвердили нелінійну залежність коефіцієнта підсилення від концентрації аналізованого розчину тиміну.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації. Детальний аналіз дисертації викликає також і певні питання та зауваження.

1. У дисертації використовується як українські так і англійські означення методів та ефектів. Рекомендується утримуватися від використання різних термінів для позначення одного й того ж поняття та вживати єдиний термін в усьому тексті. Це сприятиме зручнішому сприйняттю і розумінню матеріалу читачем, а також зміцнить науковий характер дисертації.
2. При обговоренні механізмів підсилення, дослідження яких несе основну наукову цінність роботи, у практичних розділах не вистачає схем та діаграм. Додавання наочних ілюстрацій до тексту помітно підсилило б науковий характер, спростило б прочитання та підкреслило фундаментальність та важливість отриманих результатів.

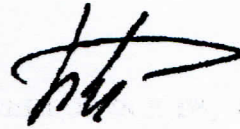
Зроблені зауваження жодним чином не знижують високу наукову якість і достовірність основних результатів роботи та їх практичну цінність.

Враховуючи актуальність, наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, вважаю, що дисертаційна робота А.Д. Яремкевича “Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну метал-вуглецевими наноструктурами”, 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 Яремкевич Андрій Дмитрович **заслуговує** на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія.

Рецензент:

Доктор фіз.-мат.наук
Пров. н. с. відділу Фізики кристалів
Інституту фізики НАН України



Бугайчук С. А.



ВІРНО
ВЧЕНИЙ
ІФ НАН
В. С.

