

Голові разової спеціалізованої ради
Інституту фізики НАН України
доктору фізико-математичних наук, професору,
завідувачу відділу оптичної квантової
електроніки Інституту фізики НАН України
Васнецову Михайлу Вікторовичу

Відгук

офіційного опонента – Стрельчука Віктора Васильовича
доктора фізико-математичних наук, професора, провідного
наукового співробітника
Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України
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”***

поданої на здобуття ступеня доктора філософії у галузі знань
10 – Природничі науки за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія

**Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з науковими напрямкам,
планами, темами.**

Актуальність дисертаційної роботи Раллева Максима Віталійовича зумовлена високою перспективністю застосування оптичних методів коливної інфрачервоної та Раманівської мікро-спектроскопії для розв'язання фундаментальних і прикладних задач у фізиці наноструктур, плазмоніці та біофотоніці. Важливим аспектом таких досліджень є встановлення фундаментальних закономірностей залежності спектрально-коливних властивостей органічних сполук від їхньої хімічної будови. Для розв'язання таких задач часто використовується ефект локалізованого поверхневого плазмонного резонансу, який виникає у металевих наночастинках благородних металів під дією електромагнітного поля падаючої світлової хвилі. Це дозволяє отримувати гігантську концентрацію локального електричного поля у субхвильових областях поблизу поверхні частинки, коли частота збуджуючого випромінювання збігається з частотою коливань електронного газу. Такі дослідження є надзвичайно перспективними для біосенсорики і медицини (виявлення наднизьких концентрацій молекул (ДНК, віруси, токсини), фототермічної терапії ракових захворювань, фотовольтаїки (сонячні елементи), фотокаталізи).

Попри активне застосування методів поверхнево-підсиленої оптичної мікроспектроскопії для аналізу органічних сполук, внесок хімічного та електромагнітного механізмів у підсиленні інфрачервоного поглинання та непружного розсіювання світла для біомолекул аденіну й тиміну, адсорбованих на гібридні магнітно-плазмонні наноккомпозити Fe_3O_4 -М (Au, Ag, Pt) все ще залишаються недостатньо вивченими. Поєднання магнетиту з наночастинками благородних металів дозволяє одночасно сумістити швидке маніпулювання/концентрування частинок та збудження локальних поверхневих плазмонних коливань в металічних наноструктурах. Наразі для дослідження процесів реалізації SEIRA та SERS ефектів актуальним був вибір тестових біологічно важливих молекул із наявними коливальними смугами в ІЧ та Раман-спектрах: тимін – азотиста основа ДНК (гетероциклічна система з карбонільними групами), а гліцин – найпростіша

амінокислота (амінокарбована кислота, що здатна існувати у цвітер-іонній та моноіонній формах). Дослідження таких ефектів мають ключове фундаментальне значення для розуміння особливостей процесів взаємодії оптичного випромінювання з біоорганічною речовиною на нанорівні.

Дисертаційна робота Максима Раллєва “Ефекти та механізми підсилення оптичних переходів молекул тиміну та гліцину на комбінованих наноструктурах Fe_3O_4 допованих благородними металами” є без сумніву актуальною та своєчасною.

Дисертаційна робота виконувалась на базі на базі Міжнародної лабораторії поверхнево-підсиленої коливальної спектроскопії Інституту фізики НАН України в рамках виконання проекту № 21БФ51-07 «Електронно-оптичні процеси в 1D та 2D розмірних наносистемах, перспективних для новітніх застосувань у наноелектроніці, енергетиці та нанобіомедицині» (2023); проекту NATO SPS (NUKR.SFPP) G5980 за програмою “Наука заради миру і безпеки” — “Гнучкі 19 наносегнетоелектрики для швидкого охолодження бойової електроніки (FRAPCOM)” (2023–2025); гранту № PH/23-2023 “Вплив розмірних ефектів на електрофізичні властивості графен-сегнетоелектричних наноструктур” (реєстраційна картка в УкрІНТЕІ: 0123U102727), проекту НФД України No. 2023.03/0132 “Багатократно вироджені метастабільні стани спонтанної поляризації в наноперіодах: теорія, експеримент та перспективи цифрової наноелектроніки”.

Загальні відомості про структуру дисертації та аналіз її змісту

Дисертаційна робота Раллєва Максима Віталійовича є завершеним науковим дослідженням виконаним на належному теоретичному і експериментальному рівнях. Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг, кількість ілюстрацій та структура викладення матеріалу відповідають встановленим вимогам до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі дослідження, об'єкт, визначено об'єкт предмет і предмет дослідження, наведено методи дослідження. Вказано наукову новизну та практичну значущість отриманих результатів, а також наведено список публікацій за темою дисертації.

В першому розділі приведено огляд сучасних оптичних методів поверхнево-підсиленої спектроскопії, зокрема раманівської мікроспектроскопії (SERS) та інфрачервоної спектроскопії поглинання (SEIRA) як неруйнівних методів дослідження молекулярних структур. Особливу увагу приділено аналізу механізмів підсилення оптичних переходів біоорганічних молекул адсорбованих підкладках із благородних металічних наноструктур. Проаналізовано механізми взаємодії молекул тиміну і гліцерину з благородними металічними наночастинками у магніто-плазмонних гібридних композитних матеріалах Fe_3O_4 -M (Au, Ag, Pt) та особливості її прояву у спектрах SERS і SEIRA. Відзначено перспективність таких системи для створення підкладок нового покоління, як для підсилення сигналу, так і для керованого збирання і сортування наночастинок магнітним полем з метою селективної взаємодії з аналізованими молекулами. Наведено огляд літератури по темі дисертації який відображає сучасний рівень досліджень у даній галузі.

В другому розділі наведено детальний опис методик приготування досліджуваних зразків гібридних матеріалів та експериментальних фізико-хімічних методів їх характеристики. Детально описана технологія синтезу гібридних нанокompозитів на основі наночастинок магнетиту модифікованих платиною методом ротаційно-корозійного диспергування, і модифікованих частинками золота і срібла методом хімічного осадження. Описано застосовані фізико-хімічні методи дослідження. Методична частина викладена достатньо деталізовано.

В третьому розділі наведено результати дослідження композитних магнітно-плазмонних гібридних наноструктур молекули гліцину – магнетит Fe_3O_4 – НЧ Au. Оцінено перспективність використання наногібридів Fe_3O_4 –Au як активних підкладок для детектування біомолекул гліцину методами поверхнево-підсиленої SEIRA/SERS

спектроскопії. Реалізовано підхід до створення плазмонно-магнітних наногібридів Fe_3O_4 -Au, що забезпечують синергетичний ефект: збудження локалізованого поверхневого плазмонного резонансу для значного підсилення SERS та SEIRA-сигналів, а також керований магнітний відгук ядра магнетиту для швидкого концентрування наночастинок у зоні реєстрації. Експериментально досліджено взаємодію наногібридів Fe_3O_4 -Au з тестовими молекулами гліцину. Для комплексної атестації та аналізу наноструктур Fe_3O_4 і Fe_3O_4 -Au застосовано методи рентгенівської дифракції (XRD), термогравіметрії та диференційного термічного аналізу (TG/DTG, DTA), хіміко-аналітичні дослідження, CEM і TEM мікроскопію, а також UV-Vis, FTIR та мікро-KPC спектроскопію. Для наногібридів Fe_3O_4 -Au отримано ефект SEIRA та SERS підсилення інтенсивності коливних мод молекул гліцину. Досліджено залежність селективного підсилення окремих коливальних мод гліцину у SEIRA-спектрах від характеру просторової орієнтації молекул гліцину відносно інтерфейсу підкладки.

В четвертому розділі наведено результати дослідження тиміну з використанням універсальних SERS та SEIRA підсилюючих магнітно-плазмонних Fe_3O_4 -НЧ Ag підкладок. Запропоновано метод in-situ осадження срібла на Fe_3O_4 без використання низькомолекулярних стабілізаторів який запобігає екрануванню активних центрів наноструктур, що суттєво підвищує ефективність SERS- та SEIRA-підсилення сигналів. Методами CEM, TEM і XRD визначено фазовий склад, морфологію та розмір НЧ Ag у композиті Fe_3O_4 -Ag. Встановлено, що середній розмір агрегатів складає ~ 150 нм, тоді як розмір окремих частинок ~ 20 нм. Методом UV-VIS спектроскопії підтверджено появу смуги поглинання поверхневого плазмонної моди НЧ срібла із максимумом в околі ~ 400 – 420 нм. Представлено результати дослідження підсилювальних властивостей композита тимін- Fe_3O_4 -Ag методами SEIRA- та SERS-спектроскопії, а також визначено границі виявлення тестових молекул. На основі порівняльного аналізу спектрів чистого тиміну та систем Thy/ Fe_3O_4 і Thy/ Fe_3O_4 -Ag оцінено внески електромагнітного й хімічного механізмів підсилення коливальних мод молекули тиміну, та встановлено можливі геометрії просторової орієнтації адсорбованих молекул. Встановлено, що максимальний коефіцієнт SERS-підсилення для тиміну, адсорбованого на наногібридах Fe_3O_4 -Ag, сягає 62×10^2 . Координація молекул аналіту з поверхнею срібла реалізується переважно через депротонований центр N1 із незначним внеском взаємодії через центр N3. Як наслідок, адсорбований тимін зберігає вільні функціональні групування ($-\text{NH}$), що відкриває можливості для подальшої кон'югації з біомолекулами чи лікарськими засобами у біомедичних застосуваннях.

В п'ятому розділі представлено результати SEIRA/SERS-детектування молекул тиміну з використанням наногібриду Fe_3O_4 -Pt, синтезованого методом ротаційного корозійного диспергування. CEM і рентгенівські дослідження показали, що композит складається із агрегатів з розміром до 150 нм, а розмір окремих НЧ Pt ~ 20 – 30 нм. UV-VIS спектри нанокомпозитів Fe_3O_4 -Pt містять широкі низькоінтенсивні смуги поглинання в областях ~ 245 – 250 нм і ~ 430 – 450 нм, які відповідають коливним модам локалізованого поверхневого плазмонна з широким статистичним розподілом розмірів НЧ Pt і неоднорідністю їх форми. Показано високу ефективність наногібридів Fe_3O_4 -Pt для SEIRA- та SERS-детектування тиміну. Коефіцієнти підсилення становили до 25 та 33 разів відповідно, а їхня величина суттєво залежить від характеру взаємодії та просторової орієнтації молекул на інтерфейсі. Аналіз SEIRA- та SERS-спектрів свідчить про хемосорбційну взаємодію тиміну з наноструктурами Fe_3O_4 -Pt, що супроводжується реорганізацією системи водневих зв'язків та координацією молекул тиміну через атом нітрогену N1. Утворення координаційного зв'язку Pt-N1 підтверджується зменшенням інтенсивності валентних коливань $\nu(\text{N-H})$ в околі 3190 – 3400 cm^{-1} . Показано, що в системі Fe_3O_4 -Pt визначальну роль відіграє хемосорбція тиміну, яка реалізується переважно через карбонільні групи (C=O) та, меншою мірою, через атоми нітрогену N1. Появу додаткових смуг поглинання в областях ~ 744 та ~ 830 cm^{-1} приписано комбінованим коливальним модам за участю молекул тиміну та внеску зв'язків Pt-N або Pt-O. Сукупно ці спостереження

підтверджують сильну селективну взаємодію тиміну з наногібридами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$, яка включає хемосорбцію через карбонільний кисень, слабку координацію через центр N1 та перебудову системи водневих зв'язків. Отримані результати порівняно з аналогічними даними для наногібридних композитів з Fe_3O_4 , допованих Au- та Ag наночастинок.

Дисертація є завершеною науковою працею, що повністю відповідає встановленим вимогам. Обґрунтованість і достовірність висновків забезпечені коректною постановкою задач, комплексним використанням сучасних методів та обладнання.

Наукова новизна результатів дисертаційної роботи полягає в наступному:

1. Створено універсальні магнітно-плазмонні підкладки на основі наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$), одержаних шляхом in-situ допування благородними металами без використання низькомолекулярних стабілізаторів. Поєднання магнітних і плазмонних властивостей у цих підкладках забезпечує надчутливе та відтворюване детектування біомолекул методами SERS/SEIRA спектроскопії;

2. На основі аналізу SEIRA спектрів системи гліцин- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ встановлено хемосорбційну взаємодію біомолекул гліцину з поверхнею наночастинок за механізмом місткової бідентатної координації карбоксилатних груп (COO^-). Доведено, що вільні аміногрупи ($-\text{NH}_2$) є доступними для подальшої кон'югації з біомолекулами або ліками. Для досліджуваної системи продемонстровано SERS-підсилення до $\sim 10^3$ для віяльних коливань CH_2 та валентних коливань $\nu(\text{COO}^-)$ в околі $\sim 1325 \text{ cm}^{-1}$;

3. Методами ІЧ- та КР-спектроскопії доведено хемосорбцію тиміну на поверхні наногібрида $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ шляхом утворення комплексів із наночастинками срібла через атоми нітрогену. Перерозподіл інтенсивностей смуг валентних коливань N1H і N3H свідчить про депротонування центру N1H і переважну координацію молекул тиміну до поверхні металу через атом N1, тоді як через центр N3 взаємодіє лише незначна їх частина. Максимальний коефіцієнт SERS-підсилення становить порядку $\sim 62 \times 10^2$, а селективний характер підсилення коливальних мод тиміну підтверджує залежність ефекту підсилення типу взаємодії та орієнтації молекул аналіту відносно поверхні наночастинок срібла.

4. Доведено перспективність наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ як активних підкладок для SEIRA- та SERS-аналізу тиміну, де коефіцієнти підсилення сигналів становили до 25 та 33 разів, відповідно. Величина ефекту підсилення визначається просторовою орієнтацією молекул тиміну та характеру їх взаємодії з наногібридним інтерфейсом. Встановлено, що ключову роль у підсиленні відіграє хемосорбція молекул переважно через карбонільні групи (C=O) та, меншою мірою, через атоми нітрогену N1.

5. Вперше оцінено ефективність посилення сигналів для тестових молекул (тиміну та гліцину) на наногібридах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ і встановлено ієрархію їхньої плазмонної активності в ряду: $\text{Ag} > \text{Au} > \text{Pt}$.

Таким чином, отримані результати мають наукову новизну та поглиблюють існуючі уявлення про фізику плазмонно-магнітних гібридних наносистем і формують надійне науково-технічне підґрунтя для розробки функціональних наноматеріалів із керованими оптичними та біомедичними властивостями.

Ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків

Основні наукові результати дисертаційної роботи є обґрунтованими, що підтверджується використанням відтворюваних технологій створення наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ допованих наночастинками благородних металів і добре апробованих сучасних взаємодоповнюючих експериментальних методів досліджень, а також комплексним підходом до аналізу досліджуваних ефектів і явищ. Новизна основних наукових висновків підтверджуються публікаціями результатів досліджень в провідних фахових виданнях та їх апробацією на міжнародних конференціях.

Повнота викладення наукових результатів в опублікованих працях.

За результатами дисертаційної роботи опубліковано 5 наукових праць у фахових журналах індексованих у нануковометричній базі Scopus (Mol. Cryst. Liq. Cryst. 770, Issue 5 (2026) 774 (Q3); Mol. Cryst. Liq. Cryst. 769, Issue 1 (2025) 179 (Q3); Mol. Cryst. Liq. Cryst. 768 Issue 3 (2024) 89 (Q3); PHYSICAL REVIEW B 110 (2024) 224110; AIP Advances 14 (2024)

095124), та 12 тезах доповідей на українських та міжнародних конференціях. Зміст наукових праць в достатній мірі викладено у основних положеннях дисертації.

Наукове та практичне значення результатів дисертації полягає у встановленні фізичних механізмів поверхнево-підсиленої мікроспектроскопії при використанні гібридних плазмонно-магнітних наночастинок. Отримані результати щодо молекул тиміну та гліцин можуть бути використані при створенні вискоєфективних SERS/SEIRA-активних підкладок, придатних для детектування надмалих кількостей біоорганічних молекул і хімічних сполук.

Зауваження та рекомендації по роботі. Поряд із загальною позитивною оцінкою дисертаційної роботи, доцільно висловити кілька зауважень:

1. У тексті дисертації недостатньо чітко відзначено новизну отриманих результатів в результаті дослідження магнітно-плазмонних гібридних наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ (Au, Ag, Pt) в порівнянні з існуючими літературними даними.

2. У деяких випадках аналіз експериментальних даних має переважно описовий характер і потребує більш доказового обґрунтування зроблених висновків. Зокрема:

- при аналізі UV-VIS-спектрів поглинання наногібридів гліцин- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ (стор.101) автор лише констатує факт зміщення смуг без відповідної фізичної інтерпретації. Зокрема, зазначається, що декорування магнетиту НЧ золота зумовлює зсув його власної смуги поглинання від ≈ 252 нм до ≈ 294 нм (рис. 3.5, а), проте природа цієї смуги та причини її зсуву залишаються нез'ясованими.

- аналогічно, для системи гліцин- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ зафіксовано зсув смуг від 228 до 276 нм та зсув широкої плазмонної смуги НЧ золота від 569 до 566 нм (рис. 3.5, б), однак детальний аналіз таких змін відсутній. Аналогічне зауваження стосується і до пояснення результатів наведених на рис. 4.5,а (стор.118) і відмінність цих результатів із UV спектрами при добавці тиміну (рис.4.5б);

- детального аналізу і пояснень потребують також UV спектри поглинання для наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$, представлених на рис.5.8,а і рис.5.8,б (стор.138).

3. У п'ятому розділі (§5.7, стор.146–149) представлено результати оптичних раманівських і ІЧ досліджень впливу умов синтезу та температури термічної обробки на процеси фазоутворення та співіснування гексагональної (h- LuFeO_3) та орторомбічної (o- LuFeO_3) модифікацій фериту лютецію (стаття здобувача "*Temperature-induced hexagonal-orthorhombic phase transition in lutetium ferrite nanoparticles*". *AIP Advances*, 14, 2024, 095124). Ці результати є цікавими з фізичної точки зору, проте здобувачу варто чіткіше окреслити їхній зв'язок із метою дисертаційного дослідження - *механізми підсилення оптичних переходів молекул тиміну та гліцину на комбінованих наногібридах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$.*

4. У п'ятому розділі (§5.8, стор.150-152) поряд із результатами для $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ представлено результати дослідження методом ІЧ спектроскопії нанопорошків $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ із різною концентрацією Bi (0,90 і 0,95) і Sm (0,10 і 0,05) (стаття здобувача "*Reentrant polar phase induced by the ferroionic coupling in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ nanoparticles*" *Physical Review B* 110 (2024) 224110). В цій роботі досліджено вплив розмірних ефектів та фероїонного зв'язку на фазовий стан оксидної матриці, . впорядкування різних фероїонних сегнетоелектричних фаз у мультифероїдних наночастинок у наночастинок $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Запропоновано наукове припущення, що фероїонна взаємодія здатна генерувати сильні локальні електричні поля поблизу поверхні сегнетоелектричних наночастинок. Цей ефект може впливати на інтенсивність та селективність підсилення коливних мод в SEIRA експериментах навіть за відсутності плазмонних наночастинок благородних металів. Водночас експериментальне підтвердження реалізації цього безплазмонного механізму потребує проведення

окремих систематичних досліджень, що не є метою даної дисертації. Здобувачу рекомендується чіткіше аргументувати доцільність представлення цих даних у дисертаційній роботі.

5. У тексті дисертації зустрічаються редакційні та термінологічні неточності. В роботі зустрічають технічні помилки. Наприклад, у англomовній анотації зазначено 2025 рік, тоді як на титульній сторінці української версії вказано 2026 рік. У списку опублікованих праць здобувача (стор. 10) наведено неповні бібліографічні дані (відсутні відомості про співавторів, рік видання, том та сторінки). у назві розд.1.3 допущено орфографічні помилки (“Механізми підсилення оптичних переходів біооганічних молекул адсорбованих на благородних наноструктурах”); на рис 4.3 відсутні позначення всіх рентгенівських рефлексів досліджуваної структури (стор.115).

Вказані недоліки не знижують у цілому позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота оформлена у відповідності до вимог Міністерства освіти і науки України. Основні положення та результати дисертаційного дослідження, які виносяться на захист, повною мірою та своєчасно опубліковані у провідних фахових наукових виданнях..

Загальний висновок та оцінка дисертації

Актуальність, наукова новизна та практичне значення результатів дисертаційної роботи Раллева Максима Віталійовича “Ефекти та механізми підсилення оптичних переходів молекул тиміну та гліцину на комбінованих наноструктурах Fe_3O_4 допованих благородними металами”, 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 Раллев Максим Віталійович **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.Є.Лашкарьова НАН України

Віктор СТРЕЛЬЧУК

Підпис В. В. Стрельчука засвідчую:

