ВІДГУК

офіційного опонента, доктора хімічних наук, професора,
провідного наукового співробітника Інституту хімії поверхні
ім. О. О. Чуйка НАН України
Єременко Ганни Михайлівни
на дисертаційну роботу **Короп Аліни Олександрівни**
«Фотостимульований синтез та сенсорні властивості наночастинок срібла»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

Актуальність дисертаційного дослідження

Дисертаційна робота Короп Аліни Олександрівни присвячена керованому фотостимульованому та хімічному синтезу наночастинок (НЧ) срібла.

Унікальні оптичні властивості наночастинок срібла зумовлені тим, що вони підтримують поверхневий плазмонний резонанс – електрони на поверхні частинки коливаються під дією світла. Положення цього резонансу визначається розміром, формою частинки та діелектричною проникністю середовища. Тому, змінюючи форму, можна «налаштовувати» колір і спектр поглинання матеріалу. Це основа для сенсорів, біосенсорів та оптичних пристроїв. Сенсори на основі наночастинок срібла можуть використовуватися як для моніторингу забруднень води, контролю якості харчової продукції, медичної діагностики, так і для підсилення раманівського сигналу (SERS).

Класичний хімічний синтез часто дає суміш наночастинок срібла різної форми, а для сенсорних застосувань важливою є монодисперсність та вузький розподіл за розмірами. Фотостимульований синтез дозволяє отримати призматичні та декаедричні наночастинки срібла як основний продукт реакції, опромінюючи вихідний розчин світлом із певною довжиною хвилі. Цей метод є простим, але механізм взаємодії світла з поверхнею наночастинок досі недостатньо вивчений, тому потрібні системні

дослідження закономірностей для того, щоб фотостимульований синтез став прогнозованим і відтворюваним.

Якщо відомо, як отримати наночастинки конкретної форми та розміру, а комп'ютерне моделювання коректно показує оптичні властивості таких наночастинок, то можна проєктувати сенсори із наперед заданими характеристиками, скоротивши експериментальний шлях.

Отже, актуальність дослідження полягає у поєднанні великого прикладного потенціалу наночастинок срібла, проблеми контролю форми наночастинок і прогалини в розумінні механізму синтезу. Таким чином, дисертація Короп А. О. відповідає актуальним науковим викликам та технологічним потребам сучасної нанохімії.

Зв'язок роботи з державними програмами, планами, темами

Дисертація виконана на кафедрі хімії та експертизи харчової продукції під керівництвом доктора хімічних наук, доцента Халавки Юрія Богдановича у межах науково-дослідних робіт кафедри «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 науково-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 трьох грантів Simons Foundation.

Ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації

Обґрунтованість та достовірність наукових висновків дисертації забезпечені поєднанням комплексу взаємодоповнюючих сучасних експериментальних методів (оптична спектроскопія, атомно-силова мікроскопія, просвічувальна та сканувальна електронна мікроскопія тощо) та засобів комп'ютерного моделювання і обробки одержаних результатів. Узгодженість результатів між собою та несуперечність їх результатам досліджень авторів у цьому напрямку підтверджує надійність одержаної інформації. Усі основні результати і висновки добре аргументовані.

Обґрунтованість наукових положень також підтверджується:

– наявністю публікацій у провідних міжнародних журналах, індексованих у наукометричній базі даних Scopus;

– результатами апробації на міжнародних наукових конференціях;

– узгодженістю отриманих висновків із актуальними науковими тенденціями в галузі нанохімії.

Таким чином, ступінь обґрунтованості наукової новизни та висновків у дисертації є високим, а самі результати можуть бути впроваджені у подальші прикладні дослідження.

Оцінка змісту дисертації

Дисертаційна робота включає анотацію, зміст, перелік умовних позначень, вступ, п'ять основних розділів, висновки до кожного розділу, загальні висновки, список використаних джерел (159 джерел), додатки (список публікацій за темою дисертації та апробація матеріалів дисертації). Загальний обсяг роботи становить 154 сторінки, робота містить 44 рисунки.

Постановка роботи, анотація та дисертація Короп А. О. сформульовані і написані дуже добре, логічно, детально, з повноцінним аналізом літературних даних і результатів власних досліджень. Літературний огляд є корисним широкому колу студентів та дослідників в області фотоніки колоїдних систем і, на мою думку, заслуговує на окрему публікацію.

Перший розділ аналізує літературні дані щодо плазмонних властивостей НЧ срібла, методів синтезу та принципів сенсорного

застосування, а також природу локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР). Розглянуто фотостимульований синтез — пряме фотовідновлення та плазмонно-опосередкований ріст НЧ, а також три можливі фотофізичні механізми впливу збудження ЛППР на хімічні перетворення (фототермічний ефект, концентрування електромагнітного поля поблизу НЧ та генерація «гарячих» електрон-діркових пар). Проаналізовано механізми роботи НЧ срібла як сенсорів. Показано, що проблема керованого процесу утворення та росту НЧ різних розмірів та форм вивчена недостатньо, тому дослідження, якому присвячена робота А. О. Короп, є актуальним.

У другому розділі описано реактиви, матеріали та експериментальні методи, використані в роботі: двостадійна методика фотостимульованого синтезу НЧ срібла та їх подальше опромінення монохроматичним світлом у радіальному опромінювачі або штативі зі світлодіодами, численні методи дослідження – спектрофотометрію, атомно-силову мікроскопію, сканувальну і просвічувальну електронну мікроскопію, оптичну мікроскопію темного поля, циклічну вольтамперометрію та кондуктометрію, вимірювання електрокінетичного потенціалу, седиментаційної стійкості розчинів НЧ, а також рефрактометрію розчинів НЧ, диспергованих у середовищах з відмінним від води показником заломлення.

У **третьому** розділі представлено результати досліджень фотостимульованого синтезу НЧ срібла. В роботі описана динаміка формування НЧ срібла в розчині $AgNO_3$ за опромінення одного і того ж вихідного розчину сферичних НЧ – «зародків», стабілізованих натрій цитратом. Опромінення синім світлом (λ = 450–462 нм) призводить до утворення декаедричних НЧ, а з пониженням енергії світла (зеленим λ = 515 нм), жовтим (λ = 595 нм) та червоним (λ = 633 нм) – до утворення призматичних НЧ за механізмом фотостимульованого росту, який складається з двох послідовних окисно-відновних стадій: окисне розчинення малих НЧ киснем, розчиненим у воді, та ріст великих НЧ за рахунок

плазмонно-опосередкованого відновлення йонів срібла. Після 45 годин опромінення у розчині наявні повністю сформовані декаедричні наночастинки з вузьким розподілом за розмірами. Досліджено фотостимульовану агрегацію НЧ, стабілізованих натрій бензоатом-одержання кластерів металевих частинок і метамолекул. Важливим параметром, який задає шлях синтезу, є окисно-відновний потенціал стабілізатора. Слабший відновник – цитрат сприяє утворенню термодинамічно стабільних форм НЧ , проміжний по силі бензоат спричиняє агрегацію, а сильний – саліцилат блокує перетворення. Показано вирішальну роль енергії фотонів у визначенні морфології НЧ.

У **четвертому** розділі запропоновано термодинамічний підхід до пояснення утворення наночастинок срібла різної форми під час фотостимульованого синтезу. Застосована універсальна модель, що залежить лише від енергії фотона. За опромінення червоними та зеленими фотонами спостерігається утворення призм в області двовимірного росту. За опромінення синіми фотонами утворюються декаедри у області тривимірного росту.

У **п'ятому** розділі досліджено рефрактометричну чутливість декаедричних НЧ у системах вода–органічний розчинник. Вперше інтегровано модель декаедричної форми у програмний комплекс MNPBEM (MATLAB). Показано, що максимальне підсилення поля прогнозується на ребрах НЧ. Підтверджено, що співвідношення сторін декаедра є ключовим параметром, який визначає енергію ЛППР.

З точки зору п**рактичного значення, о**держані результати дозволяють здійснювати планування та цілеспрямований синтез наночастинок срібла декаедричної та призматичної форм. Також розширений новою геометричною формою інструментарій MNPBEM (інструментарій для моделювання металевих наночастинок (MNP) з використанням методу граничних елементів (BEM) – є придатним для повного моделювання електромагнітних властивостей НЧ такої форми. Побудовані карти

чутливості можуть слугувати інструментом попереднього вибору геометричних параметрів НЧ срібла під час проєктування плазмонних сенсорів у видимому діапазоні.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше запропоновано універсальну термодинамічну модель вибору форми НЧ срібла під час фотостимульованого синтезу, яка залежить лише від енергії фотона і не потребує визначення конкретного механізму передачі енергії від фотона до НЧ.

2. Вперше встановлено, що важливим параметром, який впливає на перебіг фотостимульованого перетворення сферичних зародків (морфологічна перебудова, плазмонно-індукована агрегація чи повне блокування), є окисно-відновний потенціал стабілізатора, що досліджено на прикладі структурно близьких цитрат-, бензоат- і саліцилат-йонів;

3. Виявлено і вперше кількісно інтерпретовано тимчасовий гіпсохромний зсув ЛППР при розведенні золей декаедрів і призм як десорбцію адсорбованих йонів срібла; встановлено кількісний зв'язок між довжиною хвилі опромінення та розміром декаедрів;

4. Вперше інтегровано декаедричну форму НЧ у програмний комплекс MNPBEM (для середовища MATLAB) та вперше побудовано двовимірну карту рефрактометричної чутливості нанодекаедрів срібла в координатах «довжина ребра–товщина».

Важливим результатом є експериментальне підтвердження «самообмежувального» характеру фотостимульованого росту НЧ срібла: за заданої довжини хвилі ріст триває доти, доки ЛППР частинки залишається в оптимальному перекритті зі спектром збудження. Дуже важливим є те, що, згідно з результатами седиментаційного аналізу та електрофорезу, стабілізовані натрій цитратом декаедричні НЧ мають високу агрегативну та седиментаційну стійкість, що забезпечує придатність синтезованих НЧ срібла для подальших сенсорних застосувань.

До роботи є декілька зауважень:

1. В тексті дисертації на ст. 56, Рис. 1.6. малюнки позначені різним шрифтом – частина кирилицею, а частина латиницею.

2. В дисертації на ст. 85, на Рис 3.7 відсутній спектр поглинання номер 4.

До роботи є декілька запитань:

1. Як визначали час опромінювання світлом світлодіодів під час контролю форми та розміру – експериментально чи з літератури? У роботі вказано, що «швидкість реакції та розподіл НЧ за розмірами регулюються енергією збудження та інтенсивністю світла, тобто це варіабельні параметри. Особливістю фотостимульованого методу є те, що з одного і того самого вихідного розчину зародків можна отримати НЧ срібла різних форм та розмірів». Якщо зменшити інтенсивність опромінення, чи можна одержати більш досконалі для практичного використання структури за рахунок збільшення часу опромінення? Чи це є сталі величини для кожного конкретного випадку?

2. Деяким недоліком методу фотостимульованого синтезу вважаю є надмірно довгий час опромінення – до 3х діб. Принципово важливо, що ця залежність, як вказує автор, не пояснюється ані просто термодинамічною стабільністю граней {111}, ані виключно кінетикою відновлення йонів срібла, адже єдиний змінний параметр синтезу – енергія фотонів опромінення. Тобто час є також вирішальним фактором? Чи впливає розведення декаедрів та призм на формування зародків і ріст НЧ?

3. Опромінення RGB-діодами з різними інтенсивностями (145 кілолюксів для червоних LED, 390 кілолюксів для зелених LED, 85 кілолюксів для синіх LED) є послідовне – тобто одне опромінення даною довжиною хвилі. Що може дати або чи має сенс (з практичної точки зору) одночасне опромінення всім спектром видимого світла (RGB)?

4. Що буде домінувати в морфології НЧ при опроміненні колоїду сферичних зародків світлом видимого діапазону (ЧЖЗС)? «Довжина хвилі збудження впливає не лише на розмір, а й на морфологію продуктів синтезу;

Zheng та ін. встановили, що за довших довжин хвиль збудження (501–514,5 нм) переважно утворюються трикутні та дископодібні нанопризми, тоді як за коротших (457,9–476,5 нм) — пірамідальні та пентагональні наноструктури [83]. Ту саму залежність відтворено: «опромінення червоним і зеленим світлом призводило до утворення нанопризм із розміром ~76 нм, а синім — декаедричних структур із розміром ~64 нм». Які можуть бути механізми такого різноманіття?

Побажання для подальших досліджень

У разі фотостимульованого відновлення перспективним та надзвичайно практичним є одержання різних форм НЧ не тільки у розчинах/колоїдах, а також адсорбованими (імобілізованими) і на поверхні або в структурі гетерогенних систем –пористих металоксидних фотокаталізаторів, наприклад, на основі TiO_2 та змішаних оксидів, полімерних матеріалів, тканинах медичного призначення, як актуальних нових матеріалів широкого спектру дії – в екології (наприклад, розклад токсичних сполук у водних середовищах), медицині (бактерицидні, противірусні та протипухлинні препарати), швидка і точна флуоресцентна ідентифікація токсичних йонів в різних середовищах тощо за умови збереження їх структури під час термічної обробки.

Загальний висновок

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.).

Приймаючи до уваги рівень виконаної роботи, викладення та аналіз результатів у дисертації «Фотостимульований синтез та сенсорні властивості наночастинок срібла», кількість і високий науковий рівень публікацій вважаю, що Короп Аліна Олександрівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент:
доктор хімічних наук, професор,
провідний науковий співробітник

Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України Ганна ЄРЕМЕНКО

Підпис Єременко Г.М. засвідчую
Вчений секретар к.ф.-м.н. О.О. Павлишук