

ЗАТВЕРДЖУЮ



Директор

Інституту фізики НАН України

член-кор. НАН України

доктор фіз.-мат. наук

Бондар М.В.

2023 р.

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації Яремкевича Андрія Дмитровича на тему:
«Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну метал-вуглецевими наноструктурами», поданої на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія

Витяг

з протоколу № 1 засідання розширеного наукового семінару Відділу міжнародної наукової та інноваційної діяльності, трансферу технологій та захисту інтелектуальної власності Інституту фізики НАН України
від «8» грудня 2023 року

Присутні:

- Головуючий на засіданні провідний науковий співробітник Відділу оптичної квантової електроніки Інституту фізики НАН України, доктор фіз.-мат наук Васнецов М. В ,
- з Відділу міжнародної наукової та інноваційної діяльності, трансферу технологій та захисту інтелектуальної власності Інституту фізики НАН України:
- Завідувач Відділу, кандидат фіз.-мат наук, ст . наук. співроб., Фесенко О.М.
- мол. наук. співроб., PhD Будник О.П.
- пров. інженер, Ткаченко В С.
- пров. Інженер, аспірант, Раллєв М.В.
- пров. інженер, Старинець С. М.

Запрошені:

з Відділу когерентної і квантової оптики Інституту фізики НАН України:

- Завідувач Відділу, академік НАН України, доктор фіз.-мат наук, професор Яценко Л.П.
- головний наук. співроб., доктор фіз.-мат наук, Смірнова Т.М.
- мол. наук. співроб., Гринь В.О
- мол. наук. співроб., Стриженко С.С.

з інших відділів Інституту фізики НАН України:

- Завідувач Відділу електроніки твердого тіла, доктор фіз.-мат наук, професор, Порошин В.М.,
 - провідний наук. співроб. Відділу фізики магнітних явищ, доктор фіз.-мат. наук, Морозовська Г.М.
 - Ст. наук. співроб. Відділу фотоактивності, кандидат фіз.-мат наук, Кадашук А.К.
 - Ст. наук. співроб. Відділу фізики кристалів, доктор фіз.-мат. наук, Бугайчук С.А.
 - мол. наук. співроб. Відділу оптичної квантової електроніки, Голуб П.В.
- з інших структурних підрозділів НАН України
- провідний наук. співроб. Центру колективного користування приладами «Діагностика напівпровідникових матеріалів, структур та приладних систем» НАН України Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова доктор фіз.-мат наук, професор, Стрельчук В.В
 - Завідувач Лабораторії електронно-оптичних процесів, кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Київського національного Університету імені Тараса Шевченка, старший наук. співроб., кандидат фіз.-мат наук Науменко А.П.

Серед присутніх 7 доктори фіз.-мат наук і 4 кандидатів фіз.-мат наук.

Порядок денний:

Обговорення дисертаційного дослідження аспіранта Відділу міжнародної наукової та інноваційної діяльності, трансферу технологій та захисту інтелектуальної власності Яремкевича Андрія Дмитровича на тему «Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну метал-вуглецевими наноструктурами», поданого на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та Астрономія.

Науковий керівник – Завідувач Відділу, кандидат фіз.-мат наук, ст. наук. співроб., Фесенко Олена Мар'янівна.

Тема дисертації затверджена протоколом №2 засідання вченої ради Інституту фізики НАН України від 16 лютого 2017 року та уточнена протоколом № 11 засідання вченої ради Інституту фізики НАН України від 23 листопада 2023 року.

Виступили:

Здобувач Яремкевич Андрій Дмитрович представив презентацію за основними положеннями дисертації «Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну метал-вуглецевими наноструктурами», поданої на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 Фізика та Астрономія.

Доповідач обґрунтував вибір теми дослідження, визначив мету та завдання, об'єкт та предмет дослідження, методи дослідження, вказав на наукову новизну отриманих результатів, науково-практичну значущість роботи, виклав основні наукові положення та висновки, що виносяться на захист

Дисертант вказав на необхідність додаткових досліджень механізмів підсилення, що лежать в основі методів SERS та SEIRA, зокрема за допомогою використання метал-вуглецевих наноконкомплексів. Особлива увага була приділена вуглецевим матеріалам, таким як графен, оксид графену та відновлений оксид графену, та їх потенціалу використання для збудження хімічного механізму підсилення.

Для досягнення цієї мети було запропоновано серію експериментів з дослідження підсилюючих властивостей наноконкомплексів, таких як наночастинки благородних металів різних форм та розмірів, резонансних хвильоводних структур та їх комбінацій з вуглецевими наноматеріалами. В якості тестової молекули у зазначених експериментах було обрано молекули тиміну

Дисертант доповів про комплексне експериментальне дослідження з використанням золотих нанозірок та їх композитів з графеновими наноконфлейками, в якості підсилюючих елементів в SEIRA спектроскопії. Було показано вплив щільної адсорбції більшої кількості аналіту на поверхні комплексу графен-нанозірка на загальний коефіцієнт підсилення, порівняно з адсорбцією на нанозірках без графену. Також продемонстровано вплив орієнтації тестової молекули на селективність ефекту підсилення.

Здобувачем було проведено дослідження наноконкомплексів на базі срібних наночастинок та відновленого оксиду графену для поверхнево-підсиленої спектроскопії. Підсилюючі властивості Ag/tGO були комплексно досліджені методами SERS та SEIRA спектроскопії, визначено максимальні коефіцієнти підсилення та межі детектування для тестових молекул. З метою подальшого аналізу механізму підсилення, проведено порівняння отриманих результатів для тиміну та аденіну, обговорено вплив механізму перенесення заряду на загальне підсилення.

Доповідач представив результати аналізу підсилюючих властивостей резонансних об'ємних хвильоводних структур та їх комплексів з графеновими наночастинами з використанням методу раманівської спектроскопії. Для аналізу механізму підсилення використовувалася діелектрична резонансна хвильоводна структура з об'ємною модуляцією показника заломлення типу об'ємна ґратка на основі полімерного наноконкомпозиту на скляній підкладці. Експериментально продемонстровано нелінійну залежність коефіцієнту підсилення від кількості осажденного аналізу, додатково показано вплив механізму перенесення заряду на хімічний механізм та загальне підсилення.

Після закінчення презентації Яремкевича А.Д. присутніми на захисті фахівцями були поставлені наступні запитання:

доктор фіз.-мат. наук Васнецов М. В.. Розкажіть, будь ласка, окремо яка була мета Вашого дослідження і як Ви її досягли, в якій мірі, скажімо?

Яремкевич А.Д.: Метою моєї дисертаційної роботи є експериментальне вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну поблизу метал-вуглецевих наноструктур. Тобто ми ставили перед собою завдання визначити який механізм має який вплив на загальне підсилення та як вплив цих механізмів може бути змінено шляхом зміни різних параметрів підсилюючих структур. Проаналізувавши отримані нами результати ми змогли зробити висновки про те, які підсилюючі наноструктури є більш перспективними та чому, які механізми впливають на отримане підсилення та якої максимальної чутливості можна досягти з використанням тих чи інших комплексів.

доктор фіз.-мат. наук Васнецов М. В. Ви приводите багато різних висновків, але щоб краще зрозуміти, як саме Ви досягли тих результатів по підсиленню, було б добре розкласти ці дані окремо по кожному комплексу з поясненням який саме механізм та на якому рівні тут задіяний. Буквально по одному реченню до кожного комплексу «тут працює те, а тут працює це» Тобто необхідно надати більше пояснень у якісному плані чого і яким чином Вам вдалося досягти.

Яремкевич А.Д.: Дякую за Ваш коментар. Ми обов'язково доповнимо і висновки і презентацію відповідним чином.

доктор фіз.-мат. наук, Морозовська Г.М.: Моє зауваження є продовженням попереднього уточнення. Якщо Ви називаєте у висновках певний комплекс та вказуєте максимально досягнутий коефіцієнт підсилення, Ви маєте тут же уточнити механізм/механізми за рахунок яких це було досягнуто. Можете Ви зараз дивлячись на свої висновки мені розказати який механізм у якому випадку чи це були обидва механізми? Бо механізми фігурують у темі дослідження і практично не представлені у висновках. Це стосується як загальних висновків так і по розділах.

Яремкевич А.Д.: Якщо пройтися по комплексах, що ми використовували, то можна сказати наступне: коли ми розглядаємо підсилення за умови використання комплексів з вуглецевими наночастинками, можна сказати, що в цьому випадку діє хімічний механізм. Оскільки плазмон графену лежить у терагерцовому діапазоні, він не здатний збуджувати електромагнітне підсилення ні в раманівській спектроскопії (де збуджувальне світло лежить в оптичному діапазоні), ні в середньому ІЧ. Звісно, наночастинки благородних металів дають підсилення сигналу і завдяки електромагнітному і завдяки хімічному механізму. Тому при їх використанні ми не можемо говорити окремо про один механізм, а можемо лише стверджувати про суттєве домінування електромагнітного підсилення. У той же час електромагнітний механізм має характер хімічної не специфічності, тому якщо ми бачимо, що певні групи підсилюються сильніше за інших – можемо говорити про ознаки хімічного механізму. Аналізуючи вплив тестової молекули на ефективність підсилення, ми можемо говорити про ефект перенесення заряду та його вклад у хімічний механізм підсилення. У випадку використання резонансних хвилеводних структур ми можемо говорити про підсилення локального поля на границі нашої резонансної структури, а отже підсилення спричинюється електромагнітним механізмом.

доктор фіз.-мат. наук, Морозовська Г.М.: тоді логічно. Те що Ви говорите звучить логічно правильно і, на мою думку, має бути додано до

загальних висновків до дисертації. Там де два механізми пишуть, наприклад, «синергетична дія обох механізмів», а там де можете виділити один механізм підкресліть це.

Яремкевич А.Д.: Дуже дякую за Ваші питання та коментарі. Це допоможе підсилити мої висновки та привести їх у більшу відповідність з поставленими задачами.

академік НАН України, доктор фіз.-мат. наук, Яценко Л.П.: Моє зауваження теж стосується висновків. Зокрема в одному з пунктів Ви вказуєте, що Вами було «експериментально вивчено потенціал використання композиту .» Висновки важливі не лише для опису зробленої роботи, але й для підведення підсумків цього дослідження, тож доцільно об'єднати цей пункт з наступним для більш повного уявлення про отримані результати. Окремо, стосовно вступу, Ви говорите про певні механізми підсилення, але в такому випадку Ви повинні хоча б один слайд і певну кількість часу присвятити поясненню природи цих механізмів. Також, зверніть увагу, що робота Ваша кваліфікаційна, тому присвятіть окремий час поясненню методики вимірювання коефіцієнту підсилення, оцінці похибки, відтворюваності даних. Скажімо у висновку Ви пишете про коефіцієнт підсилення у 52 рази, але не вказуєте похибку. Таким чином, моє питання «Яка точність Ваших вимірювань?» ну і сказані вище уточнення та побажання до презентації.

Яремкевич А.Д.: Так, я погоджуюсь, що така точність при оцінці отриманих коефіцієнтів підсилення не несе фізичного змісту і тут краще було б вказати порядок величини, а не абсолютне значення.

академік НАН України, доктор фіз.-мат. наук, Яценко Л.П.: Ну це зрозуміло. А також додати дати статистику у якій флюктувала ця величина. У висновках до дисертації це необхідна умова.

Яремкевич А.Д.: Так, я розумію. Ми додамо ці дані у висновки.

кандидат фіз.-мат. наук, Кадащук А.К.: У мене зауваження загального плану до презентації. Вам необхідно суттєво збільшити кількість схем та зображень. При тому не лише тих, що стосуються саме Ваших результатів, що опубліковані у статтях, а і загалом, тих що потрібні для розуміння. Це дозволить, зокрема зменшити кількість тексту на слайдах. Скажімо, у Вас об'єкт дослідження тимін, то само собою необхідно показати структурну формулу цієї молекули. Ви ж згодні, що така візуалізація піде на користь? Коли Ви говорите про механізм перенесення заряду з рівня Фермі графену до LUMO рівня тиміну. Цього речення недостатньо. Приведіть на слайді енергетичну схему цього процесу, де поясніть чому в одному випадку він більше ефективний ніж в іншому. Якщо Ви говорите про механізми, то правильно буде ці механізми візуально зобразити. Схеми експерименту, обладнання, що Ви використовуєте теж має бути наведено на слайдах. Я переглядав Вашу дисертацію і там все це гарно описано. Перенесіть це на слайди бо презентація має бути зрозумілою для всіх слухачів, що мають фізичну освіту, а не лише для експертів у галузі. Проявіть креативність і передайте свої думки більше малюнками і схемами ніж текстом.

Яремкевич А.Д.: Дякую за Ваш коментар. Я абсолютно погоджуюсь з ним, вважаю, що це дійсно суттєво покращить мою доповідь.

доктор фіз.-мат. наук, Порошин В.М.: по-перше, я б пропонував обговорити назву дисертаційної роботи. У Вас зараз вказано «Вивчення ефектів та механізмів підсилення » На мою думку, оскільки механізми, що можуть спричиняти підсилення є відомими, назву можна скоротити до «Вивчення ефектів підсилення. », а аналіз внеску від різних механізмів винести у завдання роботи. По-друге необхідно більш чітко проакцентувати увагу на впливі форми та розмірі наночастинок на електромагнітний механізм. З іншого ж боку потрібно окремо пояснити відмінності у підсиленні викликані графеном та оксидом графену, коли форма і розмір не вносили суттєвого вкладу Крім того, робота виконана з використанням дуже сучасних методик та обладнання, як у процесі вимірювання так і при виготовленню зразків. Так підкресліть це окремо на своїх слайдах. Ну і висновки звісно допрацюйте у відповідності до того, що вже було сказано.

Яремкевич А.Д.: дякую за зауваження та коментарі. Я б хотів одразу прокоментувати на рахунок відмінності у підсиленні викликані графеном та оксидом графену Тут ідея використання оксиду полягала у можливості додаткового підсилення за рахунок покращення адсорбції на оксидних групах, що є на поверхні такого матеріалу

доктор фіз.-мат. наук, Порошин В.М.: так, це добре, але скажіть це більш чітко і зрозуміло під час презентації.

Яремкевич А.Д.: звісно. Ми зробимо відповідні таблички з поясненням механізмів для кожного окремого випадку та їх внесків.

доктор фіз.-мат. наук, професор, Стрельчук В.В.: На мою думку Вам потрібно починати презентацію з того, щоб чітко визначити які механізми працюють в SERS та SEIRA. Коли мова йде про електромагнітний механізм – потрібно вказувати яка плазмонна частота відповідної наночастинки і як відбувається збудження коливання за рахунок світла відповідної частоти. Коли обговорюється хімічний механізм потрібно чітко показувати енергетику HOMO-LUMO, або пояснювати яким чином, якою групою молекула абсорбована на поверхні. Окремо варто порівняти отримане підсилення та Ваших тестових молекул з типовими підсиленнями для класичних барвників, сказати, що той чи інший резонанс дозволяє контролювати ті чи інші функціональні групи молекули. Покажіть яким чином підсилюються різні групи, з чого можна зробити висновок як молекула орієнтована. Тоді можна буде говорити про фізичний механізм підсилення як раз у цій молекулі і чим він відрізняється від того, що роблять на простих молекулах.

Яремкевич А.Д.: дякую за зауваження та коментарі. Ми виносили дані про підсилення різних молекулярних груп у таблиці, але вочевидь я не зробив достатнього акценту на орієнтації молекули як причини. Я внесу необхідні правки у доповідь. Те саме стосується енергетичних діаграм для пояснення механізму перенесення заряду, це обов'язково буде проілюстровано на відповідних слайдах.

доктор фіз.-мат. наук, Бугайчук С.А.: я приєднуюсь до уже сказаного і оскільки дискусія переважно йде навколо хімічного механізму підсилення, то окремо Вам необхідно оцінити ефект під щільної упаковки тестових молекул на поверхні вуглецевих структур. Чи був цей ефект домінуючим, коли ми говоримо про хімічний механізм, і у яких випадках.

Яремкевич А.Д.: Дякую за Ваш коментар. Як я вже казав, ми обов'язково зробимо табличку чи якийсь інший спосіб оберемо, за допомогою якого зробимо детальне роз'яснення ефектів, що спричинюють те чи інше підсилення.

В обговоренні дисертації також взяли участь рецензенти:

- доктор фіз.-мат наук, Бугайчук С.А.,
- кандидат фіз.-мат наук, Кадашук А.К.,

які відзначили, що дисертація Яремкевича Андрія Дмитровича є завершеною науковою працею, зміст дисертації відповідає поставленій меті, поставлені наукові завдання вирішені повністю і відповідають положенням у висновках. Структура і обсяг роботи відповідають поставленим вимогам.

Основні положення дисертації, наукові та практичні результати розкриті повною мірою, характеризуються обґрунтованістю та логічною завершеністю, формують науковий доробок здобувача, що відображений у опублікованих працях за темою дисертації.

Також було озвучено **висновок наукового керівника** – старшого наукового співробітника, кандидат фіз.-мат наук, Завідувача відділу міжнародної наукової та інноваційної діяльності, трансферу технологій та захисту інтелектуальної власності Інституту фізики НАН України **Фесенко Олени Мар'янівни:**

Яремкевич А.Д. приймав активну участь у виборі теми дисертаційних досліджень, виконав усі заплановані наукові дослідження у межах навчання в аспірантурі та провів комплекс досліджень з відповідною апробацією результатів.

Під час роботи над дисертацією Яремкевич А.Д. оволодів сучасними спектральними методами і методиками, такими як оптична, ІЧ та Раманівська спектроскопія та поверхнево підсилена спектроскопія, досліджував механізми реалізації SEIRA та SERS ефектів. Зокрема, засвоїв методики вимірювань спектрів поглинання на спектрометрі видимого діапазону Shimadzu, FTIR спектрометрі BRUKER та спектрів раманівського розсіювання на тісго-Raman спектрометрі, модель inVia, виробництва Renishaw

Він брав активну участь в проведенні досліджень оптичних властивостей і, насамперед, підсилення оптичних переходів молекули тиміну з використанням різних типів металевих наночастинок та метал-вуглецевих наноструктур.

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 проєктів, зокрема, проєкту НАТО SPS (NUKR.SFPP) G5351 «Фотонно- кристалічні сенсори біологічних та хімічних сполук на основі нанокомпозитів» програми «Наука заради миру і безпеки», спільного українсько-молдовського проєкту №М/99; європейського проєкту ILSES № 612620 програми FP7

Під час виконання дисертаційної роботи Яремкевич А.Д. мав кілька короткотермінових стажувань, а саме у Вільному університеті Берліну (Німеччина), Тартуському університеті (Естонія) та в Інституті низьких температур Вроцлаву (Польща).

Результати роботи доповідались на 9 міжнародних наукових конференціях та опубліковано у 4х статтях у міжнародних журналах, що індексуються у Scopus, з них 2 роботи належать до квартилю Q2, а інші 2 - до квартилю Q3, відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank.

Під час навчання в аспірантурі Яремкевич А.Д. зарекомендував себе кваліфікованим спеціалістом, ініціативним науковцем, здатним самостійно ставити та розв'язувати практичні задачі, аналізувати та узагальнювати отримані результати, порівнювати їх із наявними літературними даними. Вважаю, що дисертаційна робота Яремкевича А.Д. за темою: «Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну метал-вуглецевими наноструктурами», що подається до захисту є завершеною науковою роботою, яка за своєю актуальністю та наукової новизною і практичним значенням відповідає вимогам освітньо-науковій програмі PhD рівня, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» 10 «Природничі науки».

ВИСНОВОК

Інститут фізики НАН України

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації Яремкевича Андрія Дмитровича на тему:

«Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну метал-вуглецевими наноструктурами», поданої на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія

Обґрунтування вибору теми дослідження.

Раманівська та інфрачервона (ІЧ) спектроскопії є потужними та неінвазивними методами аналізу молекулярних коливань, що застосовуються для ідентифікації та аналізу широкого спектру речовин. У той час як звичайні

методи Рамана та ІЧ мають обмежену чутливість, особливий інтерес викликає використання їх підсилених поверхнею модифікацій (SERS та SEIRA). На сьогодні відомо, що основні механізми підсилення сигналу включають електромагнітний (ЕМ) та хімічний (ХМ) з суттєвим домінуванням першого. ЕМ-механізм, що ґрунтується на ефектах плазмонів, суттєво залежить від форми, розміру та типу підсилюючих наночастинок, але у той же час проявляє характер хімічної не специфічності. Тим не менш виявлена різниця в рівнях підсилення різних молекулярних груп може перевищувати два порядки величин. Це явище може бути пояснене виключно за допомогою хімічного механізму підсилення. Хоча існує консенсус щодо існування та природи ХМ, масштаб цього ефекту залишається невизначеним, оскільки він існує одночасно з ЕМ для більшості популярних матеріалів, таких як металеві наночастишки. Рівень впливу ХМ залишається оціненим лиш приблизно і варіюється від кількох одиниць до кількох порядків в залежності як від матеріалу, що спричиняє підсилення так і від тестової молекули. У той же час, внутрішній плазмон графену діапазоні ТГц-частот, що досить далеко від видимого світла, тому молекули, що адсорбовані на поверхні графену, створюють унікальну систему для дослідження ХМ окремо від ЕМ. Крім того, графен, завдяки своїй великій площі з розподіленим π -зв'язкам має високу здатність до адсорбції ароматичних молекул та їх компонентів, що лежить в основі ідеї його використання для підсилення хімічної компоненти підсилення.

Таким чином вивчення та аналіз ефектів SERS та SEIRA, викликаних різними композитами на основі поєднання металевих наночастинок різних форм та розмірів та вуглецевих матеріалів, має вирішальне значення для кращого розуміння механізмів підсилення. Зважаючи на те, що в Раманівській та ІЧ спектроскопії для аналізу ефектів підсилення найбільш поширеними є різноманітні барвники, а різні біологічні компоненти на сьогодні досить обмежено представлені в літературі, використання тиміну стає особливо цікавим. Це доповнить наявні знання щодо детектування молекул ДНК та відкриває перспективи створення надчутливих сенсорів біологічних молекул.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконувалась на базі міжнародної лабораторії поверхнево-підсиленої спектроскопії Інституту фізики Національної академії наук України в рамках наукової теми В/199 “ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ, ПЛАЗМОННИХ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛО-ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР” (2019-2023), номер державної реєстрації 0119U001518, проекту НАТО SPS (NUKR.SFPP) G5351 в рамках програми «Наука заради миру і безпеки» «Фотонно- кристалічні сенсори біологічних та хімічних сполук на основі нанокомпозитів» (2018-2021), спільного українсько-молдовського проекту

Мета і завдання дослідження.

Метою даної дисертаційної роботи є експериментальне вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну поблизу метал-вуглецевих наноструктур.

Для досягнення поставленої мети розв'язували такі **задачі**.

- 1) розробка чутливої методики на основі ефектів SEIRA та SERS з використанням металевих, вуглецевих та резонансних об'ємних хвилеводних структур, для реєстрації і визначення структурних особливостей тестових молекул;
- 2) визначення оптимальних параметрів підсилюючих наноструктур (типу металу, геометрії поверхні, структури та методу синтезу вуглецевих матеріалів) для отримання максимального підсилення ІЧ поглинання та Раманівського розсіювання адсорбованими молекулами;
- 3) комплексні дослідження та характеристика різних метал-вуглецевих наноструктур методами: електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії, спектроскопії в ІЧ, видимій та ультрафіолетової (УФ) області, Раманівській спектроскопії.
- 4) Вивчення залежності коефіцієнту підсилення від типу тестової молекули та кількості осадженої речовини
- 5) узагальнення результатів проведених спектроскопічних досліджень для аналізу впливу різних механізмів підсилення.

Об'єкт, предмет дослідження.

Об'єктом дослідження є коливальні стани молекули тиміну, яка була адсорбована на різноманітних підсилюючих комплексах. Ці комплекси включали благородні метали різних форм та розмірів, вуглецеві матеріали та резонансні об'ємні хвилеводні структури.

Предметом дослідження були ефект та механізми підсилення оптичних переходів метал-вуглецевими наноструктурами різного типу

Методи дослідження.

Для досягнення поставленої мети було застосовано такі **методи**: ІЧ Фур'є-спектроскопія, УФ спектроскопія, Раман-спектроскопія, аналіз спектрів за допомогою розкладу контуру на компоненти, АСМ та електронна мікроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше були отримані такі результати:

1. Досліджено механізми підсилення оптичних переходів молекули тиміну методами SERS та SEIRA адсорбованих на різноманітні підсилюючі структури (золоті нанозірки двох типів з графеновими флейками, срібні наночастинки з відновленим оксидом графену, резонансна об'ємна хвилеводна структура з графеновими флейками).
2. Вперше проведено систематичне дослідження впливу низки факторів (типу та геометрії наночастинок металу, типу вуглецевого матеріалу, кількості осажденного матеріалу, типу молекулярних груп) на підсилення ІЧ поглинання та Раманівського розсіювання молекул тиміну
3. Показано, що при використанні всіх типів підсилюючих наноструктур, додавання графеноподібних матеріалів підсилює ефекти SERS та SEIRA за рахунок хімічного механізму. Вплив хімічного механізму підсилення вуглецевими матеріалами коливався від 2х до 10 разів підсилення в залежності від матеріалу та молекулярних груп.
4. Показано, що максимальне підсилення може зростати до 100 разів за умови осаження малої кількості тестових молекул (близько до одного моношару).
5. Розроблено ряд чутливих підкладок для реєстрації ІЧ та Раман-спектрів та визначення структурних особливостей молекул тиміну на основі ефектів SERS та SEIRA.

Теоретичне значення та практичне значення.

Застосування ефектів SERS та SEIRA дає змогу збільшити інтенсивність оптичних сигналів та виявити низку спектральних проявів структурних особливостей молекул тиміну. Знайдено умови для збільшення ефективності ефектів SERS та SEIRA. Завдяки цьому вдалося зареєструвати концентрації тестової речовини, що була недосяжною звичайними методами. Встановлено вплив форми та типу як металевих так і вуглецевих наночастинок на підсилення в ефектах SERS та SEIRA. Також оцінено вклад електромагнітного та хімічного механізмів у підсилення для вуглецевих матеріалів різних типів. Отримані результати можна надалі використати для створення зручного і чутливого сенсора на основі ефектів SERS та SEIRA для детектування малих кількостей речовини.

Особистий внесок здобувача полягає в підготовці експериментальних зразків до вимірів, проведенні експериментальних досліджень, а саме: отримання спектрів поглинання UV-vis, ІЧ та Раманівських спектрів. Здобувач брав активну участь в постановці задачі, виборі об'єктів та методів дослідження; обговорення та інтерпретація результатів, а також формулювання висновків проведено спільно з науковим керівником. Автор брав безпосередню участь у підготовці матеріалів для подальшої публікації результатів досліджень у вигляді наукових статей і участі в міжнародних наукових конференціях.

Апробація результатів дослідження.

- 1 Fesenko O., Kovalchuk S., Yaremkevych A., Klar T.A., Hrelescu C., Steinmaurer W., F Bonaccorso. Graphene oxide nanoflakes with gold nanostars for enhanced luminescence and SERS effect. V International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2017) (23-26 August, 2017) Chernivtsi, Ukraine, p.804-805
2. Fesenko O., Yaremkevych A., Kovalchuk S., Ataka K., Heberly J, F Bonaccorso. Detection and analysis of Thymine molecules deposited on Au/MoS₂ nanostructures by SEIRA effect. V International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2017) (23-26 August, 2017) Chernivtsi, Ukraine, p.808-809
- 3 Fesenko O., Yaremkevych A., Kovalchuk S., Cheropkina H., Vovk V., Cosemasov A., Isacova C., Nika D Phonons in Graphene and Graphene/Au surfaces. VI International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2018) (27-30 August, 2018) Kyiv, Ukraine, p.779-780
4. Kovalchuk S., Yaremkevych A., Fesenko O., Cheropkina H., Chayka M., Cosemasov A., Nika D . Raman spectroscopy for characterizing conductivity of grapheme-based film. VI International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2018) (27-30 August, 2018) Kyiv, Ukraine, p.783
- 5 Korskanov V., Yaremkevych A., Fesenko O . The features of the processes of the heat transfer in the water dispersions of grapheme and in the nanostructures based on graphene and gold nanoparticles. VII International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2019) (27-30 August, 2019) Lviv, Ukraine, p.712
- 6 Fesenko O , Korskanov V., Yaremkevych A.. Thermal diffusivity and fragility of diluted water solutions of grapheme and nanocomposites based on grapheme and gold nanoparticles. VII International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2019) (27-30 August, 2019) Lviv, Ukraine, p.713
- 7 Heinsalu S., Fesenko O., Treshchalov A., Kovalchuk S., Yaremkevych A., Kavelin V., Dolgov L. Flakes of reduced grapheme oxide and silver nanoparticles for surface enhanced vibrational spectroscopy of DNA constituents. VIII International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2020) (26-29 August, 2020) Lviv, Ukraine, p.459.
8. Fesenko O., Yaremkevych A., Yezhov P, Hryn V., Sakhno O., Fitio V., Bendziak A., Smirnova T Volume waveguide nanostructures (VWS) for surface enhanced Raman spectroscopy of DNA constituents. VIII International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2020) (26-29 August, 2020) Lviv, Ukraine, p.461
- 9 Korskanov V., Tsebriienko T., Budnyk O., Yaremkevych A., Fesenko O Influence of the gold nanostars particles on sedimentation properties of graphene in aqueous solution. VIII International research and practice

Публікації. За результатами дослідження 4 наукові праці статті у фахових міжнародних наукових журналах

Статті у періодичних фахових виданнях, віднесених до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports.

- 1 О Fesenko, A. Yaremkevich, W Steinmaurer, B. Munkhbat, C. Hrelescu, and F Bonaccorso, "Metal-graphene nanostructures for SEIRA spectroscopy," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 701, no 1, pp. 106–117, Apr 2020, <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1741125>. *Особистий внесок* підготовка зразків, проведення вимірювань. *UV-vis спектрів наночастинок, Раман спектрів графенових флейків, ІЧ спектрів молекули тиміну на різних підкладках; аналіз експериментальних даних, формулювання частини висновків, участь у написанні статті, огляд і редагування, візуалізація, публічна презентація.*
- 2 Heinsalu, S., Fesenko, O., Treshchalov, A., Kovalchuk, S., Yaremkevych, A., Kavelin, V, & Dolgov, L., "Silver nanoparticles with reduced graphene oxide for surface-enhanced vibrational spectroscopy of DNA constituents." *Applied Nanoscience*, 9, 1075-1083, 2019, <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0924-4>. *Особистий внесок* підготовка та участь у характеризації зразків, проведення вимірювань: *UV-vis спектрів наночастинок, Раман спектрів флейків rGO, ІЧ та Раман спектрів молекули тиміну та аденіну на різних підкладках; аналіз експериментальних даних, формулювання частини висновків, участь у написанні статті, огляд і редагування, візуалізація, публічна презентація.*
- 3 Fesenko, O., Korskanov, V., Yaremkevych, A., Tsebrinko, T, & Dolgoshey, V. "Thermodynamics of the formation of water dispersions of graphene and water solutions of the nanostructures based on graphene and gold nanoparticles." *Applied Nanoscience*, 10(12), 4609-4616, 2020, <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01377-z>. *Особистий внесок* підготовка та участь у характеризації зразків, аналіз експериментальних даних, формулювання частини висновків, участь у написанні статті, огляд і редагування, візуалізація.
- 4 A. Yaremkevych, O Fesenko, V Hryn, P Yezhov, S. Bellucci, and T Smirnova, "Investigation of graphene flake and photonic crystal structure enhancement effect by Raman spectroscopy of thymine" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Oct. 2023, <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2278197> *Особистий внесок* характеристика графенових флейків методом Раманівської спектроскопії, проведення вимірювання Раман спектрів молекули тиміну на різних підкладках, аналіз експериментальних даних, формулювання частини висновків,

участь у написанні статті, огляд і редагування, візуалізація, публічна презентація.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається з анотації (українською та англійською мовами), вступу, п'яти розділів та висновків та списку використаних джерел з 321 найменування. Вона викладена на 213 сторінках та містить 57 рисунків, 14 таблиць.

Характеристика особистості здобувача.

Яремкевич Андрій Дмитрович народився 09 грудня 1993 року. У 2016 році закінчив Київський національний університет імені Тараса Шевченка та отримав диплом магістра за спеціальністю «радіофізика і електроніка». У 2020 році закінчив навчання в аспірантурі на базі Відділу міжнародної наукової та інноваційної діяльності, трансферу технологій та захисту інтелектуальної власності Інституту фізики НАН України за освітньо-науковою програмою «Фізика конденсованого стану, оптика і назерна фізика, нано- та біофізика».

Оцінка мови та стилю дисертації. Дисертація виконана фаховою українською мовою з правильним вживанням спеціальної термінології. Стиль викладення в дисертації матеріалів досліджень, наукових положень та висновків забезпечує доступність їх сприйняття. Оформлення дисертаційної роботи відповідає стилю науково-дослідної літератури.

У результаті попередньої експертизи дисертації **Яремкевича Андрія Дмитровича** і повноти публікації основних результатів дослідження

УХВАЛЕНО:

1 Затвердити висновок про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації **Яремкевича Андрія Дмитровича на тему: «Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули титану метал-вуглецевими наноструктурами»**

2. Констатувати, що за актуальністю, ступенем наукової новизни, обґрунтованістю, науковою та практичною цінністю здобутих результатів дисертація Яремкевича А.Д. відповідає спеціальності 104 Фізика та Астрономія та вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах), затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 р. № 261, пп. 6, 7, 8 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження

ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44

3 Рекомендувати дисертацію Яремкевича А.Д. на тему: «Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тмїну метал-вуглецевими наноструктурами» до захисту на здобуття ступеня доктора філософії у разовій спеціалізованій вченій раді за спеціальністю 104 Фізика та Астрономія.

4 Рекомендувати вченій раді Інституту фізики НАН України затвердити склад разової спеціалізованої вченої ради

Голова ради:

Васнецов Михайло Вікторович, доктор фіз.-мат наук, провідний науковий співробітник Відділу оптичної квантової електроніки Інституту фізики НАН України.

Рецензенти:

Бугайчук Світлана Анатоліївна, доктор фіз.-мат наук, старший науковий співробітник Відділу фізики кристалів Інституту фізики НАН України.

Кадашук Андрій Костянтинович, кандидат фіз.-мат наук, науковий співробітник Відділу фотоактивності Інституту фізики НАН України.

Офіційні опоненти:

Стрельчук Віктор Васильович, доктор фіз.-мат наук, професор, провідний науковий співробітник Центру колективного користування приладами «Діагностика напівпровідникових матеріалів, структур та приладних систем» НАН України Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова.

Науменко Антоніна Прокопіївна, кандидат фіз.-мат наук, старший науковий співробітник, Завідувач Лабораторії електронно-оптичних процесів, кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Київського національного Університету імені Тараса Шевченка.

Результати голосування щодо рекомендації до захисту дисертації Яремкевича Андрія Дмитровича.

«За» – 17

«Проти» немає

«Утримались» немає

Головуючий на засіданні –
доктор фіз.-мат наук,
провідний науковий співробітник
Відділу оптичної квантової електроніки



М.В. ВАСНЕЦОВ