

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

1. Актуальність теми дослідження

Раманівська та інфрачервона спектроскопії є ефективними та неінвазивними методами вивчення молекулярних коливань для ідентифікації та аналізу різноманітних речовин. У той же час, зазначені методи мають свої обмеження у чутливості, тому особливий інтерес викликає застосування їх підсилених поверхнею модифікацій, таких як Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) та Surface Enhanced Infrared Absorption (SEIRA).

Серед механізмів, що зумовлюють суттєве підсилення Раманівського та інфра-червоного (ІЧ) сигналу від молекул, що знаходяться у безпосередній близькості до наночастинок благородних металів або шорстких поверхонь, виділяють електромагнітний та хімічний, з суттєвим переважанням внеску від електромагнітного. При цьому природа хімічного механізму залишається об'єктом дискусій та вимагає подальших досліджень. Використання вуглецевих матеріалів у цьому контексті відкриває можливості окремого вивчення хімічного підсилення та розширює перспективи застосування в біологічних системах. Застосування даних підходів для біологічних систем є особливо актуальною задачею. Тому використання тиміну в якості об'єкту дослідження в даній дисертаційній роботі відкриває перспективи створення надчутливих біосенсорів, спроможних взаємодіяти з біологічними молекулами та забезпечувати нові методи детектування та діагностики.

Дисертаційна робота А.Д. Яремкевича спрямована на вивчення коливальних станів молекул тиміну, котрі були адсорбовані на різноманітних підсилюючих комплексах. Ці комплекси включали наночастинки благородних металів різних форм та розмірів, вуглецеві матеріали та фотонні структури.

Результати досліджень, виконаних за темою дисертації, можуть бути використані для підготовки та інтерпретації подальших вимірів за допомогою оптичної спектроскопії, зокрема для оптимізації параметрів біологічних сенсорів.

Таким чином, тема дослідження є актуальною як з наукової так і з практичної точки зору.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, проектами та темами

Дисертаційна робота виконувалась на базі міжнародної лабораторії поверхнево-підсиленої спектроскопії відділу міжнародної наукової та інноваційної діяльності, трансферу технологій та захисту інтелектуальної власності Інституту фізики Національної академії наук України в рамках виконання відомчої наукової теми В/199 “ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ,

ПЛАЗМОННИХ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛО-ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР”, так і міжнародних проектів, зокрема, проекту НАТО SPS (NUKR.SFPP) G5351 «Фотонно- кристалічні сенсори біологічних та хімічних сполук на основі нанокомпозитів» програми «Наука заради миру і безпеки», спільного українсько-молдовського проекту №М/99; європейського проекту ILSES № 612620. програми FP7.

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

Достовірність результатів, представлених в дисертаційній роботі, визначається застосуванням сучасних експериментальних методів та сучасного наукового устаткування, узгодженістю отриманих результатів із даними незалежних досліджень, інтерпретацією на основі загальновизнаних теорій для аналізу експериментальних даних.

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

4. Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертації А.Д. Яремкевича **вперше** одержані наступні **нові наукові результати**:

1. проведено систематичне дослідження впливу різноманітних факторів, таких як тип та геометрія наночастинок металу, тип вуглецевого матеріалу, кількість осаженного матеріалу та тип молекулярних груп, на підсилення ІЧ поглинання та Раманівського розсіювання молекул тиміну.
2. показано, що при використанні різних типів підсилюючих наноструктур у методах SERS та SEIRA, утворення комплексів з графеноподібними матеріалами суттєво посилює хімічний механізм підсилення. Виявлено, що вплив цього хімічного механізму дозволяв підсилити сигнал від молекулярних груп тиміну від 2 до 10 разів, залежно від конкретного вуглецевого матеріалу та молекулярних груп тиміну.
3. експериментально підтверджено можливість застосування періодичних резонансних хвильоводних структур в якості підсилюючих підкладок для ефекту SERS
4. експериментально показано суттєве підсилення Раманівського сигналу за умови наближення значення енергії збуджуючого випромінювання до енергетичної щілини між Фермі рівнем графену та енергією найнижчої незайнятої молекулярної орбіталі досліджуваної молекули тиміну. Це підтвердження свідчить про суттєвий вплив механізму перенесення заряду на хімічний механізм підсилення у ефекті SERS.

5. Наукове та практичне значення результатів дисертації

Результати досліджень, відображені в дисертації А.Д. Яремкевича, є **вагомим внеском до наукового базису** оптичної коливальної спектроскопії, що збагачує наявні знання про механізми підсилення молекулярних коливань тиміну метал-вуглецевими наноструктурами.

Отримані результати можна надалі використати для створення зручного і чутливого сенсора на основі ефектів SERS та SEIRA для детектування малих кількостей речовини

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

Дисертаційна робота виконана на базі міжнародної лабораторії поверхнево-підсиленої спектроскопії відділу міжнародної наукової та інноваційної діяльності, трансферу технологій та захисту інтелектуальної власності Інституту фізики Національної академії наук України, науковий керівник к.ф.-м.н., с.н.с., Фесенко О.М. Розглянувши звіт подібності щодо перевірки на плагіат, рецензент дійшов висновку, що дисертаційна робота Яремкевича А.Д. 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 та участь у їх характеристикації, проведення вимірювань: в УФ та видимому діапазоні спектрів поглинання наночастинок, ІЧ та Раманівських спектрів молекули тиміну та аденіну на різних підкладках .
- **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.

7. 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 на конференціях.

8. 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.

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 у галузі коливальної спектроскопії. Зокрема, представлено загальні відомості про теоретичні засади коливальної спектроскопії, розглянуті методики ІЧ та Раманівської спектроскопії, а також проведено аналіз робіт з впливу різних параметрів підсилюючих елементів. Окремий підпункт розділу присвячено аналізу вуглецевих матеріалів та їх композитів у контексті їх використання як підсилюючих елементів 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 оцінені їх переваги та недоліки.

В третьому розділі аналізовано вплив розмірів і форми золотих 'нанозірок' на їхню електромагнітну компоненту підсилення. Окремо досліджено хімічний механізм підсилення, що зумовлюється додаванням графенових флейків у композит. Золоті наночастинки експериментально характеризуються за допомогою СЕМ-мікроскопії та UV-vis спектроскопії. Для аналізу підсилення, викликаного наночастинками та композитами, наводяться спектри ІЧ поглинання молекули тиміну на склі та на підсилюючих елементах. Показано вплив щільної адсорбції аналіту на поверхні графену на загальний коефіцієнт підсилення порівняно з адсорбцією на нанозірках, а також розглянуто вплив орієнтації досліджуваної молекули на селективність ефекту підсилення.

В четвертому розділі представлені результати дослідження наноконкомплексів на основі срібних наночастинок та відновленого оксиду графену для поверхнево-підсиленої спектроскопії. Комплекс Ag/rGO синтезовано методом плазмо-індукованого відновлення водного розчину AgNO_3 та GO. Розміри та розподіл срібних наночастинок визначено за допомогою СЕМ мікроскопії, а UV-vis спектроскопія використовувалася для визначення положення максимуму поверхневого плазмонного резонансу. Підсилюючі властивості Ag/rGO досліджені методами SERS та SEIRA спектроскопії, визначено максимальні коефіцієнти підсилення та межу детектування для тестових молекул. Порівняльний аналіз механізмів підсилення тиміну та аденіну дозволяє зробити висновок про вплив механізму перенесення заряду на загальне підсилення.

В п'ятому розділі досліджено підсилюючий ефект графенових флейків та фотонних структур в Раман спектроскопії, використовуючи в якості фотонної підкладки резонансну хвилеводну структуру (РХС). Показано, що оскільки в умовах резонансу електричне поле поблизу вільної поверхні РХС (локальне поле) може зростати у десятки-сотні разів, РХС можуть

застосовуватись як підсилювачі сигналів в Раманівській спектроскопії. Використовуючи РХС власна мода якого співпадає із довжиною хвилі збуджуючого випромінюванням, та додавши графенові флейки, продемонстрований вплив хімічного механізму підсилення. Крім того, результати підтвердили нелінійну залежність коефіцієнта підсилення від концентрації аналізованого розчину тиміну.

Дисертація є завершеною науковою працею, повністю відповідає вимогам до досліджень такого рівня. Слід відзначити достатньо високий рівень обґрунтованості наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації, їх достовірність забезпечені коректністю постановок задач, використанню ефективного сучасного обладнання та методів дослідження.

9. Виявлені недоліки та зауваження до роботи

1. Попри свою цілісність та логічний виклад, оглядова частина є дещо переобтяжена інформацією та містить дані про методи, що не були застосовані у роботі. З одного боку, це дає можливість більше заглибитися у сучасний стан наукової проблеми та підкреслює актуальність досліджень у визначеному напрямку, з іншого – певною мірою ускладнює читачу ознайомлення з дисертацією.
2. У дисертації виявлено паралельне використання термінології українською та англійською мовами. Рекомендується забезпечувати єдність термінології та використовувати один мовний варіант для означення конкретного терміну. Це б полегшило сприйняття та зрозуміння тексту читачем та підсилило науковий характер дисертації.
3. На сторінках дисертації використовується термін "коливальна спектроскопія," але поруч зустрічається варіант "вібраційні спектроскопії," що є жаргонічною калькою з англійської мови.
4. У третьому розділі, під час обговорення залежності підсилення різних молекулярних груп від орієнтації молекули тиміну на поверхні, було б доречно включити схематичні зображення цього розташування та показати структурну формулу самої молекули. Це допомогло б зробити висновки більш наочними та зрозумілими для читача.
5. У четвертому розділі, при аналізі внеску механізму перенесення заряду у хімічний механізм підсилення не наведено жодних енергетичних діаграм. Такі схеми поліпшили б розуміння читача та сприяли б кращому усвідомленні важливості вказаного механізму.

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:

Кандидат фіз.-мат.наук

С.н.с. Відділу фотоактивності

Інституту фізики НАН України

 Кадашук А.К.

