РЕЦЕНЗІЯ

доктора хімічних наук, професора,
професора кафедри хімії та експертизи харчової продукції
навчально-наукового інституту біології, хімії та біоресурсів
Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича
Фочука Петра Михайловича
на дисертаційне дослідження **Короп Аліни Олександрівни**
«Фотостимульований синтез та сенсорні властивості наночастинок срібла»

Актуальність дисертаційного дослідження

Контроль форми та розміру одержуваних наночастинок можна здійснювати за допомогою фотостимульованого синтезу – опромінюючи розчин зародків світлом із різною довжиною хвилі. Завдяки високому ступеню кристалічності зародків та можливості керувати положенням плазмонного резонансу шляхом опромінення, можна утворювати наперед задані форми наночастинок з високим виходом. Незважаючи на високий прикладний потенціал методу, багато його аспектів залишаються недостатньо вивченими і потребують подальших досліджень. Тому актуальною є розробка нових, екологічно безпечних та економічно вигідних методів синтезу цих наноматеріалів.

Дисертаційну роботу Короп Аліни Олександрівни присвячено встановленню закономірностей фотостимульованого синтезу наночастинок срібла різної морфології у водних розчинах, з'ясуванню ролі енергії фотонів та окисно-відновних властивостей стабілізатора у встановленні кінцевої форми наночастинок срібла, а також експериментальному дослідженню і комп'ютерному моделюванню сенсорних властивостей одержаних наноструктур.

Зважаючи на все вищезгадане, дисертаційна робота Короп Аліни Олександрівни «Фотостимульований синтез та сенсорні властивості наночастинок срібла» є актуальною і перспективною у застосуванні для подальшого синтезу наночастинок срібла із заданими наперед параметрами плазмонної чутливості.

Тему дисертації затверджено рішенням Науково-технічної ради Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, протокол № 11 від 11 листопада 2020 року.

Зв'язок роботи з державними програмами, планами, темами

Дисертаційне дослідження відповідає науковій тематиці кафедри хімії та експертизи харчової продукції Навчально-наукового інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича у межах держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України «Пошук оптимальних умов синтезу квантових точок нового покоління із нетоксичних елементів для світлоперетворюючих пристроїв» № державної реєстрації: 0116U001447, «Неорганічні матеріали для детекторів йонізуючого випромінювання та сенсорів нового покоління» № державної реєстрації: 0120U104711.

Робота виконувалася в межах наукових дослідних робіт Міністерства освіти і науки України для молодих учених «Оптично активні багатошарові матеріали на основі напівпровідникових наночастинок типу $A^{I}B^{III}C^{VI}$ та полімерів» № державної реєстрації: 0123U100858, «Пошук оптимальних умов синтезу квантових точок нового покоління із нетоксичних елементів для світлоперетворюючих пристроїв» № державної реєстрації: 0119U100728, «Екологічно безпечні квантові точки $AgInS_2$ та $CuInS_2$ як основа сенсорних систем для моніторингу шкідливих домішок у воді» № державної реєстрації: 0126U002507 та грантів Simons Foundation "Novel functional materials and biologically active compounds", "Advanced functional materials for food and energy applications", "Materials for food safety, energy production and water purification".

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків, рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Обґрунтованість і достовірність одержаних результатів та зроблених на їх основі висновків зумовлені:

– послідовними експериментальними дослідженнями з використанням сучасних методів: оптична спектроскопія поглинання та фотолюмінесценції,

просвічувальна і сканувальна мікроскопії, рентгеноструктурний та енергодисперсійний аналізи; спектроскапія комбінаційного розсіювання;

– багаторазовими повтореннями експериментальних досліджень та контрольними експериментами з метою відтворення одержаних результатів;

– порівнянням одержаних результатів дослідження з іншими опублікованими дослідженнями;

– оприлюдненням результатів досліджень у фахових виданнях і наукових журналах, індексованих у наукометричній базі даних Scopus, а також їх апробацією на наукових конференціях.

Основні положення дисертації, висновки та рекомендації є обґрунтованими та достовірними і базуються на основі значного об'єму експериментально одержаної інформації. Результати досліджень опрацьовано із застосуванням сучасних методів аналізу експериментальних даних.

Структура дисертації

Дисертаційне дослідження складається з анотацій двома мовами, списку опублікованих праць автора, переліку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (158 позицій) та двох додатків (список публікацій за темою дисертації та апробація матеріалів дисертації). Загальний обсяг роботи — 154 сторінки, робота містить 44 рисунки.

У першому розділі проаналізовано літературні дані за темою роботи, за результатами літературного огляду виокремлено низку невирішених питань, що визначили напрями подальшого дослідження. У другому розділі наведено опис експериментальних методів дослідження, матеріалів та реактивів, що використовувалися у дисертаційній роботі. У третьому розділі наведено результати фотостимульованого синтезу, охарактеризовано одержані зразки та встановлено, що змінюючи лише довжину хвилі опромінення, з одного вихідного розчину можна селективно одержувати декаедричні або призматичні наночастинки срібла, а шлях перетворення задається окисно-відновним потенціалом стабілізатора. У четвертому розділі запропоновано термодинамічний підхід до пояснення кінцевої морфології наночастинок срібла

під час фотостимульованого синтезу, що залежить лише від енергії фотона. У п'ятому розділі досліджено сенсорні властивості наночастинок срібла експериментально та методом комп'ютерного моделювання. Зіставлення різних способів оцінки плазмонної чутливості показало їхню узгодженість.

Основні результати дисертації опубліковано у чотирьох публікаціях у періодичних наукових виданнях, що індексуються у наукометричній базі даних Scopus, трьох апробаційних матеріалах та одній публікації, яка додатково відображає наукові результати дисертації.

Наукова новизна

Результати і висновки дисертації, які становлять наукову новизну, включають наступні аспекти:

– вперше запропоновано універсальну термодинамічну модель вибору форми НЧ срібла під час фотостимульованого синтезу, яка залежить лише від енергії фотона;

– вперше досліджено вплив окисно-відновного потенціалу стабілізатора на перебіг фотостимульованого перетворення сферичних зародків срібла на прикладі структурно близьких цитрат-, бензоат- і саліцилат-йонів;

– виявлено і вперше кількісно інтерпретовано тимчасовий гіпсохромний зсув локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) при розведенні золей декаедрів і призм як десорбцію адсорбованих йонів Аргентуму та запропоновано використовувати його як показник завершеності синтезу;

– вперше інтегровано декаедричну форму НЧ у програмний комплекс MNPBEM для середовища MATLAB;

– вперше побудовано двовимірні карти плазмонної чутливості нанодекаедрів срібла в координатах «довжина ребра–товщина» у водних розчинах.

Отримані результати мають новизну і слугують основою для створення оптимальних сенсорів на основі наночастинок срібла, синтезованих фотостимульованим методом.

Практичне значення одержаних результатів

Одержані результати дають змогу здійснювати планування та цілеспрямований синтез наночастинок срібла декаедричної та призматичної форм. Відсутність гіпсохромного зсуву ЛППР під час розведення може слугувати спектроскопічною ознакою завершеності синтезу. Розширений новою геометричною формою інструментарій MNPBEM придатний для повного моделювання електромагнітних властивостей НЧ такої форми без втрати точності порівняно з наближеними формами. Побудовані карти чутливості можуть слугувати інструментом попереднього вибору геометричних параметрів НЧ срібла під час проєктування плазмонних сенсорів у видимому діапазоні.

До дисертації виникли наступні зауваження:

1. Дублюються деякі пояснення абревіатур, наприклад, (ЛППР). Всі скорочення варто було вказати на самому початку.
2. Прізвища деяких авторів написані кирилицею, а деякі – латиницею (стор. 44).
3. Зустрічаються невдалі вирази та формулювання: «зниженням густини потужності», «адатом», …
4. Згідно з назвою підрозділу 3.2 «Залежність розміру декаедричних НЧ срібла від довжини хвилі опромінення», в кінці підрозділу повинен бути висновок, якою є ця залежність.
5. Не зовсім зрозумілі формулювання: «Отже, теорія Viswanath пропонує єдину кількісну вісь – рушійну силу, яка є спільною для будь-якого реагенту і застосовна за кімнатної температури», «карта положення максимуму ЛППР декаедричних НЧ срібла залежно від їхньої товщини та довжини ребра у воді» (рис. 5.3), «найбільше зміщення піка ЛППР у довгохвильову область спостерігається для великих НЧ з мінімальною товщиною».
6. Не зовсім зрозуміло, чому енергія фотонів є визначальним чинником розміру й морфології НЧ («зміна довжини хвилі опромінення лише на 12 нм змінює середній діаметр декаедрів від 34 до 50 нм»).

7. «Виявлено та кількісно інтерпретовано тимчасовий гіпсохромний зсув ЛППР внаслідок розведення золей (~50 нм для декаедрів і ~100 нм для призм) як десорбцію адсорбованих йонів Аргентуму, що відповідає зростанню концентрації носіїв заряду на ~20 % і ~25 % відповідно». Як пов'язана концентрація носіїв заряду з оптичними властивостями наночастинок?

Відомості про дотримання академічної доброчесності

Дисертаційне дослідження Короп Аліни Олександрівни є оригінальною науковою працею, а при використанні джерел інших наукових робіт обов'язково вказуються посилання на них. У роботі відсутні ознаки порушення академічної доброчесності.

Висновки й основні положення дисертації мають наукову новизну, високу теоретичну та практичну цінність. Дисертаційне дослідження та публікації автора виконані на достатньо високому науковому рівні, наукова новизна, висновки, їх обґрунтованість, рівень виконання поставленого наукового завдання та оволодіння здобувачем методологією наукової діяльності відповідають вимогам, що висуваються до праць такого рівня.

Загальний висновок

Дисертаційна робота Короп Аліни Олександрівни «Фотостимульований синтез та сенсорні властивості наночастинок срібла», подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

За своїм змістом, рівнем наукової новизни, ступенем завершеності та практичною значущістю, дисертаційна робота відповідає вимогам, що ставляться до кваліфікаційних наукових праць на здобуття ступеня доктора філософії, а саме «Порядку присудження ступеня доктора філософії та припинення дії рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 12.01.2022 р. (зі змінами, внесеними Постановами Кабінету Міністрів України № 341 від

21.03.2022 р., № 502 від 19.05.2023 р., № 507 від 03.05.2024 р. та № 1240 від 07.10.2026 р.), а також «Вимогам до оформлення дисертацій», затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. (зі змінами і доповненнями, внесеними Наказом Міністерства освіти і науки України № 759 від 31.05.2019 р.).

Вважаю, що Короп Аліна Олександрівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Рецензент:

доктор хімічних наук, професор,
професор кафедри хімії та експертизи
харчової продукції
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича **Петро ФОЧУК**

Підпис Фочука П. засвідчую
Учений секретар Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича
Мартовська К.
"27" жовтня 2026 р.