ВІДГУК

офіційного опонента, доктора технічних наук, професора,
проректора Національного університету «Львівська політехніка»
Яремчук Ірини Ярославівни
на дисертацію **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 теми дисертації

Плазмонні наночастинки благородних металів є одним із ключових об'єктів сучасної нанофотоніки завдяки здатності локалізувати та підсилювати електромагнітне поле в нанометрових об'ємах внаслідок збудження локалізованого поверхневого плазмонного резонансу. Серед плазмонних металів срібло посідає особливе місце: йому притаманні найнижчі оптичні втрати у видимому діапазоні, найвища добротність плазмонного резонансу та найбільші коефіцієнти підсилення локального поля. Водночас спектральне положення, ширина та інтенсивність смуги плазмонного резонансу надзвичайно чутливі до розміру, форми, ступеня анізотропії та стану поверхні частинок, тому сенсорні характеристики срібних наноструктур безпосередньо визначаються точністю контролю їхньої морфології. Традиційні методи хімічного відновлення, що ґрунтуються на використанні токсичних або агресивних реагентів, не забезпечують вузького розподілу частинок за розмірами та належного контролю форми, а залишки стабілізаторів і продуктів реакції на поверхні частинок блокують активні центри й погіршують відтворюваність сенсорного відгуку.

Перспективною альтернативою є фотостимульований синтез, у якому процеси зародкоутворення та росту наночастинок ініціюються й керуються світлом. Такий підхід дає змогу обійтися без сильних відновників, отримувати частинки з чистою поверхнею, здійснювати просторово й часово контрольований синтез, а довжину хвилі, інтенсивність і тривалість опромінення використовувати як додаткові параметри керування процесом. Проте фізико-хімічні механізми фотостимульованого синтезу досі залишаються предметом дискусії. Зокрема, не з'ясовано співвідношення внесків «гарячих» носіїв заряду та фототермічних ефектів, роль фотоокиснення органічних стабілізаторів і кластерів срібла на ранніх стадіях процесу, природу селективності росту окремих кристалографічних граней, а також залежність кінетики процесу від спектрального складу та інтенсивності випромінювання. Не менш важливим є встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, морфологією, плазмонними властивостями та сенсорним відгуком наночастинок срібла. Систематичних даних щодо впливу параметрів фотостимульованого синтезу на рефрактометричну чутливість, межу виявлення та селективність сенсорів на їх основі в літературі недостатньо. Невирішеною залишається й проблема хімічної та часової стабільності срібних наноструктур, пов'язана з їх окисненням, сульфідуванням і трансформацією форми, а також питання про можливість використання цих процесів як аналітичного сигналу. Отже, комплексне дослідження закономірностей фотостимульованого синтезу наночастинок срібла та встановлення зв'язку між умовами їх отримання, структурою, оптичними й сенсорними властивостями є актуальною науковою задачею, що має фундаментальне значення для фізики плазмонних наносистем і фотохімії металевих кластерів.

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 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 та висновків, сформульованих у дисертації

Наукові положення, висновки та рекомендації дисертації достатньо обґрунтовані й достовірні. Це забезпечено коректною постановкою задач дослідження, комплексним поєднанням експериментальних і теоретичних методів та узгодженістю отриманих результатів між собою й із сучасними уявленнями фізики плазмонних наносистем. Синтез наночастинок срібла проведено за контрольованих умов фотостимуляції. Кожен параметр процесу (інтенсивність випромінювання, тривалість опромінення) варіювали систематично, тому виявлені закономірності формування декаедричних і призматичних наночастинок встановлено надійно. Морфологію та оптичні властивості отриманих наноструктур охарактеризовано

взаємодоповнювальними методами: спектрофотометрією та електронною мікроскопією. Це дало змогу однозначно пов'язати спектральні особливості смуги ЛППР з формою та розмірами частинок, а також обґрунтувати використання гіпсохромного зсуву резонансу під час розведення як ознаки завершеності синтезу. Теоретичну частину роботи виконано з використанням методу граничних елементів у середовищі MNPBEM, який добре апробований і широко визнаний у світовій плазмонній спільноті.

Результати пройшли належну апробацію: їх доповідали на міжнародних наукових конференціях та опублікували у фахових виданнях, зокрема в журналах, що індексуються в наукометричних базах Scopus і Web of Science. Сформульовані в дисертації висновки логічно випливають з одержаних результатів, повною мірою відповідають поставленим задачам і є достатньо обґрунтованими.

Оцінка змісту дисертації

Дисертація 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.

Практичне значення

Результати дисертації мають безсумнівне практичне значення. Встановлені закономірності фотостимульованого синтезу дають змогу заздалегідь планувати й цілеспрямовано отримувати наночастинки срібла декаедричної та призматичної форм із заданими оптичними характеристиками. Це важливо для відтворюваного виготовлення плазмонних наноматеріалів. Цінним для практики є й те, що автор показав: гіпсохромний зсув смуги ЛППР під час розведення колоїду можна використовувати як просту й експресну спектроскопічну ознаку завершеності синтезу, без

залучення трудомістких методів структурного аналізу.

Окремо слід відзначити розширення програмного пакета MNPBEM новою геометричною формою наночастинок. Доповнений інструментарій дає змогу повністю моделювати електромагнітні властивості наночастинок такої форми без втрати точності, яка неминуча при заміні реальної геометрії наближеними формами. Тому його можуть використовувати й інші дослідники, що працюють у галузі плазмоніки. Побудовані автором карти чутливості є зручним інструментом попереднього вибору геометричних параметрів наночастинок срібла під час проєктування плазмонних сенсорів видимого діапазону. Вони дають змогу суттєво скоротити обсяг експериментальних і розрахункових робіт на етапі оптимізації сенсорних елементів.

Наукова новизна отриманих результатів

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що:

– вперше запропоновано універсальну термодинамічну модель вибору форми наночастинки (НЧ) срібла під час фотостимульованого синтезу, яка залежить лише від енергії фотона і не потребує визначення конкретного механізму передачі енергії від фотона до НЧ. Показано, що енергія фотонів видимого діапазону (≈190–260 кДж/моль) співмірна з енергією переходу від пласких (2D) до об'ємних (3D) структур срібла та визначає кінцеву морфологію НЧ;

– 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;

– виявлено і вперше кількісно інтерпретовано тимчасовий гіпсохромний зсув ЛППР при розведенні золей декаедрів і призм як десорбцію адсорбованих йонів Аргентуму та запропоновано використовувати його як показник

завершеності синтезу;

– встановлено кількісний зв'язок між довжиною хвилі опромінення та розміром декаедрів (зміна довжини хвилі опромінення на 12 нм змінює середній діаметр НЧ з 34 нм до 50 нм);

– вперше інтегровано декаедричну форму НЧ у програмний комплекс MNPBEM (для середовища MATLAB) та вперше побудовано двовимірні карти рефрактометричної чутливості нанодекаедрів срібла в координатах «довжина ребра–товщина» у водних розчинах та з урахуванням повітря

Зауваження, запитання, побажання до дисертації:

1. Висновок про те, що зміна довжини хвилі опромінення лише на 12 нм змінює середній розмір декаедрів з 34 до 50 нм (с. 89–90), авторка виносить до наукової новизни. Проте, на мою думку, експериментально він обґрунтований недостатньо. Наскільки можна зрозуміти з тексту, для кожної довжини хвилі проведено лише один синтез. Крім того, у роботі не пояснено, що саме авторка розуміє під «діаметром» декаедричної частинки. Не наведено також спектрів випромінювання та інтенсивності синіх світлодіодів. Між тим ширина смуги випромінювання світлодіодів зазвичай становить 20–25 нм, тобто перевищує саму різницю в 12 нм. Тому не можна виключити, що спостережуваний ефект зумовлений не стільки довжиною хвилі, скільки різною потужністю опромінення.

2. Викликає сумнів те, що інтенсивність опромінення подано в кілолюксах (с. 71–72). Це фотометрична одиниця, яка враховує чутливість людського ока і не характеризує потік фотонів. До того ж для синіх і зелених світлодіодів інтенсивність відрізняється майже в п'ять разів (85 і 390 клк). Опромінення жовтим світлом проводили в іншій геометрії, у штативі знизу. Тому твердження про ідентичність умов синтезу для різних довжин хвиль видається недостатньо коректним.

3. На с. 99 наведено ряд E_{ox}(цитрат) < E_{ox}(бензоат) < E_{ox}(саліцилат) (помилка у формулі). Найнижчий потенціал окиснення означає найсильніший

відновник. Отже, за цими даними цитрат є найсильнішим відновником, а саліцилат найслабшим. Висновок 5 же стверджує протилежне: «слабший відновник (цитрат) … сильніший (саліцилат)».

4. Під час моделювання декаедричних наночастинок у MNPBEM (п. 2.3, розділ 5) не всі параметри розрахунку описано достатньо повно. Хотілося б почути, як авторка обирала співвідношення довжини ребра до товщини частинки (від 1:1 до 2:1). Оскільки постає питання, якою мірою сплющені форми на картах чутливості можна одержати експериментально. Також у роботі не вказано, як перевіряли збіжність розрахунку за густиною сітки і з яким кроком за довжиною хвилі розраховували спектри.

5. На с. 85 зазначено, що вузька смуга ЛППР декаедрів свідчить про їхній сенсорний потенціал, який буде кількісно оцінено в розділі 5. Однак показник якості FOM для одержаних частинок у роботі так і не розраховано, хоча за наявними спектрами це зробити нескладно.

6. У п. 5.4 рефрактометричну чутливість декаедричних наночастинок визначено за залежністю положення максимуму поглинання від показника заломлення середовища. Цей показник вимірювали рефрактометром на довжині хвилі лінії натрію, 589 нм (с. 76). Водночас максимум ЛППР досліджуваних частинок лежить в області 518–535 нм. Через дисперсію показник заломлення водних розчинів гліцеролу і сахарози на цих довжинах хвиль дещо вищий, ніж на 589 нм. Бажано було б оцінити, наскільки така різниця може вплинути на одержані значення чутливості (245 і 247 нм/ОПЗ)

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.).

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

Офіційний опонент:
доктор технічних наук, професор,
проректор
Національного університету
«Львівська політехніка» **Ірина ЯРЕМЧУК**

Підпис засвідчую
Вчений секретар
Національного університету
"Львівська політехніка"

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ * НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА" * ЗКПО 02071010 *

Юрій ЛІСНИЧУК