

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

Дисертаційна робота Раллева Максима Віталійовича присвячена актуальній проблемі сучасної фізики наноструктур, наноплазмоніки та коливальної спектроскопії — дослідженню ефектів і механізмів підсилення оптичних переходів біомолекул на комбінованих наноструктурах Fe_3O_4 , модифікованих благородними металами.

Актуальність теми зумовлена тим, що методи поверхнево-підсиленої Раманівської спектроскопії та поверхнево-підсиленого інфрачервоного поглинання є одними з найбільш чутливих підходів для детектування малих кількостей молекулярних речовин. Особливе значення ці методи мають для аналізу біологічно важливих сполук, зокрема компонентів нуклеїнових кислот, амінокислот, біомаркерів та інших низькомолекулярних органічних сполук.

Використання гібридних наноструктур Fe_3O_4 –M, де M = Au, Ag, Pt, є перспективним підходом, оскільки такі системи поєднують магнітні властивості магнетиту з плазмонними властивостями наночастинок благородних металів. Магнітна компонента відкриває можливість просторового керування, концентрування та сепарації наночастинок, тоді як компонента обумовлена згаданими металами забезпечує формування локалізованого поверхневого плазмонного резонансу та “гарячих точок”, необхідних для підсилення спектрального сигналу.

Важливим є те, що в роботі досліджуються не лише самі ефекти підсилення, але й фізичні механізми взаємодії молекул тиміну та гліцину з поверхнею наногібридів. Це дозволяє розглядати дисертацію не тільки як прикладну роботу, спрямовану на створення сенсорних платформ, але й як фундаментальне дослідження процесів на межі “наноструктура - молекула”.

Таким чином, тема дисертації є актуальною, своєчасною та відповідає сучасним напрямкам розвитку фізики наноматеріалів, оптичної спектроскопії, біосенсорики та нанобіотехнологій.

Наукова новизна отриманих результатів

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає у комплексному дослідженні плазмонно-магнітних наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ як підсилювальних платформ для SEIRA- та SERS-детектування біомолекул тиміну і гліцину.

Серед основних нових наукових результатів слід відзначити такі:

1. У роботі синтезовано та досліджено комбіновані наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$, де $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Pt}$, які поєднують магнітну основу з плазмонно-активними наночастинками благородних металів.
2. Показано, що наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ можуть бути ефективними підкладками для детектування гліцину методами SEIRA та SERS. Встановлено, що характер адсорбції гліцину на поверхні наногібриду впливає на селективність підсилення окремих коливальних мод.
3. Для наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ продемонстровано ефективне підсилення спектрального сигналу тиміну. Встановлено, що взаємодія тиміну з поверхнею таких наногібридів має хемосорбційний характер і пов'язана з координацією молекули через азотовмісні центри.
4. Для наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ показано можливість SEIRA- та SERS-детектування тиміну за рахунок поєднання плазмонного та хімічного механізмів підсилення. Особливий інтерес становить аналіз взаємодії тиміну з Pt-вмісною поверхнею через карбонільні групи та атом N1.
5. Проведено порівняльний аналіз систем $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$, що дозволило оцінити вплив природи благородного металу на ефективність підсилення, характер адсорбції молекул та спектральні особливості SEIRA/SERS-відгуку.
6. Отримані результати поглиблюють уявлення про роль електромагнітного та хімічного механізмів у поверхнево-підсиленій коливальній спектроскопії біомолекул на складних гібридних наноструктурах.

Наукове та практичне значення роботи

Наукове значення дисертаційної роботи полягає у розвитку фізичних уявлень про процеси підсилення оптичних переходів молекул на плазмонно-магнітних наноструктурах. У роботі показано, що ефективність SEIRA- та SERS-підсилення визначається не лише наявністю наночастинок благородного металу, але й морфологією поверхні, характером адсорбції молекул, типом металу, орієнтацією молекулярних груп та специфікою міжфазної взаємодії.

Практичне значення отриманих результатів пов'язане з можливістю використання досліджених наногібридів як функціональних підкладок для детектування малих кількостей біомолекул. Такі матеріали можуть бути перспективними для створення біосенсорів, діагностичних платформ, систем

екологічного моніторингу та аналітичних методик для виявлення низьких концентрацій органічних сполук.

Окремо слід відзначити перевагу магнітної компоненти Fe_3O_4 , яка може забезпечувати додаткові можливості для концентрування аналіту, керованого розташування наночастинок у зоні детектування та потенційного багаторазового використання сенсорної платформи.

Ступінь достовірності та обґрунтованості наукових положень і висновків

Достовірність результатів дисертаційної роботи забезпечена використанням комплексу сучасних взаємодоповнюючих методів дослідження. Автор застосував методи рентгенофазового аналізу, скануючої та просвічувальної електронної мікроскопії, UV–Vis-спектроскопії, FTIR-спектроскопії, мікро-Раманівської спектроскопії, термогравіметричного та диференційно-термічного аналізу, а також електрофізичні методи характеристикації. Такий комплексний підхід дозволив встановити взаємозв'язок між структурою, морфологією, оптичними властивостями наногібридів та їх здатністю підсилювати спектральні сигнали молекул тиміну і гліцину. Інтерпретація результатів ґрунтується на сучасних уявленнях про локалізований поверхневий плазмонний резонанс, механізми формування “гарячих точок”, хімічну взаємодію молекул з поверхнею та закономірності коливальної спектроскопії..

Повнота викладу результатів та особистий внесок здобувача

Основні результати дисертаційної роботи достатньо повно відображені у наукових публікаціях здобувача. За матеріалами дисертації опубліковано наукові статті у виданнях, що індексуються у міжнародних наукометричних базах, а також тези доповідей у матеріалах наукових конференцій.

Особистий внесок Раллева М. В. полягає у підготовці зразків, проведенні спектроскопічних вимірювань, участі в аналізі структурних, морфологічних та оптичних характеристик наногібридів, інтерпретації SEIRA- та SERS-спектрів, формулюванні висновків, підготовці публікацій і представленні результатів на наукових конференціях. Це свідчить про безпосередню участь здобувача у виконанні основних етапів дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами та проєктами

Дисертаційна робота виконувалась в Інституті фізики НАН України в межах наукових напрямів, пов'язаних із дослідженням оптичних, плазмонних, електрофізичних і структурних властивостей функціональних наноматеріалів.

Тематика роботи узгоджується з сучасними фундаментальними та прикладними дослідженнями у сфері нанофізики, плазмоніки, поверхнево-підсиленої спектроскопії, біосенсорики та нанобіомедицини. Отримані результати можуть бути використані у подальших дослідженнях, спрямованих на створення нових сенсорних платформ для високочутливого молекулярного аналізу.

Оцінка основного змісту, структури та оформлення дисертації

Дисертаційна робота Раллева Максима Віталійовича складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел. У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наведено наукову новизну, практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача та інформацію про апробацію результатів.

У першому розділі розглянуто сучасний стан досліджень у галузі коливальної спектроскопії, зокрема ІЧ- та Раманівської спектроскопії, а також методів SEIRA та SERS. Особливу увагу приділено механізмам поверхневого підсилення, властивостям тестових молекул тиміну і гліцину та особливостям застосування наноструктурованих підкладок.

У другому розділі описано методики синтезу наночастинок Fe_3O_4 та наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$, методи підготовки зразків і розчинів аналітів, а також експериментальні підходи до структурної, морфологічної, оптичної та електрофізичної характеристики досліджуваних матеріалів.

У третьому розділі наведено результати дослідження наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ для детектування гліцину. Проаналізовано структурні й оптичні властивості цих наноструктур, а також особливості SEIRA- та SERS-відгуку гліцину при адсорбції на поверхні $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$.

У четвертому розділі представлено результати дослідження наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ для детектування тиміну. Автор аналізує спектральні прояви взаємодії тиміну з Ag-вмісною поверхнею, роль хемосорбції та особливості підсилення коливальних мод молекули.

У п'ятому розділі розглянуто наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ як підкладки для SEIRA- та SERS-детектування тиміну. Особливу увагу приділено порівнянню з Au- та Ag-вмісними системами, аналізу хімічного механізму підсилення та ролі метал-оксидного інтерфейсу.

Дисертація має логічну структуру, матеріал викладено послідовно, експериментальні результати подано достатньо повно. Оформлення роботи загалом відповідає вимогам до кваліфікаційних наукових праць такого рівня.

Зауваження та рекомендації

1. 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.

2. У дисертації запропоновано пояснення різниці між підсилювальними властивостями систем $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ через особливості плазмонного та хімічного механізмів підсилення. Разом з тим, кількісний розподіл внесків цих механізмів для досліджених систем не проведено, що дещо ускладнює однозначну інтерпретацію отриманих експериментальних результатів.
3. В якості модельних об'єктів дослідження обрано лише дві біомолекули - тимін та гліцин. Такий вибір є цілком обґрунтованим для досягнення поставленої мети, однак розширення переліку досліджуваних біомолекул дозволило б краще оцінити універсальність розроблених підсилювальних платформ та їх потенціал для практичного застосування в біосенсоріці. Крім того, при описанні властивостей тиміну і гліцину як біомаркерів доречно було б навести в дисертації структурні формули цих молекул, оскільки це є стандартною практикою в роботах, присвячених спектроскопії органічних сполук.
4. У дисертації наведено загальні теоретичні співвідношення для опису електромагнітного механізму SEIRA/SERS-підсилення, проте відсутній безпосередній зв'язок між цими теоретичними моделями та кількісними експериментальними результатами для досліджених систем $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$. Зокрема, не наведено розрахунків локального підсилення поля або моделювання плазмонних резонансів для реальної морфології отриманих наноструктур, що дозволило б більш повно інтерпретувати відмінності у величинах експериментально визначених коефіцієнтів підсилення.
5. В роботі відсутня статистика відтворюваності SERS/SEIRA-субстратів. Для практичного застосування важливо показати розкид інтенсивностей по різних ділянках підкладки та між різними серіями синтезу.
6. Недостатньо розкрито межі детектування (LOD). У вступі та анотації вони заявляються як один із результатів, але закономірно виникає питання щодо методики їх визначення та порівняння зі світовими аналогами.
7. Для Pt-систем твердження про плазмонний внесок виглядає дискусійним. У сучасній літературі Pt вважається значно слабшим плазмонним матеріалом порівняно з Au та Ag, тому хотілося б бачити більш розгорнуте обґрунтування внеску саме плазмонного механізму у $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$.
8. Також у тексті дисертації трапляються окремі стилістичні неточності, повторення формулювань та незначні редакційні огріхи, які, однак, не впливають на сприйняття основних результатів дослідження. Наприклад, в дисертації використовується термін "коливальна спектроскопія," але зустрічається варіант "вібраційні моди", що є жаргонічною калькою з англійської мови.
9. В дисертації є розділ «Перелік умовних позначень і скорочень» (Ст.15), але в ньому відсутні розшифровки ряду скорочень використаних в роботі, таких

приклад як TG/DTG-DTA та ряду інших. Крім того, перелік самих скорочень варто давати в алфавітному порядку.

Зроблені зауваження жодним чином не знижують високу наукову якість і достовірність основних результатів роботи та їх практичну цінність.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Дисертаційна робота Раллева Максима Віталійовича «Ефекти та механізми підсилення оптичних переходів молекул тиміну та гліцину на комбінованих наноструктурах Fe_3O_4 , допованих благородними металами» є завершеною кваліфікаційною науковою працею, у якій отримано нові науково обґрунтовані результати, що мають значення для розвитку фізики наноструктур, наноплазмоніки, поверхнево-підсиленої коливальної спектроскопії та біосенсорики.

Робота характеризується актуальністю теми, достатнім рівнем наукової новизни, достовірністю отриманих результатів, використанням сучасних експериментальних методів та практичною значущістю висновків.

Враховуючи актуальність теми, наукову новизну, обґрунтованість основних положень і практичне значення результатів, вважаю, що дисертаційна робота Раллева Максима Віталійовича 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» зі змінами, а її автор, Раллев Максим Віталійович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія.

кандидат фіз.-мат.наук

Старший н. с. відділу

фотоактивності

Інституту фізики НАН України

ПІДПИС

ЗАСВІДЧУЮ
НАЧАЛЬНИК ВІДДІЛУ
КАДРІВ ІФ НАНУ

Григор



Кадашук А. К.

Кадашук А. К.