

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

Відгук

Офіційного опонента – Стрельчука Віктора Васильовича
Доктора фіз.-мат.наук, професора Інституту фізики напівпровідників ім.
В.Є.Лашкарьова НАН України
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 напрямкам, планами, темами.

В останнє десятиліття підвищена увага приділяється всебічному розвитку аналітичних мікро-спектроскопічних методів поверхнево-підсиленої Раманівської спектроскопії (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)) та поверхнево-підсиленого інфрачервоного поглинання (Surface-Enhanced Infrared Absorption (SEIRA)) для вивчення і виявлення низької концентрації органічних і біологічних сполук аж до окремих молекул, кількісного аналізу ДНК, біомедичних досліджень внутрішньоклітинних молекулярних структур. На сьогодні актуальною науковою і прикладною задачею сучасної фізики є розробка технологій створення SERS- і SEIRA-активних підкладок із наночастинок благородних металів та метал-вуглецевих наноструктур з параметрами необхідними для отримання високого рівня оптичного розсіяння/поглинання молекулами за рахунок електромагнітного підсилення обумовленого збудженням поверхневих плазмонів і/або хімічного підсилення пов'язаного із утворенням хімічних зв'язків і комплексів із переносом заряду. SERS- і SEIRA методи дозволяють вирішувати складні прикладні задачі на нанорівні пов'язані із аналізом складу суміші речовин та ідентифікацією хімічних зв'язків молекул, діагностиці раку та дослідженнями в матеріалознавстві, довіллі, фармацевтиці, виявленні наркотичних речовин та вибухових матеріалів, аналізі якості харчових продуктів. Важливою задачею є встановлення загальних закономірностей залежності спектрально-коливних властивостей органічних сполук з їх хімічною будовою. Незважаючи на широке коло наукових досліджень в області використання наноструктурованих матеріалів для поверхнево-підсиленої оптичної мікроспектроскопії, механізми підсилення непружного розсіяння і поглинання світла молекулами тиміну та аденіну адсорбованими на поверхні метал-вуглецевих наноструктур вивчені недостатньо.

На початок виконання дисертаційної роботи недостатньо дослідженим був механізм взаємодії плазмонних збуджень наночастинок благородних металів та метал-вуглецевих наноструктур з локальними коливними збудженнями біологічних молекул, зокрема молекул тиміну, в залежності від її конформаційного стану, не встановлено перспективність використання нановуглецевих матеріалів для вивчення механізму хімічного підсилення оптичного сигналу окремо від електромагнітного внеску. Отримані результати дисертаційних досліджень молекул тиміну та аденіну бути використані при розробці надчутливих біосенсорів для детектування малих кількостей речовини.

Незважаючи на велику кількість досліджень, що виконуються багатьма групами світу в цьому напрямку, у фізиці поверхнево-підсиленої мікроспектроскопії молекулярних речовин і молекул тиміну та аденіну залишається дуже багато невирішених проблем. Тому вибраний об'єкт досліджень безумовно є надзвичайно перспективним і актуальним як в плані теоретичних розробок, так і в прикладному аспекті.

Використання у дисертаційній роботі низки взаємодоповнюючих оптичних і структурних методів дослідження дозволило автору отримати інформацію про вплив геометричних та структурних факторів на підсилення коливних спектрів молекулярних речовин і окремих молекул і особливості процесів, що реалізуються за участю електронних та фононних збуджень в нанорозмірних SERS- і SEIRA-активних підсилюючих структурах.

Дисертаційна робота Андрія Яремкевича “Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну метал-вуглецевими наноструктурами” є без сумніву актуальною та своєчасною. В дисертаційній роботі вирішується дуже актуальна проблема вивчення природи механізмів SERS і SEIRA підсилення коливних спектрів молекул тиміну, адсорбованих на різні підсилюючі підкладки (золоті нанозірки двох типів з графеновими флейками, срібні наночастинки з відновленим оксидом графену, об’ємна резонансна хвилеводна структура з графеновими флейками)

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”, проекту НАТО SPS (NUKR.SFPP) G5351 “Фотонно-кристалічні сенсори біологічних та хімічних сполук на основі нанокомпозитів” в рамках програми “Наука заради миру і безпеки”, українсько-молдовського проекту №М/99; європейського проекту ILSES № 612620 в рамках програми FP7.

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

Отримані автором результати є науково обґрунтованими та достовірними, що підтверджується використанням добре апробованих сучасних експериментальних методик, порівнянням з даними інших дослідників, коли таке порівняння було можливим, та їх аналізом на основі сучасних теоретичних уявлень про досліджувані ефекти і явища. 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: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 701 (2020) 106 (Q3), Applied Nanoscience 9 (2019) 1075 (Q2), Applied Nanoscience 10 (2020) 4609 (Q3), Mol. Cryst. Liq. Cryst. 08 Nov (2023) (Q3), відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports, а також 9 тез доповідей в збірниках матеріалів наукових конференцій.

Опубліковані роботи в достатній мірі відображають основні наукові положення дисертації.

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.

Найбільш **новими науковими результатами** отриманими у дисертаційній роботі Андрія Яремкевича, на мою думку, є наступні:

1. Встановлено ефективність використання золотих наночастинок (Au НЧ) різної геометричної форми нанозірок та розміром 50 і 80 нм (максимум поглинання 672 і 743 нм) та їх композитів з нанофлейками графену розміром 200 нм для підсилення інтенсивності коливних спектрів поверхнево підсиленого ІЧ поглинання (SEIRA) молекул тиміну. Для композиту Au НЧ/графен SEIRA-підсилення є більшим приблизно в 2-3 рази у порівнянні з Au НЧ. Найбільше підсилення у 25 разів отримано для коливної смуги N1-H.

2. Встановлено, що використання SERS та SEIRA підсилюючих композитних підкладок із срібними наночастинками (Ag НЧ) та відновленим оксидом графену (rGO)

дозволяє отримати підсилення характеристичних раманівських коливних смуг CH_3 ($\text{N}_3\text{-H}$) молекул тиміну при 1374 см^{-1} у 50 раз та смуг C-N (C=N) молекул аденіну при 1340 см^{-1} у 40 раз. Мінімальна концентрацією виявлення молекул тиміну складає 12 мкМоль. Додаткове підсилення інтенсивності раманівських смуг у випадку Ag HЧ/rGO підсилюючих підкладок пояснено процесом переносу електронів з графену на рівень LUMO молекули аналіту.

3. Отримано 10-кратне підсилення інтенсивності коливного спектра молекул тиміну для смуг пов'язаних з хімічними зв'язками типу N-H , C-H , C-O при використанні SERS-підсилюючих підкладок із періодичних резонансних хвиловодних структур та графенових нанофлейків. Виявлений ефект пояснено комплексною дією електромагнітного та хімічного механізмів підсилення.

Наукове та практичне значення результатів дисертації

Результати досліджень, відображені в дисертації А.Д. Яремкевича, є вагомим внеском до наукового базису фізичних досліджень поверхнево-підсиленої мікроспектроскопії молекулярних речовин і молекул тиміну, та механізмів підсилення молекулярних коливань тиміну метал-вуглецевими наноструктурами. Отримані результати дисертаційних досліджень молекул тиміну та аденіну можуть використовуватись при створенні чутливих біосенсорів на основі ефектів SERS та SEIRA для детектування малих кількостей речовини.

Оцінка основного змісту, структури і оформлення дисертації

Дисертаційна робота А.Д.Яремкевича є завершеною науковою працею. Вона складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел із 321 найменувань. Дисертація має об'єм 213 сторінок друкованого тексту та 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 приведено дані про сучасні оптичні методи дослідження молекулярних речовин. Проаналізовано перспективність використання поверхнево-підсиленої раманівської мікроспектроскопії (SERS) та інфрачервоної спектроскопії поглинання (SEIRA) в якості неруйнівних методів дослідження молекулярних структур. Висвітлено сучасні уявлення про електромагнітний і хімічний механізми підсилення інтенсивності коливних спектрів молекулярних аналітів при використанні поверхнево-підсилених підкладок на основі наночастинок благородних металів, нановуглецевих і метал-вуглецевих наноструктур.

В другому розділі наведено технологічні методики приготування зразків поверхнево-підсилюючих підкладок та приведено опис оптичних методів дослідження коливних спектрів молекулярних наноструктур. Детально описана технологія синтезу вуглецевих матеріалів, а також висвітлені їх переваги та недоліки.

В третьому розділі наведено результати дослідження ефектів підсилення інтенсивності коливних спектрів при використанні поверхнево підсиленого ІЧ поглинання (SEIRA) молекул тиміну та вивчено ефективність підсилюючих підкладок із золотими наночастинами (Au HЧ) з різною геометричною формою нанозірок та розміром 50 і 80 нм (максимум поглинання 672 і 743 нм) та композитів Au HЧ з нанофлейками графену розміром 200 нм. Показано, що для композиту Au HЧ/графен SEIRA-підсилення є більшим приблизно в 2-3 рази у порівнянні з Au HЧ . Для аналізу ефекту підсилення, обумовленого Au HЧ та композитами Au HЧ/графен , проведено порівняльні дослідження спектрів ІЧ поглинання молекул тиміну на склі та підсилюючих підкладках. Проаналізовано вплив розмірів і форми золотих нанозірок і вуглецевих наноструктур на електромагнітну та хімічну компоненту підсилення. Виявлено ефект вкладу хімічного механізму підсилення при додаванні графенових флейків до Au HЧ . Проаналізовано вплив щільної адсорбції аналіту на поверхні графену на загальний коефіцієнт підсилення порівняно з адсорбцією на нанозірках. Вивчено ефект селективності підсилення окремих характеристичних коливних

смуг у SEIRA спектрах молекул тиміну та вплив орієнтації тестової молекули аналіту відносно поверхні підсилюючої підкладки.

В четвертому розділі наведено результати експериментальних досліджень методами поверхнево-підсиленої спектроскопії молекул тиміну та аденіну при використанні SERS та SEIRA підсилюючих композитних підкладок із срібними наночастинками (Ag НЧ) та відновленим оксидом графену (rGO). Синтез композитів 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 спектрального положення максимуму поверхневого плазмонного резонансу. Приведені результати систематичних досліджень підсилюючих властивостей Ag/rGO методами SERS та SEIRA спектроскопії. Визначено максимальні коефіцієнти підсилення та межі детектування для тестових молекул аналіту. Здійснено порівняльний аналіз механізмів підсилення тиміну та аденіну та проаналізовано вплив механізму перенесення заряду на властивості підсилюючих підкладок.

В п'ятому розділі представлено результати дослідження ефекту підсилення інтенсивності коливних спектрів молекул тиміну при використанні SERS-підсилюючих підкладок із періодичними резонансними хвильовдними структурами (PXC) та графеновими нанофлейками. Експериментально встановлено, що при використанні PXC значно збільшують електричне поле поблизу вільної поверхні підкладки, що дозволяє їх використовувати як ефективні підсилювачі підкладки для Раманівської спектроскопії. Застосування PXC разом з графеновими флейками дозволило відокремити і вивчити хімічний механізм SERS-підсилення. Отримано нелінійну залежність коефіцієнта SERS-підсилення від концентрації молекул тиміну у досліджуваному розчині.

Дисертація є завершеною науковою працею, повністю відповідає вимогам до досліджень такого рівня. Слід відзначити достатній рівень обґрунтованості наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації, їх достовірність забезпечені коректністю постановок задач, ефективністю використаних методів та сучасністю застосованого обладнання.

Зауваження та рекомендації по роботі

Незважаючи на загальну позитивну оцінку дисертації, виникає ряд зауважень:

1. В дисертаційній роботі недостатньо чітко відзначено новизну отриманих результатів в порівнянні з існуючими літературними даними. При аналізі отриманих результатів необхідно більше було б уваги приділити розгляду фізичним механізмам досліджуваних процесів. В перших двох розділах (оглядовий та методика експериментів), які недоречно займають більше 50% загального об'єму дисертації зустрічається опис загально відомих і не важливих фактів.

2. Не запропоновано детального фізичного пояснення механізму SEIRA-підсилення молекул тиміну при використанні підсилюючих підкладок композиту Au НЧ/графен (розділ 3). Не проаналізовані закономірності зміни спектральних параметрів коливних смуг (частота, напівширина) в залежності від типу метал-вуглецевої наноструктури та просторово-орієнтаційного розташування молекули тиміну. Для наглядного пояснення отриманих результатів було б доречно навести схематичні зображення як геометричного розташування структури молекули аналіту, так і енергетичної схеми підсилення SEIRA-спектрів.

3. В параграфі 3.4 приведені результати досліджень теплопровідності нанорідин на основі води і графену та водних розчинів наночастинок графену і золота, (стаття: O. Fesenko, V. Korskanov, A. Yaremkevych, et.al. "Thermodynamics of the formation of water dispersions of graphene and water solutions of the nanostructures based on graphene and gold nanoparticles" Appl. Nanosci. 10 (2020) 4609). Незрозуміло яким чином отримані результати використовуються при вирішенні задач дисертації.

4. У четвертому розділі, при аналізі внеску механізму перенесення заряду при хімічному механізмі підсилення не наведено відповідні енергетичні діаграми.

5. Не обґрунтовано які тестові підкладки та які визнані їх характеристики використовувались для оцінки величини підсилення інтенсивності коливних смуг молекул аналіту.

6. В роботі на жаль зустрічають недоречні жаргонні штампи: використовується вирази “вібраційна спектроскопія” (ст.181), “вібраційний режим” (ст.164), “вібраційні сигнали” (ст.149), а необхідно “коливна спектроскопія, трапляється вираз “колювання деформації” замість деформаційні колювання (ст.178); наводяться некоректні записи частоти D і G смуг $1,328 \text{ cm}^{-1}$ і $1,574 \text{ cm}^{-1}$ (ст.172). В тексті зустрічаються орфографічні помилки.

Вказані недоліки не впливають на наукову цінність, одержаних результатів і не знижують у цілому позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота оформлена у відповідності до вимог Міністерства освіти і науки, і її матеріали вчасно і в повному обсязі опубліковані в фахових наукових журналах, а також пройшли широку апробацію на багатьох наукових міжнародних конференціях.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Актуальність, наукова новизна та практичне значення результатів дисертаційної роботи Яремкевича Андрія Дмитровича “Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тими метал-вуглецевими наноструктурами”, дають всі підстави вважати, що дисертаційна робота є завершеною науковою працею і відповідає всім нормативним вимогам на здобуття наукового ступеня доктора філософії і **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:

доктор фіз.-мат. наук, професор,
провідний науковий співробітник
Інституту фізики напівпровідників
ім. В.С.Лашкарьова НАН України



Стрельчук В.В.

Підпис В. В. Стрельчука засвідчую:

08.02.2024.

Зав. Відділу кадрів Інституту фізики напівпровідників ім. В.С.Лашкарьова НАН України

