

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

Відгук

Офіційного опонента – Кудрі Владислава Юрійовича
Кандидата фіз.-мат.наук, доцента, доцента кафедри експериментальної
фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка
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 дисертаційної роботи та її зв'язок з науковими
напрямами, планами, темами.

В останні роки внаслідок активного розвитку нанотехнологій велику увагу приділяють дослідженню оптичних властивостей наноструктур і їхнього впливу на поглинання та випромінювання біологічних молекул. Перспективним є те, що зі зміною розміру та геометрії наноструктур металу існує можливість узгоджувати їхні оптичні властивості (частоту плазмонних або фотон-поляритонних коливань) з оптичними властивостями (частотою поглинання) молекул, розміщених поблизу цих наноструктур. Для дослідження структури та ідентифікації типів зв'язків молекул використовують різні експериментальні методи. Однак, робота з біологічними речовинами, такими як молекули тиміну, вимагає специфічних підходів і методів визначення наявності біологічних молекул та їхніх конформаційних станів. Тому для аналізу цих станів використовують методи підсиленої поверхнею раманівської спектроскопії (ППРС) та підсиленого поверхнею інфрачервоного поглинання (ППІЧ) (англійською відповідно: Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) та Surface enhanced infrared absorption (SEIRA)). Серед механізмів, які призводять до суттєвого підсилення Раманівського та ІЧ сигналів від молекул, що розташовані у безпосередній близькості до наночастинок благородних металів або шорстких поверхонь, виділяють електромагнітний та хімічний. Використання тиміну як об'єкта дослідження відкриває перспективи для розробки надчутливих біосенсорів, які можуть взаємодіяти з біологічними молекулами та забезпечувати нові методи детектування та діагностики.

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.

Отримані результати можуть бути використані в оптичній спектроскопії, зокрема для оптимізації параметрів біологічних сенсорів, підкреслюючи тим самим важливість роботи як у відношенні до сучасних наукових напрямків, так і у практичному використанні.

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.

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

Достовірність результатів, які викладені у дисертаційній роботі, забезпечувалась використанням сучасних експериментальних взаємодоповнюючих методів дослідження, несуперечністю отриманих результатів, що відповідають сучасним уявленням у даній області знань і підтверджуються аналізом відповідних літературних джерел. Основні наукові положення і узагальнюючі висновки є **новими**, що підтверджуються публікаціями в провідних фахових виданнях та апробацією на міжнародних конференціях.

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.

Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертації А.Д.Яремкевича **вперше** проведені наступні **наукові дослідження**, на основі яких отримані **нові результати**:

- проведено систематичне дослідження впливу різноманітних факторів, таких як тип та геометрія наночастинок металу, тип вуглецевого матеріалу, кількість осажденного матеріалу та тип молекулярних груп на підсилення ІЧ поглинання та Раманівського розсіювання молекул тиміну;
- показано, що при використанні різних типів підсилюючих наноструктур у методах ППРС та ППІЧ 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;
- експериментально підтверджено можливість застосування періодичних резонансних хвилеводних структур в якості підсилюючих підкладок для ефекту ППРС;
- експериментально показано суттєве підсилення Раманівського сигналу за умови наближення значення енергії збуджуючого випромінювання до енергетичної щілини між рівнем Фермі графену та LUMO рівнем тестової молекули. Це підтвердження свідчить про суттєвий вплив перенесення заряду на хімічний механізм підсилення у ефекті ППРС.

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 спектр наявних знань про механізми підсилення молекулярних коливань тиміну метал-вуглецевими наноструктурами.

Отримані результати можна надалі використати для створення зручного і чутливого сенсора на основі ефектів ППРС та ППІЧ.

Оцінка основного змісту, структури і оформлення дисертації.

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

У вступі обґрунтовано актуальність теми, визначено мету та завдання дослідження, об'єкт, предмет і методи дослідження. Підкреслено наукову новизну та практичне значення результатів, внесок автора, а також наведено список публікацій за темою дисертації.

В першому розділі розглянуто сучасний стан фундаментальних досліджень в галузі коливальної спектроскопії. Автор представив загальний огляд теоретичних основ коливальної спектроскопії, розглянув методики ІЧ та Раманівської спектроскопії та провів аналіз робіт, що досліджують вплив різних параметрів підсилюючих елементів. Окремий підпункт розділу присвячено оцінці використання вуглецевих матеріалів та їх композитів як підсилюючих елементів у методах ППРС та ППІЧ.

В другому розділі розглянуті експериментальні методики, які використовуються для оцінки якості підсилюючих елементів та спектрального аналізу ефекту підсилення, викликаного цими елементами та їх комбінаціями. Детально розглянуті методи синтезу вуглецевих матеріалів, а також висвітлені їх переваги та недоліки.

В третьому розділі експериментально досліджено золоті наночастинки в якості підсилюючих елементів у методі ППІЧ, комплексно вивчено вплив розмірів і форми золотих нанозірок на їхню електромагнітну компоненту підсилення. Окремо досліджено хімічний механізм підсилення, що виникає при додаванні графенових флейків до композиту. Для аналізу ефекту підсилення, викликаного наночастинками та композитами, представлені спектри ІЧ поглинання молекули тиміну на склі та підсилюючих елементах. Проаналізовано вплив щільної адсорбції аналіту на поверхні графену на загальний коефіцієнт підсилення порівняно з адсорбцією на нанозірках. Також вивчено вплив орієнтації тестової молекули на селективність ефекту підсилення.

В четвертому розділі проаналізовано результати експерименту з дослідження нанокомплексів, що містять срібні наночастинки та відновлений оксид графену (rGO), з метою використання їх у поверхнево-підсиленій спектроскопії. Синтез комплексу Ag/rGO проведено за допомогою методу плазмо-індукованого відновлення водного розчину AgNO_3 та GO. Використано СЕМ-мікроскопію для визначення розмірів та розподілу срібних наночастинок, а також UV-vis спектроскопію для визначення піку поверхневого плазмонного резонансу. Підсилюючі властивості Ag/rGO були систематично досліджені методами ППРС та ППІЧ спектроскопії, в результаті чого визначено максимальні коефіцієнти підсилення та межу детектування для тестових молекул. Здійснено порівняльний аналіз механізмів підсилення тиміну та аденіну, що дозволяє докладно обговорити вплив перенесення заряду на загальні підсилюючі властивості.

В п'ятому розділі представлено результати дослідження підсилюючого ефекту від графенових флейків та фотонних структур в Раман спектроскопії, використовуючи резонансну хвильоводну структуру (РХС) як фотонну підкладку. Експериментально встановлено, що умови резонансу РХС можуть значно збільшити електричне поле поблизу вільної поверхні, що дозволяє використовувати РХС як ефективні підсилювачі сигналів у Раманівській

спектроскопії. Застосування РХС із довжиною хвилі, що співпадає з збуджуючим випромінюванням, разом з графеновими флейками дозволило ефективно вивчити хімічний механізм підсилення. Отримані результати також підтвердили нелінійну залежність коефіцієнта підсилення від концентрації тиміну у досліджуваному розчині.

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 забезпечена коректністю постановок задач, ефективністю використаних методів та сучасністю застосованого обладнання.

Зауваження та рекомендації

- Незважаючи на свою цілісність та логічний виклад, оглядова частина є дещо переобтяжена інформацією, певні описані методики та експерименти не мають безпосереднього відношення до практичної частини роботи. Також в оглядовій частині практично відсутній матеріал стосовно досліджень українських вчених, що мають досвід з плазмонного підсилення.
- Трохи некоректно сформульована "Наукова новизна" (український варіант), оскільки в ній йде мова про "отримані результати", а насправді – про те, що зроблено в роботі. Також деякі висновки сформульовані не як висновки з безпосередніми результатами, а знову ж, що зроблено в роботі.
- У дисертації виявлено використання термінології англійською мовою, часто зустрічаються також підписи на малюнках англійською мовою. Рекомендується забезпечувати єдність термінології та використовувати один мовний варіант для означення конкретного терміну. Це полегшило б сприйняття та розуміння тексту читачем.
- В тексті дисертації використовується термін "коливальна спектроскопія," але поруч зустрічається варіант "вібраційні спектри," що є жаргоном, калькою з англійської мови.
- 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 (хімічну) формулу самої молекули. Це допомогло б зробити висновки більш наочними та зрозумілими для читача. Також при аналізі внеску перенесення заряду у хімічний механізм підсилення не наведено жодних енергетичних діаграм. Такі схеми поліпшили б розуміння читача та сприяли б кращому усвідомленню важливості вказаного механізму.
- Загалом, для кращого розуміння механізмів підсилення (зокрема плазмонного) спектрів дуже бажано було б подати відповідні ілюстративні пояснення цих механізмів.

- У тексті роботи присутня певна кількість граматичних та стилістичних помилок.

Проте зроблені зауваження жодним чином не знижують високу наукову якість, достовірність та практичну цінність основних результатів роботи.

Загальний висновок та оцінка дисертації

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.

Офіційний опонент:

Кандидат фіз.-мат.наук, доцент,
доцент кафедри експериментальної
фізики фізичного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка

Підпис кандидата фіз.-мат.наук
Кудря В.Ю. засвідчую



Кудря В.Ю.

Рудько У.В.