

ВИСНОВОК

**про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів
дисертації Короп Аліни Олександрівни на тему:
«Фотостимульований синтез та сенсорні властивості наночастинок срібла»,
поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 102 – Хімія
в галузі знань 10 – Природничі науки**

1. Обґрунтування вибору теми дослідження та її зв'язок із планами наукових робіт Університету.

НЧ срібла належать до найбільш досліджуваних плазмонних наноматеріалів завдяки унікальному поєднанню оптичних, електричних і теплових властивостей. Визначальною серед них є здатність підтримувати локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛППР) у видимій області спектра: на певних довжинах хвиль поверхневі плаزمони вступають у резонанс із падаючим світлом і надзвичайно сильно його поглинають та розсіюють.

Положення смуги ЛППР визначається не лише розміром, а й формою частинки та діелектричними характеристиками її найближчого оточення. Саме ця чутливість до показника заломлення середовища робить НЧ перспективною основою оптичних сенсорів: адсорбція аналіту чи зміна локального середовища поблизу поверхні частинки спричиняє зсув смуги плазмонного резонансу, який реєструється спектрально або навіть візуально за зміною забарвлення колоїду. Чутливість такого відгуку безпосередньо залежить від форми частинки: призми, біпіраміди, декаедри, тетраедри забезпечують значно сильніше локальне підсилення поля й вищу чутливість до зміни показника заломлення, ніж сферичні частинки. Отже, контроль над формою НЧ срібла є не лише фундаментальною задачею, а й прямою передумовою створення високочутливих сенсорних платформ.

Ефективним інструментом такого контролю є фотостимульований синтез. Завдяки високому ступеню кристалічності зародків та можливості керувати положенням плазмонного резонансу шляхом опромінення, можна утворювати

наперед задані форми НЧ з високим виходом. В основі методу лежить передавання енергії фотона реагентам через три механізми: локальне нагрівання НЧ та навколишнього середовища; концентрування світла поблизу поверхні частинки, що призводить до зростання електромагнітного поля і збільшення потоку фотонів для молекул, розташованих поблизу НЧ; генерація електрон-діркових пар, які уможливають перенесення заряду між НЧ та оточуючими молекулами. Який із цих трьох фотохімічних ефектів є визначальним у фотостимульованому рості НЧ благородних металів, досі остаточно не з'ясовано.

Незважаючи на високий прикладний потенціал методу, багато його аспектів залишаються недостатньо вивченими. Зокрема, відкритими є питання: чому під час переходу опромінення із синьої області в зелену так різко змінюється форма утворених частинок; чому навіть за незначної різниці в енергії синього світла спостерігається утворення декаедрів різних розмірів; чи впливає інтервал часу між синтезом зародків і початком опромінення на кінцеві розміри нанодекаедрів; яку природу (термодинамічну чи кінетичну) має залежність форми та розміру НЧ; чому червоне світло активно стимулює ріст нанопризм, хоча майже не поглинається зародковими НЧ; чому різниця між енергією збуджуючої хвилі та плазмонним резонансом утворених частинок зростає з довжиною збуджуючої хвилі; чому ефект вибірковості форми обмежений саме видимим діапазоном, тоді як УФ- та ІЧ-опромінення не дають специфічних форм; у чому полягає унікальна роль цитрату і чи можна замінити його іншим відновником; чи можливо застосувати інші ліганди для утворення проміжних комплексів; чому процес зупиняється на певній стадії, а утворені частинки стійкі до подальшого опромінення світлом іншої довжини хвилі; чому подібні ефекти не проявляються для інших плазмонних металів – золота, міді, алюмінію. Ці та інші питання потребують великої кількості систематичних досліджень.

Тому актуальною є розробка нових, екологічно безпечних та економічно вигідних методів синтезу цих наноматеріалів. Дослідження у цих напрямках підтримуються низкою НДР кафедри хімії та експертизи харчової продукції.

Дисертаційна робота виконувалася з 2020 по 2026 рр. на кафедрі хімії та експертизи харчової продукції навчально-наукового інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича під керівництвом доктора хімічних наук, доцента Халавки Ю. Б.

Тема відповідає науковій тематиці кафедри хімії та експертизи харчової продукції 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 науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України для молодих учених «Оптично активні багат шарові матеріали на основі напівпровідникових наночастинок типу AIBIII₂CVI 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 AgInS₂ та CuInS₂ 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”.

Метою дисертаційного дослідження є встановлення закономірностей процесів фотостимульованого синтезу НЧ срібла різної морфології та визначення їхніх сенсорних властивостей.

Об’єкт дослідження: синтез колоїдних розчинів наночастинок срібла фотостимульованим методом та дослідження їхніх оптичних і сенсорних властивостей.

Предмет дослідження: вплив різних довжин хвиль світла на процес утворення НЧ срібла, залежність плазмонної чутливості НЧ срібла від їхніх геометричних параметрів.

Оптичні властивості одержаних НЧ досліджувалися методами оптичної спектроскопії, темнопольної мікроскопії. Морфологію зразків досліджували за допомогою електронної мікроскопії (ПЕМ, СЕМ), атомно-силової мікроскопії (АСМ). Оцінку окисно-відновного потенціалу стабілізаторів досліджували циклічною вольтамперометрією (ЦВА), електропровідність розчинів досліджували кондуктометричним методом. Оцінку стабільності колоїдних розчинів здійснювали за допомогою електрофорезу та центрифугування. Сенсорні властивості визначали рефрактометричним методом, а комп'ютерним моделюванням електромагнітних властивостей НЧ методом граничних елементів (MNPBEM).

2. Формулювання наукового завдання, нове розв'язання якого отримано в дисертації.

Дисертанткою у дисертаційній роботі було поставлено наукові завдання, які полягали у дослідженні фотостимульованого синтезу наночастинок срібла за опромінення розчинів зародків світлом різної довжини хвилі, встановленні закономірностей формування морфології, дослідженні ролі окисно-відновних властивостей стабілізатора у встановленні шляху фотостимульованого перетворення зародків, пропонуванні моделі встановлення кінцевої форми НЧ під час фотостимульованого синтезу, дослідженні сенсорних властивостей одержаних декаедричних НЧ срібла та встановленні залежності чутливості від геометричних параметрів, розробці розширення для моделювання електромагнітних властивостей декаедричних НЧ у програмному комплексі MNPBEM.

На основі одержаних результатів досліджень проаналізовано шлях перетворення наночастинок залежно від окисно-відновного потенціалу стабілізатора, сформульовано термодинамічну модель встановлення кінцевої форми НЧ залежно від енергії фотонів опромінення, побудовано двовимірну карту чутливості декаедричних НЧ срібла в координатах «довжина ребра – товщина».

3. Наукові положення, розроблені особисто дисертантом, та їх новизна.

У науковій роботі дисертанткою особисто вперше:

- 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. Показано, що енергія фотонів видимого діапазону ($\approx 190\text{--}260$ кДж/моль) співмірна з енергією переходу від плоских (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 золь 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;
- вперше інтегровано декаедричну форму НЧ у програмний комплекс MNPBEM та вперше побудовано двовимірні карти рефрактометричної чутливості нанодекаедрів срібла в координатах «довжина ребра–товщина» у водних розчинах та з урахуванням повітря.

4. Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються.

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

- послідовними і логічними експериментальними дослідженнями з використанням сучасних методів таких як: оптична спектроскопія, просвічувальна і сканувальна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія;
- 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 публікаціях та 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 опрацьовані сучасними методами аналізу.

5. Рівень теоретичної підготовки здобувача, його особистий внесок у розв'язання конкретного наукового завдання. Рівень обізнаності здобувача з результатами наукових досліджень інших учених.

Дисертанткою продемонстровано високий науковий рівень обізнаності наявних наукових досліджень інших учених щодо досліджень фотостимульованого синтезу та сенсорних властивостей наночастинок срібла. Для розв'язання поставлених перед нею завдань здобувачка опрацьовала актуальні літературні джерела (здебільшого іноземні) та підсумувавши одержаний матеріал спільно з керівником спланувала, підготувала і провела відповідні синтези наночастинок срібла з використанням світла з різною довжиною хвилі та провела синтези з використанням обраних як стабілізатори речовин з подальшим вивченням властивостей одержаних продуктів та причин і факторів, які зумовили їх появу; експериментально дослідила рефрактометричну чутливість декаедричних НЧ, диспергованих у різних середовищах, здійснила моделювання плазмонної чутливості декаедричних НЧ срібла методом граничних елементів, побудувала карти чутливості та порівнювала результати. Одержані результати досліджень було опрацьовано і проаналізовано разом з науковим керівником д. х. н., доц. Халавкою Ю. Б. та співавторами публікацій.

6. Наукове та практичне значення роботи.

Одержані результати дають змогу здійснювати планування та

цілеспрямований синтез наночастинок срібла декаедричної та призматичної форм. Гіпсохромний зсув ЛППР за 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.

7. Повнота викладу матеріалів дисертації у публікаціях та особистий внесок здобувача в публікації, виконані у співавторстві.

Головні результати дисертаційного дослідження опубліковані в 9 наукових працях, з них 3 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus, 1 стаття у фаховому виданні України, яке включене до наукометричної бази даних Scopus, 1 наукова праця, яка додатково відображає наукові результати дисертації, 3 тези доповідей у матеріалах всеукраїнських та міжнародних конференцій. Такий список публікацій підтверджує високий рівень апробації представлених на захист результатів. Зміст та обсяг публікацій відповідають темі дисертації та відображають отримані наукові результати і висновки, а також засвідчують їх новизну.

В опублікованих у співавторстві публікаціях здобувачу належить:

1. Korop A., Vakulenko T., Khalavka Y. An Application of The Thermodynamic Approach to Explain the Shape Selection During Light-Induced Growth of Silver Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2026. Vol. 27, No. 1. P. 20–26. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.27.1.20-26>. ISSN: 1729-4428 (Scopus).

Внесок здобувача: експериментальний синтез НЧ, обробка результатів, візуалізація результатів, написання оригінальної чернетки.

2. Ivanova-Tolpintseva, A. (Korop, A.); Tynkevych, O.; Diaconu, A.; Rotaru, A.; Khalavka, Y. Synthesis and light-induced aggregation of benzoate-stabilized

silver nanoparticles. *Applied Nanoscience* 2019, (9), 709–714. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0847-0> (Scopus, Q2).

Внесок здобувача: синтез НЧ срібла, стабілізованих натрій цитратом, натрій бензоатом, натрій саліцилатом, дослідження їхніх оптичних властивостей, візуалізація результатів, написання оригінальної чернетки.

3. Korop, A.; Khalavka, Y. Dynamic Processes during the Light-Induced Synthesis of Silver Nanoparticles. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 12938, Sixteenth International Conference on Correlation Optics, 129382I (5 January 2024). <https://doi.org/10.1117/12.3016087> (Scopus).

Внесок здобувача: проведення синтезів НЧ, дослідження їхніх оптичних властивостей, обговорення результатів, написання оригінальної чернетки, постерна доповідь.

4. Korop, A.; Korop, M.; Vakulenko, T.; Khalavka, Y. An Extension of MNPBEM Toolbox for the Simulation of Decahedral Silver Nanoparticles' Electromagnetic Properties. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 13813, Seventeenth International Conference on Correlation Optics, 138132Y (10 November 2025). <https://doi.org/10.1117/12.3093135> (Scopus).

Внесок здобувача: експериментальний синтез НЧ, написання тез, обговорення результатів, моделювання спектрів, побудова карти чутливості, написання оригінальної чернетки, постерна доповідь; Короп М.: розробка програмного пакету MNPBEM для моделювання електромагнітних властивостей декаедричних НЧ срібла.

5. Ivanova-Tolpintseva, A (Korop, A.); Khalavka, Y. Plasmon induced synthesis of silver nanoparticles. *International Research and Practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials"* (NANO-2017), 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine, P. 683.

Внесок здобувача: експериментальний синтез НЧ, написання тез, обговорення результатів, написання оригінальної чернетки.

6. Каланча В.; Іванова-Толпінцева А. (Короп А.); Войтович С.; Халавка Ю. Фотостимульований синтез наночастинок срібла. *X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017):*

тези доповідей, Вінниця, Україна, 2017. С. 84.

Внесок здобувача: синтез НЧ срібла, обговорення результатів, написання тез.

7. Korop A.; Khalavka Y., Photostimulated synthesis of decahedral silver nanoparticles. *International Freik Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVIII)*, 11-16 October 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 38.

Внесок здобувача: синтез НЧ срібла, обговорення результатів, написання тез.

8. Драпак, С. І., Іванова-Толпінцева, А. О. (Короп А. О.), Халавка, Ю. Б. Фотостимульований синтез наночастинок благородних металів. *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія*. Чернівці, 2019. № 819. С. 57–82.

Внесок здобувача: обговорення та вибір джерел для огляду літератури, написання частини тексту про декаедричні НЧ срібла.

На підставі вивчення тексту дисертації здобувачки, її наукових праць та Протоколу контролю оригінальності дисертаційної роботи (перевірку наявності текстових запозичень виконано в антиплагіатній інтернет-системі Turnitin.com) встановлено, що дисертаційна робота виконана самостійно, текст дисертації не містить плагіату, а дисертація відповідає вимогам академічної доброчесності.

8. Апробація матеріалів дисертації.

Здобувачка взяла участь у п'яти конференціях: міжнародна дослідницька та практична конференція «*Нанотехнологія та наноматеріали*» (НАНО-2017) (м. Чернівці, 23–26 серпня 2017 року), X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «*Хімічні проблеми сьогодення*» (ХПС-2017) (м. Вінниця, 27–29 березня 2017 року), XVIII Міжнародна Фрейківська конференція з фізики та технології тонких плівок та наносистем (ICPTTFN-XVIII) (м. Івано-Франківськ, 11–16 жовтня 2021 року), шістнадцята міжнародна конференція «*Кореляційна оптика 2023*», (м. Чернівці, 18–23 вересня 2023 року), сімнадцята міжнародна конференція «*Кореляційна оптика 2025*», (м. Чернівці, 8–12 вересня 2025 року).

9. Оцінка мови і стилю дисертації.

Матеріал дисертаційного дослідження подається в науковому стилі мовлення, логічно та послідовно в порядку виконання поставлених завдань. Інформація легко сприймається завдяки доступному і зрозумілому викладенню.

10. Відповідність змісту дисертації спеціальності з відповідної галузі знань, з якої вона подається до захисту.

Дисертаційна робота Короп Аліни Олександрівни на тему: «Фотостимульований синтез та сенсорні властивості наночастинок срібла» є завершеним науково-дослідним проектом під час якого було повністю виконано освітню і наукову складову освітньо-наукової рівня вищої освіти. Робота відповідає спеціальності 102 – Хімія.

11. Дотримання нормативних вимог щодо оформлення дисертації.

Зміст, структура, оформлення дисертації та кількість публікацій відповідають вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою КМУ від 12.01.2022 р. № 44, наказу Міністерства освіти і науки від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

12. Рекомендація дисертації до захисту.

Дисертанткою на розширеному засіданні кафедри хімії та експертизи харчової продукції інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича було представлено основні результати свого наукового дослідження щодо попередньої експертизи дисертації, яке відбулося 17 вересня 2026 року, протокол № 2, у формі презентації з подальшою науковою дискусією після неї. Оцінивши рівень подання матеріалу, основні наукові результати дисертації та наукові публікації, в яких вони були висвітлені, а також внесок здобувача у всіх зарахованих за темою дисертаційного дослідження публікаціях, а також за результатами

попередньої експертизи вважаємо, що робота є завершеною науковою працею виконаною особисто здобувачем. Вона має наукову новизну, практичне та теоретичне значення і відповідає поставленій меті та завданням. Висновки сформульовано на основі результатів власних досліджень і відповідають поставленим завданням. У дисертації відсутні порушення академічної доброчесності.

У рамках розширеного засідання було одноголосно прийнято рішення про рекомендацію роботи Короп Аліни Олександрівни на тему: «Фотостимульований синтез та сенсорні властивості наночастинок срібла» до офіційного захисту в разовій спеціалізованій вченій раді на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Голова засідання,
кандидат хімічних наук, доцент
завідувач кафедри хімії та експертизи
харчової продукції
навчально-наукового інституту
біології, хімії та біоресурсів
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича

Анастасія САЧКО

21 вересня 2026 р.

Підпис Сачко А. засвідчую
Учений секретар Чернівецького національного
університету імені Юрія Федьковича
Синьковська Н.
" 28 " 09

