Голові разової спеціалізованої ради
Інституту фізики НАН України
доктору фіз.-мат. наук Васнєцову М.В.

Відгук
Офіційного опонента – Кудрі Владислава Юрійовича
Кандидата фіз.-мат. наук, доцента кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка
на дисертаційну роботу
Раллєва Максима Віталійовича
"Ефекти та механізми підсилення оптичних переходів молекул тиміну та гліцину на комбінованих наноструктурах Fe_3O_4 допованих благородними металами"
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.

Останнім часом внаслідок швидкого розвитку нанофізики, плазмоніки та біосенсорики, а також зростаючої потреби у створенні новітніх чутливих методів детектування малих кількостей біологічно важливих молекул, велика увага приділяється дослідженню оптичних властивостей наноструктур і їхнього впливу на поглинання та випромінювання біологічних молекул. Перспективними в цьому відношенні є комбіновані плазмонно-магнітні наноструктури, в яких магнетит (Fe_3O_4) забезпечує можливість магнітної сепарації, концентрування та керованої агрегації, тоді як наночастинки благородних металів формують області локалізованих плазмонних резонансів та підвищеної напруженості електромагнітного поля. Цікавим є те, що зі зміною певних параметрів цих наноструктур існує можливість узгоджувати їхні оптичні властивості з оптичними властивостями біологічних молекул, розміщених поблизу цих наноструктур. Тому тема дисертаційної роботи Раллєва Максима Віталійовича, присвяченої експериментальному дослідженню ефектів та механізмів поверхневого підсилення оптичних переходів у біологічних молекулах тиміну та гліцину із застосуванням методів поверхнево-підсиленої Раманівської спектроскопії (SERS) та поверхнево-підсиленого інфрачервоного поглинання (SEIRA), є безумовно актуальною. Для такого підсилення у роботі використано комбіновані наноструктури на основі Fe_3O_4, модифіковані благородними металами Au, Ag та Pt.

Варто зауважити, що методи SERS та SEIRA є перспективними для дослідження молекулярної структури, адсорбційної взаємодії, орієнтації молекул на поверхні наноматеріалів та механізмів підсилення коливальних переходів. У цьому контексті дослідження оптичних властивостей біологічних молекул тиміну, як компонента нуклеїнових кислот, і гліцину, як амінокислоти, має фундаментальне і прикладне значення.

Також слід зазначити, що автор не лише описує факт плазмонного підсилення спектрального сигналу, а й аналізує фізичні механізми цього

підсилення, зокрема роль електромагнітного та хімічного механізмів, орієнтації молекул на поверхні та специфіки взаємодії біологічних молекул з нано-інтерфейсом Fe_3O_4–M. Такий підхід є актуальним для розроблення нових підкладок для молекулярної діагностики та біосенсорики.

Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики НАН України та відповідає новітнім напрямам досліджень у галузі фізики наноструктур, оптичної спектроскопії, плазмоніки та фізики поверхневих явищ. Отримані результати можуть бути використані в оптичній спектроскопії, зокрема для оптимізації параметрів біологічних сенсорів, підкреслюючи цим важливість роботи як у відношенні до сучасних наукових напрямків, так і у практичному значенні.

Дисертаційна робота виконувалась на базі міжнародної лабораторії поверхнево-підсиленої спектроскопії відділу міжнародної наукової та інноваційної діяльності, трансферу технологій та захисту інтелектуальної власності Інституту фізики НАН України в рамках проекту НАТО SPS (NUKR.SFPP) G5980 за програмою «Наука заради миру і безпеки» — «Гнучкі наносегнетоелектрики для швидкого охолодження бойової електроніки (FRAPCOM)» (2023–2025); гранту № РН/23-2023 «Вплив розмірних ефектів на електрофізичні властивості графен-сегнетоелектричних наноструктур» (реєстраційна картка в УкрІНТЕІ: 0123U102727); теми № 21БФ51-07 «Електронно-оптичні процеси в 1D та 2D розмірних наносистемах, перспективних для новітніх застосувань у наноелектроніці, енергетиці та нанобіомедицині» (2023).

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

Достовірність результатів, наведених у дисертаційній роботі, забезпечується використанням різноманітних експериментальних методів дослідження: рентгенівська дифракція, термоаналітичні методи, хіміко-аналітичні дослідження, SEM- і TEM-мікроскопія, UV–Vis-спектроскопія (поглинання), FTIR-спектроскопія та мікро-Раманівська спектроскопія. Комплексне поєднання морфологічних, структурних і спектроскопічних методів дозволило всебічно оцінити властивості синтезованих наносистем Fe_3O_4–Au, Fe_3O_4–Ag та Fe_3O_4–Pt, а також встановити зв'язок між їхньою будовою, плазмонними властивостями та здатністю підсилювати спектральні сигнали досліджуваних молекул тиміну і гліцину. **Обґрунтованість основних висновків** підтверджується узгодженістю отриманих результатів для різних типів наносистем із новітніми уявленнями про механізми SERS та SEIRA-підсилення. Додатковим підтвердженням достовірності та наукової значущості отриманих наукових результатів є публікації у провідних світових періодичних фахових виданнях, а також апробації на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Повнота викладу основних наукових положень в опублікованих працях із зазначенням особистого внеску здобувача.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 5 наукових працях у періодичних фахових виданнях, віднесених до першого і четвертого квартилів (Q1,Q4) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country

Rank, зокрема, у журналах *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, *Physical Review B* та *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.

У цих наукових працях, виконаних за темою дисертації, матеріали дисертації і **основні наукові положення викладені достатньо повним чином**.

Особистий внесок здобувача полягає у підготовці зразків, проведенні спектральних вимірювань, зокрема, UV–Vis та FTIR-досліджень, участі в аналізі експериментальних даних, формулюванні висновків, написанні початкового тексту статей та публічній презентації результатів.

Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертації М.В.Раллєва **вперше** проведені **наукові дослідження**, на основі яких отримані такі **нові результати**:

1. На основі комплексного експериментального дослідження комбінованих плазмонно-магнітних наноструктур Fe_3O_4–M (де M = Au, Ag, Pt) створено універсальні плазмонні підсилювальні платформи для SEIRA та SERS-детектування модельних біологічних молекул тиміну та гліцину.
2. Порівняння підсилювальних властивостей наносистем Fe_3O_4–Au, Fe_3O_4–Ag та Fe_3O_4–Pt дозволило оцінити вплив природи благородного металу на ефективність SERS/SEIRA-підсилення та характер взаємодії з тестовими молекулами, а також встановити узгоджену ієрархію підсилення Ag > Au > Pt із зазначенням відповідних коефіцієнтів підсилення.
3. Допування наноструктур Fe_3O_4 золотом сприяє виникненню локалізованих поверхневих плазмонів та забезпечує підсилення сигналів гліцину у SEIRA/SERS-експериментах (коефіцієнт підсилення становив приблизно 1000 разів). Встановлено, що сигнали від різних молекулярних груп гліцину, адсорбованого на Fe_3O_4–Au, підсилюються по-різному, залежно від типу взаємодії та орієнтації молекули відносно поверхні; гліцин адсорбується на наносистемах Fe_3O_4–Au за механізмом місткової бідентатної координації карбоксилатних груп із поверхнею наночастинок.
4. Для наносистем Fe_3O_4–Ag встановлено, що хемосорбція тиміну на поверхні композиту сприяє підсиленню SEIRA та SERS-сигналів (коефіцієнт підсилення становив приблизно 6200 разів), при цьому відбувається селективне підсилення NH-мод порівняно з CH і C=O, що вказує на координацію тиміну з Ag переважно через депротонований атом N1. Водночас імовірно, що невелика частка молекул тиміну може координуватися й через атом N3.
5. Для наносистем Fe_3O_4–Pt, синтезованих методом ротаційно-корозійного диспергування, встановлено можливість використання як SEIRA/SERS-платформ для детектування тиміну (коефіцієнт підсилення становив: для SEIRA 25 разів, а для SERS 33 рази). Хемосорбція тиміну на поверхні Fe_3O_4–Pt відіграє головну роль, а координація молекули відбувається переважно через карбонільні групи C=O та частково через атом азоту N1.
6. Додаткові смуги поглинання в SEIRA спектрах Fe_3O_4–Pt з тиміном пов'язуються з комбінованими модами згинальних коливань карбонільної (C=O) групи та внеском зв'язків Pt–N або Pt–O. Цей факт може слугувати додатковим доказом хемосорбції тиміну зазначеним вище методом.

Наукове та практичне значення результатів дисертації.

Наукове значення дисертаційної роботи полягає у розширенні знань про механізми поверхнево-плазмонного підсилення оптичних переходів біологічних молекул на комбінованих наноструктурах (які поєднують магнітні та плазмонні властивості), що продемонстровано на прикладі взаємодії біологічних молекул тиміну та гліцину з наноструктурами Fe_3O_4–Au, Fe_3O_4–Ag та Fe_3O_4–Pt, а також про роль хемосорбції, орієнтації молекул і природи металевого компонента у формуванні SEIRA/SERS-відгуку.

Практичне значення роботи полягає у можливості створення чутливих підкладок-сенсорів для спектроскопічного детектування малих кількостей біологічних молекул на основі запропонованих наноструктур. Поєднання магнітних і плазмонних властивостей надає умови для створення керованих, концентрованих і потенційно багаторазових сенсорних платформ.

Отримані результати можуть бути використані у подальших дослідженнях у галузі біосенсорики та екологічного моніторингу при розробленні нових функціональних матеріалів для створення зручних і чутливих сенсорів на основі ефектів поверхнево-підсиленої коливальної спектроскопії.

Оцінка основного змісту, структури і оформлення дисертації

Дисертаційна робота М.В.Раллєва складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та 1 додатка. Загальний обсяг дисертації становить 174 сторінки; робота містить 49 рисунків, 8 таблиць та список використаних джерел із 211 найменувань.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено об'єкт, предмет та методи дослідження, а також наведено наукову новизну, практичне значення отриманих результатів і особистий внесок здобувача.

У першому розділі наведено огляд наукової літератури за темою дисертаційної роботи. Коротко висвітлено основи коливальної спектроскопії, методи ІЧ- та Раманівської спектроскопії, принципи поверхнево-підсиленої спектроскопії (SEIRA/SERS), описано властивості тестових молекул тиміну і гліцину, а також новітні підходи до пояснення механізмів поверхневого підсилення у плазмонно-магнітних наноструктурах.

У другому розділі описано експериментальні методики синтезу та характеризації наноструктур на основі Fe_3O_4, допованих благородними металами. Наведено методики хімічного осадження, ротаційно-корозійного диспергування та підготовки розчинів тестових молекул, а також комплекс фізико-хімічних методів дослідження складу, морфології та оптичних властивостей нанокомпозитів. Описано обладнання, що використовувалося для реалізації коливальної спектроскопії та SEIRA/SERS ефектів.

У третьому розділі представлено результати дослідження нанокомпозитів Fe_3O_4–Au як підсилювальних наноплатформ для детектування молекул гліцину за допомогою SEIRA та SERS. Показано, що допування магнетиту золотими наночастинками сприяє формуванню плазмонно-активних підсилювальних центрів на поверхні наноструктур (при цьому зберігаючи їхні магнітні властивості) і забезпечує зростання спектрального сигналу гліцину. Окрему увагу приділено впливу орієнтації молекули на селективність спектрального підсилення.

У четвертому розділі подано результати дослідження нанокомпозитів Fe_3O_4–Ag як підсилювальних наноплатформ для детектування молекул тиміну. Проаналізовано морфологічні, структурні та оптичні властивості нанокомпозитів Fe_3O_4–Ag. Показано, що хемосорбція тиміну на Fe_3O_4–Ag сприяє підсиленню SEIRA та SERS-сигналу, а також, що координація тиміну з Ag у Fe_3O_4–Ag відбувається переважно через депротонований атом N1 тиміну та частково через атом N3.

У п'ятому розділі описано результати дослідження нанокомпозитів Fe_3O_4–Pt (отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування) як підсилювальних наноплатформ для SEIRA/SERS-детектування тиміну. Встановлено, що хемосорбція тиміну на поверхні Fe_3O_4–Pt відіграє головну роль у плазмонному підсиленні, а координація молекули відбувається через карбонільні групи та через атом азоту N1. Отримані результати співставлено з результатами для аналогічних систем Fe_3O_4–Au та Fe_3O_4–Ag.

Дисертація є завершеною науковою працею, яка відповідає вимогам до досліджень такого рівня. Матеріал викладено послідовно, з належним обґрунтуванням постановки задач, вибору методів дослідження та інтерпретації отриманих результатів. Оформлення дисертації в основному відповідає вимогам до кваліфікаційних наукових робіт такого рівня.

Зауваження та рекомендації

1. У першому розділі роботи, де наведено огляд літератури, замало ілюстративного матеріалу стосовно умов виникнення плазмонного резонансу, особливо «гарячих точок» (hot spots), а також структури наночастинок (особливо для комбінованих наноструктур). Також бажано б було подати структурні формули модельних біологічних молекул тиміну та гліцину.

2. Текст роботи містить певну кількість граматичних, синтаксичних та пунктуаційних помилок.

3. У тексті роботи відсутня нумерація формул, що іноді ускладнює сприйняття відповідного матеріалу.

4. Частина списку використаних джерел оформлена не за вимогами, іноді відсутні назви журналів, рік видання, том, сторінки і, навіть, прізвища авторів.

5. У тексті роботи зустрічаються жаргонні вирази (с.38, «еластичне» та «нееластичне» розсіяння замість загальноприйнятих «пружне» та «непружне» розсіяння; с.58, «LSPR-резонанс зсувається у довші хвилі» замість «LSPR-резонанс зсувається у бік більших значень довжин хвиль», і т. п., а також певні неузгодження числових даних (с.34, дальня область ІЧ випромінювання «400÷10 $см^{-1}$» – це вже початок радіодіапазону, і т. п.).

6. Починаючи з параграфа 2.5.3 і далі по тексту, підпис до рис.4.5: не вдале означення UV-спектроскопії: в роботі цей термін означає лише оптичне поглинання, проте в науковій літературі цей термін означає не лише поглинання, а й люмінесценцію (для органічних сполук – флюоресценцію та фосфоресценцію).

7. Для спектральних приладів не наведено значення спектральної ширини щілини, зокрема Shimadzu UV-1800. В зв'язку з цим постає питання, чи є правомірним вести мову про спектральний зсув з 569 нм до 566 нм плазмонної смуги поглинання наносистеми Fe_3O_4–Au при додаванні до нього гліцину (с.101, рис.3.5,б) і пояснювати цей зсув саме взаємодією з гліцином?

8. На рисунках 1.6., 3.3., 5.3 присутні підписи недержавною (англійською) мовою. На рисунках 2.6, 3.1, 4.1, 5.1 не видно написів навіть при збільшенні масштабу. На рисунку 5.4 варто було б рознести залежності струму, опору та діелектричної проникності на різні рисунки.

9. Для дифрактограм (рис.3.3, 4.3) бажано було б пояснити зміст цифр в дужках.

10. Не пояснено природу та/або причину виникнення деяких смуг у спектрах, а саме: ν=3382 см$^{-1}$ та ν=3250 см$^{-1}$ у FTIR-спектрах Fe_3O_4–Ag з тиміном (рис.4.6, с.120); широкої довгохвильової смуги в діапазоні λ=300÷700 нм (рис.4.5,б, с.118) та смуг з максимумами λ=708/711 нм в УФ-видимих спектрах поглинання тиміну/ Fe_3O_4–Pt з тиміном (рис.5.8,б, с.138).

11. Не вказано, діелектричні проникності яких середовищ (ε_1 та ε_2) наведено у формулі (1) на с.153.

12. На рис.4.5б (с.118) подані UV–VIS спектри поглинання для тиміну з наноструктурами Fe_3O_4–Ag та чистого тиміну. Автор роботи пов'язує зміну оптичної густини поглинання з невеличким підсиленням за допомогою Fe_3O_4–Ag, хоча ця зміна є незначною і може бути пов'язана з експериментальною похибкою.

Проте зроблені зауваження жодним чином не знижують високу наукову якість, достовірність та практичну цінність основних результатів роботи і стосуються, в основному, оформлення роботи.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Враховуючи актуальність, наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, вважаю, що дисертаційна робота М.В.Раллєва «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 постанові КМ України № 44 від 12.01.2022 р. «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 Раллєв Максим Віталійович **заслуговує** на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія.

Офіційний опонент:
доцент кафедри експериментальної фізики
фізичного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка
кандидат фіз.-мат. наук, доцент Кудря В.Ю.

Підпис Кудрі В.Ю засвідчую:
декан фізичного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка
доктор фіз.-мат. наук, професор Кондратенко С.В.