

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу

Раллева Максима Віталійовича

«Ефекти та механізми підсилення оптичних переходів молекул тиміну та гліцину на комбінованих наноструктурах Fe_3O_4 допованих благородними металами»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 104 – «Фізика та астрономія»

Актуальність теми дослідження

Методи SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption) і SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) широко використовуються для діагностики складу органічних матеріалів і сумішей. Вони базуються на реєстрації інфрачервоних (ІЧ) спектрів молекул або функціональних груп, що містять зразки органічних молекул або біосполук. Практичне застосування цих методик дуже різноманітне в сучасній біомедицині для створення каталізаторів медичних біологічних систем та біосенсорів; в детектуванні хімічних маркерів, зокрема для контролю безпечності харчових продуктів; в екологічному моніторингу для детекції мікрополітантів. Ефект підсилення коливальних спектральних ліній, обумовлений впливом модифікованої поверхні підкладки, було експериментально отримано в середині 70-х років минулого століття. Він пов'язаний зі збудженням локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) в наночастинках (НЧ) благородних металів, що призводить до підсилення електромагнітного локального поля поблизу поверхні; або зі зміною умов взаємодії молекула-поверхня. Це дозволяє значно підсилити спектральні сигнали, навіть за наявності мінімальної кількості аналіту.

Подальші інтенсивні дослідження по структурі і морфології поверхонь були направлені на досягнення найбільш ефективного спектрального відгуку. В результаті, поверхнево-підсилена спектроскопія сформувалася як окремий напрямок в науці. Вивчалось застосування твердих наноструктурованих підкладок, наприклад, металевих "острівців", нанощілин, нанопірамід або пористих металевих поверхонь. Ефекти збудження ЛППР та підсилення локального поля дозволяли ідентифікувати надмалі кількості речовин, тонкі адсорбовані шари, або розчини з дуже низькою концентрацією аналіту. Протягом останніх років були досягнені значні результати в цьому напрямку. Зокрема, виготовлення підкладок, які містять золоті НЧ різної форми і поверхневої щільності і використовуються саме для застосувань в SEIRA і SERS спектроскопії, вийшло на практичне виробництво для багатьох фірм, малих підприємств і стартапів по всьому світу. У наш час SEIRA і SERS залишаються найефективнішими спектральними методами для надчутливого аналізу молекул, включно з амінокислотами, нуклеїновими кислотами та іншими біомаркерами в біомедичних і екологічних застосуваннях

Але пошук нових морфологій поверхонь, і нових результатів SEIRA і SERS спектроскопії продовжується. Саме таким новітнім дослідженням присвячена дисертаційна робота Раллева М.В., де вперше розглядаються характеристики SEIRA і SERS на магнітних НЧ допованих благородними металами, так звані плазмоно-магнітні наноструктури. Тому ця робота є актуальною, своєчасною, і відповідає передовим досягненням сучасної світової науки.

Вперше об'єктом дослідження були гібридні наноструктури магнетитів Fe_3O_4 , доповані благородними металами (Au, Ag, Pt). Наногібриди були виготовлені у вигляді НЧ типу ядро/оболонка, де ядро представляло собою магнетит (НЧ розміром $\sim 20\text{-}30$ нм), а оболонка – синтезовані НЧ металів (розміром $\sim 4\text{-}5$ нм), що формували острівцеву структури. Одиночні НЧ наногібриду могли об'єднуватися в агрегати, які потім поміщувались у розчин з утворенням колоїдів, або використовувались у вигляді порошків, або таблеток.

Окрім безпосередньо розробки технології по виготовленню наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ ($\text{M}=\text{Au}, \text{Ag}, \text{Pt}$), автор у своїй роботі використовував цілу низку сучасних спектроскопічних та інших фізичних методик: підсилене поверхнею інфрачервоне поглинання (SEIRA), підсилена поверхнею раманівська спектроскопія (SERS), скануюча електронна мікроскопія (SEM), просвічувальна електронна мікроскопія (TEM), рентгенофазний аналіз, UV-Vis спектроскопія, ІЧ Фур'є спектроскопія (FTIR), комплексний аналіз термогравіметричних і диференційно-термічних характеристик (TG-DTA), вимірювання вольт-амперних характеристик, діелектрична спектроскопія.

Усе це визначає актуальність дисертаційної роботи Раллева М.В.

Наукова новизна

Вперше були синтезовані наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ ($\text{M}=\text{Au}, \text{Ag}, \text{Pt}$), визначені їх структурні та фізико-хімічні властивості. Такі комбіновані наноконpozити мають структуру ядро/оболонка, і поєднують в собі як магнітні, так і плазмонні властивості. При цьому ядро (магнетит Fe_3O_4) виконує роль хімічного адсорбування для досліджуваних молекул. А оболонка утворюється як нано-острівцева плівка із кластерів металевих НЧ малих розмірів (Au, Ag, або Pt), таким чином формується розвинена структура з нано-розмірними відстанями між НЧ, що забезпечує генерування багатьох "гарячих точок" при ЛППР і підсилення SEIRA та SERS.

Вперше SEIRA та SERS спектри були отримані для гліцину адсорбованому на наногібридах з Au ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$) для мікронних концентрацій гліцину ($15.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). По цим спектрам було ідентифіковано, що гліцин по механізму хімічного зв'язування з поверхнею адсорбується на поверхні Fe_3O_4 через карбоксилатну групу, залишаючи амінні ($-\text{NH}_2$) вільно відкритими.

Вперше для наногібридів з Ag ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$) були отримані гігантські підсилення SEIRA та SERS спектрів для тиміну, що дозволяло виявити всі характерні піки коливань. Підсилення Раман-сигналу складало майже $6 \cdot 10^3$ разів. Показано, що тимін хімічно адсорбується на Fe_3O_4 , а саме за участю груп NH і NH_2 .

Вперше показано, що наногібриди з Pt ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$) демонструють оптимальне поєднання плазмонних і хімічних механізмів SEIRA та SERS підсилення. Це дозволило ідентифікувати коливальні спектри тиміну з чітко виразною надтонкою структурою на рівні концентрацій $\sim 20 \text{ мкг/см}^2$. Для порівняння, коливальні спектри тиміну на склі проявляли декілька слабо помітних ліній для концентрацій на порядок більших. По аналізу зареєстрованих спектрів був підтверджений механізм, у якому тимін сильно взаємодіє з наномagnetитом шляхом хімічної адсорбції, що включає координацію через групи C=O та атом азоту N1, а також реорганізацію мережі водневих зв'язків.

Наукове та практичне значення результатів дисертації

Наукове значення результати досліджень, представлені у дисертаційній роботі Раллева М.В., полягає в аналізі механізмів підсилення оптичних переходів у гібридних наноструктурах. Вперше проведено систематичне дослідження плазмонно-магнітних підкладинок та впливу низьки факторів (типу наночастинок металу, умов допування, фазовий стан оксидної матриці, кількості осажденного матеріалу, типу молекулярних груп) на підсилення ІЧ поглинання та Раманівського розсіювання біологічних молекул адсорбованих на наногібридах в SEIRA і SERS експериментах. До переваг роботи можна віднести зроблену дуже детальну довідкову інформацію для смуг SEIRA і SERS, а саме їх відповідність різним типам коливань і деформацій для конкретних молекулярних зв'язків.

Результати, отримані в цій роботі, можуть бути використані в біології, для розробки біочіпів та біосенсорів (визначення нуклеїнових кислот, білків та метаболітів); в медицині (скринінг ліків, виявлення антитів та антигенів, діагностика інфекцій). Відкривають нові можливості для утворення багатоцільових сенсорів, зокрема завдяки можливості магнітного керування просторовим розташуванням плазмонних НЧ, та багаторазового використання поверхні. Висока водна колоїдна стабільність, низька токсичність та хороша здатність до самонагрівання роблять ці нові наночастинки також придатними для гіпертермічного лікування раку.

Ступінь достовірності отриманих результатів і обґрунтованості основних наукових положень і висновків

Достовірність результатів, поданих у дисертаційній роботі, забезпечується використанням сучасних експериментальних методів та високоточного

наукового обладнання. Отримані дані підтверджуються узгодженістю результатів, отриманих різними незалежними методами, що дозволило визначити механізми підсилення SEIRA та SERS спектрів для біомолекул тиміну і гліцину при їх осадженні на наногібридах. Інтерпретація результатів здійснена на основі загальноновизнаних положень ІЧ спектроскопії та сучасних моделей поверхнево-підсиленої спектроскопії і нанохімії.

Основні наукові положення та узагальнюючі висновки сформульовані на підставі коректних порівнянь із сучасними літературними даними та у відповідності до висновків, зроблених у кожному з розділів дисертації. Це забезпечує належний рівень обґрунтованості отриманих результатів, їх відтворюваність та відповідність сучасним науковим уявленням.

Повнота викладу результатів та особистий внесок здобувача

За результатами дисертаційних досліджень опубліковано 5 статей у журналах, що індексуються у Scopus і Web of Science, а також 12 тез доповідей. У цих роботах відображено ключові результати дисертації.

Особистий внесок автора у результати, що опубліковані за матеріалами дисертаційного дослідження, включає:

- підготовку зразків за розробленими методиками до експериментальних вимірювань;

- проведення експериментів з використанням методів UV-Vis спектроскопії, інфрачервоної (FTIR) та Раманівської спектроскопії;

- аналіз та інтерпретацію результатів експериментальних досліджень структури та властивостей наногібридів, проведення розшифровки SEIRA та SERS спектрів, інтерпретацію механізмів зв'язку біомолекул тиміну і гліцину з наногібридами, обговорення отриманих даних і формулювання наукових висновків;

- безпосередню участь у підготовці публікацій, написання початкових текстів наукових статей, тез доповідей та презентацій, а також представлення результатів на українських та міжнародних конференціях.

Таким чином, дисертація відображає значний особистий внесок Раллева М.В. у виконання наукової роботи, що підтверджується його активною участю у всіх етапах досліджень – від постановки задачі до апробації отриманих результатів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, проектами та темами

Дисертаційна робота виконувалась на базі Міжнародної лабораторії поверхнево-підсиленої спектроскопії Інституту фізики НАН України в межах проектів і міжнародних грантів:

В/199 “Дослідження оптичних, плазмонних та електрофізичних властивостей метало-вуглецевих наноструктур” РН 0119U001518;

№М/99; європейського проекту №778070 в рамках програми H2020-MSCA-Risw-2017 «Оксиди перехідних металів з метастабільними фазами: шлях до покращених властивостей»

Проект № 21БФ51-07 «Електронно-оптичні процеси в 1D та 2D розмірних наносистемах, перспективних для новітніх застосувань у нанoeлектроніці, енергетиці та нанобіомедицині» (2023 р.) РН 0122U001970;

Проекту НАТО SPS (NUKR.SFPP) G5980 за програмою “Наука заради миру і безпеки” «Гнучкі наносегнетоелектрики для швидкого охолодження бойової електроніки (FRAPCOM)» (2023–2025 рр.);

Гранту № РН/23-2023 (реєстраційна картка в УкрІНТЕІ: 0123U102727) «Вплив розмірних ефектів на електрофізичні властивості графен-сегнетоелектричних наноструктур» (2023-2024рр.);

Таким чином, результати дисертаційної роботи безпосередньо пов’язані з виконанням сучасних міжнародних і грантових проєктів НФДУ, що підтверджує її інтеграцію у пріоритетні напрями фундаментальних і прикладних досліджень у галузі нанотехнологій.

Оцінка основного змісту, структури і оформлення дисертації

Дисертаційна робота Раллева Максима Віталійовича складається із вступу, п’яти розділів, висновків та списку використаних джерел із 211 найменувань. Дисертація має обсяг 171 сторінку друкованого тексту, містить 49 рисунків і 8 таблиць.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, наведено мету та завдання дослідження, визначено об’єкт і предмет дослідження, описано використані методи, сформульовано наукову новизну й практичне значення результатів, а також виділено особистий внесок здобувача та наведено перелік публікацій за темою роботи.

У першому розділі проведений детальний аналіз механізмів спектроскопічних методів, що використовуються для ідентифікації молекул та аналізу їх структури: спектроскопії поглинання інфрачервоного випромінювання (ІЧ), і спектроскопії Раманівського розсіювання. Наведено їх переваги і недоліки для виявлення різних типів зв’язків, а також показано взаємодоповнюваність цих методик. Розглядаються принципи, особливості і практичну реалізацію SES (surface-induced spectroscopy) – поверхнево-підсиленої спектроскопії, яка необхідна для реєстрації біомолекул у надмалих кількостях без складної пробопідготовки та мічення. Проводиться огляд методів створення модифікованих поверхонь, які застосовуються для різних типів аналізу в SES. Розглянуто особливості хімічної і структурної будови обраних біомаркерів: тиміну (Thy) і гліцину (Glys). Також представлено теоретичні

відомості щодо отриманих вже результатів SEIRA та SERS спектроскопії з цими біологічними сполуками.

У другому розділі детально описано методи отримання НЧ наномагнетиту, а також наногібридів з НЧ благородних металів; метода підготовки розчинів біомаркерів – тиміну та гліцину. Описано спектроскопічні методи досліджень та використане обладнання, що застосовувались при виконанні дисертаційної роботи; а також фізико-хімічні методи характеристики наногібридів. Методом рентгенофазових досліджень порошків магнетиту та композитів отримано розміри параметру ґратки в чистому магнетиті, та в композитах з НЧ благородних металів, розміри наночастинок ядро/оболонка, та оцінено розміри кластерів НЧ металів (Au, Ag, Pt). Описано методи термогравіметричного аналізу (ТГ), диференційно термогравіметричного (ДТГ) і диференційно-термічного аналізів (ДТА), які використовувались для вивчення стійкості зразків.

У третьому розділі наведено результати застосування наногібриду Fe_3O_4 -Au для детектування гліцину за допомогою поверхнево-підсиленої спектроскопії. Нанокompозит працює як активний підсилювач оптичного відгуку адсорбованих молекул на наноструктуровану металеву поверхню і як “магнітний пінцет”, що зменшує межу виявлення за рахунок локального накопичення молекул-аналітів у “гарячих точках” поля. Отримано, що поверхня НЧ Fe_3O_4 -Au із покриттям Au складається із суцільно упакованих нанокристалів золота, що забезпечує велику сумарну площу поверхні та сприяє формуванню значної кількості “гарячих точок”. Аналізується зсув ліній в оптичних спектрах UV-Vis для магнетитів (Fe_3O_4), наногібридів (Fe_3O_4 -Au), та гліцину адсорбованому на Fe_3O_4 -Au. Отримано і проаналізовано SEIRA і SERS-спектри гліцину, адсорбованого на Fe_3O_4 -Au.

Четвертий розділ присвячено дослідженню наногібридів Fe_3O_4 -Ag для SEIRA та SERS детектування тиміну. Аналіз спрямовано на вивченні можливостей використання наномагнетитів зі срібними НЧ для реалізації SEIRA ефекту, який є чутливим до орієнтації молекулярних мод і типу зв’язування з металевою поверхнею. Було отримано, що хемосорбція реалізується завдяки здатності тиміну утворювати комплекси зі сріблом через атоми N, що проявлялося в усьому ІЧ-спектрі для системи Thy з Fe_3O_4 -Ag.

У п’ятому розділі було експериментально досліджено детектування біологічних молекул в наногібридах Fe_3O_4 -Pt за допомогою SEIRA та SERS методів на прикладі детектування молекули тиміну. Основну увагу приділено порівнянню внесків електронного та “хімічного” механізмів підсилення, а також ролі магнітного концентрування та локальної структури метал оксидного інтерфейсу. Метою було створити плазмонно-магнітні наногібриди Fe_3O_4 -Pt як універсальної платформи для низькомолекулярних біосполук та здійснення порівняння з іншими гібридними наноструктурами Fe_3O_4 -M (M=Ag, Au).

Виявлені недоліки та зауваження до роботи стосуються переважно недоліків по оформленню роботи, серед них:

1. При описанні властивостей тиміну і гліцину як біомаркерів доречно було б навести їх структурні формули (атомну будову молекул).

2. В розділі 3 вказано на сталеву підкладинку. Але ніде не зазначено, що це за сталева підкладинка, який її склад, який її розмір.

3. У розділах зазначено, що магнетити (Fe_3O_4) і наногибриди з металевими НЧ були впресовані у матрицю KBr для дослідження FTIR спектрів. Але не описана методика приготування таких зразків.

Зазначені зауваження не знижують високого рівня наукової роботи та достовірності отриманих результатів. Вони носять редакційний і рекомендаційний характер та можуть бути враховані автором у подальших публікаціях.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Дисертація є завершеною науковою працею, що відповідає вимогам до досліджень такого рівня. Слід відзначити високий рівень обґрунтованості наукових положень і висновків, їхню достовірність, забезпечену коректною постановкою задач, використанням сучасного обладнання та ефективних методів дослідження.

Враховуючи актуальність теми, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, вважаю, що дисертаційна робота Раллева Максима Віталійовича *«Ефекти та механізми підсилення оптичних переходів молекул тиміну та гліцину на комбінованих наноструктурах Fe_3O_4 допованих благородними металами»*, 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 постанови Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44 «Про затвердження порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», з останніми змінами, внесеними постановами КМ № 341 від 21.03.2022 р., № 502 від 19.05.2023 р. та № 507 від 03.05.2024 р.

Автор дисертаційної роботи, Раллев Максим Віталійович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – «Природничі науки» за спеціальністю 104 – «Фізика та астрономія».

доктор фіз.-мат.наук
Провідний н. с. відділу фізики
кристалів
Інституту фізики НАН України

ПІДПИС Бугайчук С. А.
ЗАСВІДОЧЕНО
НАЧАЛЬНИК ВІДДІЛУ
КАДРІВ ІФ НАНУ



Бугайчук С.А.