

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Губенко Катерини Олександрівни «Оптична спектроскопія перенесення енергії електронного збудження в гібридних орґано/неорґанічних комплексах на основі наночастинок ReVO_4 ($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Eu}$) і CaWO_4 », яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика.

Інтерес до наноструктурованих матеріалів пов'язаний як з проявом нових фізичних явищ, які спостерігаються в таких структурах, так і з перспективами створення абсолютно нових матеріалів з широкими функціональними можливостями для різних областей науки, техніки і медицини.

Відомо, що гібридні орґано-неорґанічні системи можуть проявляти поліпшені характеристики в порівнянні з їх окремими орґанічними або неорґанічними компонентами. Яскравим прикладом таких систем є композити, складені з лазерно-активних молекул барвників і наночасток різних металів. Впровадження плазмонних наночастинок металів в активні середовища призводить до істотного збільшення в них оптичних процесів, в тому числі і лазерної генерації, що, в свою чергу, відкриває широкі перспективи створення мініатюрних лазерних випромінювачів, перетворювачів частоти, високочутливих сенсорів. Ефекти безвипромінювальної передачі енергії між барвниками, введеними в нанопори матриць дозволяють створювати люмінесцентні композитні матеріали з великим стоковим зсувом. На їх основі можуть бути створені активні середовища високоефективних лазерів з керованою довжиною хвилі генерації в заданому спектральному діапазоні.

Особливий інтерес визивають орґано-неорґанічні комплекси для біомедичних застосувань. Зокрема застосування гібридних композитів на основі сцинтиляційних наночастинок (НЧ) рідкоземельних елементів і орґанічних барвників в рентген-стимульованій фотодинамічній терапії для лікування онкозахворювань. В цих композитах НЧ виконують роль

перетворювачів енергії рентгенівського випромінювання в низько енергетичне випромінювання, яке ефективно збуджує молекулами барвників-фотосенсибілізаторів, які, в свою чергу, здатні генерувати синглетний кисень для руйнування злоякісних пухлин. Тому дисертаційна робота К.О. Губенко, яка присвячена встановленню фізичних закономірностей безвипромінювального перенесення енергії електронного збудження між неорганічними наночастинками $Gd_{0,8}Y_{0,2}VO_4$, $Gd_{0,9}Eu_{0,1}VO_4$, $CaWO_4$ та органічними молекулами – фотосенсибілізаторами (метиленовий блакитний і акридіновий помаранчевий), дослідженню люмінесцентних властивостей створених гібридних орґано-неорґанічних композицій та визначення їх редокс-активності при УФ, видимому та рентгенівському збудженні, є вельми актуальною.

Про те, що тематика роботи належить до пріоритетних напрямів науки говорить і той факт, що дисертаційна робота проводилася відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках ряду держбюджетних НДР.

Обґрунтованість наукових висновків дисертації та їх достовірність не викликають сумнівів завдяки використанню в роботі надійних та добре розвинутих спектроскопічних методів дослідження, глибокому аналізу результатів експериментів, а також кореляції ряду результатів із вже відомими літературними даними. Безумовно позитивною ознакою роботи є те, що висновки роботи та запропоновані моделі взаємодії досліджених органічних барвників з наночастинками базуються саме на експериментальних даних, причому спектр застосованих в дослідженні фізичних методів є вельми широкий. Експериментальні виміри зроблено з використанням сучасних приладів, наявних в Інституті сцинтиляційних матеріалів, та із застосуванням ориґінальних методик приготування об'єктів дослідження та оброки отриманих спектральних даних.

Накова новизна роботи полягає у тому, що основні результати дисертації отримані вперше.

Найважливішими, на мій погляд, є наступні **результати**:

1. Вперше встановлено утворення флуоресцентних ексимерів акридінового помаранчевого, при збудженні акридінового помаранчевого адсорбованого в приповерхневому шарі наночастинок $Gd_{0,8}Y_{0,2}VO_4$.

Встановлено, що ексимери мають статичну природу та утворюються при збудженні сендвіч-подібних димерів акридінового помаранчевого, що утворюються в основному стані.

2. Експериментально показано ефективну генерацію активних форм кисню в водних розчинах комплексами $Gd_{0,9}Eu_{0,1}VO_4$ – метиленовий блакитний при УФ опроміненні завдяки, як ефективному утворенню гідроксил радикалів, що генеруються при взаємодії наночастинок з УФ опроміненням, так і генерації синглетного кисню молекулами метиленового блакитного за рахунок ефективного перенесення енергії від наночастинок до молекул метиленового блакитного.

3. Вперше експериментально показано що присутність у водному розчині наночастинок $Gd_{0,9}Eu_{0,1}VO_4$ зменшує концентрацію гідроксил радикалів, які утворюються при радіолізі води під час рентгенівського опромінення у порівнянні з чистою водою (тобто без домішок).

Представлена дисертаційна робота справляє досить приємне враження. Рукопис складає 165 сторінок, на яких крім тексту розміщено 66 рисунків і список використаних джерел, що складається з 234 найменувань.

У відповідності до вимог у складі дисертації є вступ, п'ять розділів (один з яких є оглядовим, другий методичним, інші містять оригінальні результати), а також **висновки**. Розділи добре структуровані, у завершенні кожного розділу містяться висновки. Матеріали дисертації викладено ясно, послідовно, лаконічно, у відповідності до існуючих стандартів для наукової мови. Робота добре проілюстрована, більшість рисунків виконано якісно, дані розрахунків наведені в таблицях, що покращує сприйняття отриманих результатів.

У **вступі** дисертаційної роботи Губенко К.О. обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та визначено основні завдання щодо її досягнення, представлено інформацію про об'єкт, предмет та методи досліджень, наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів.

У **першому розділі** проаналізовано сучасний стан використання неорганічних наночастинок в біологічних та медичних дослідженнях. Розглянуто основну ідею рентген-стимульованої фотодинамічної терапії та застосування сцинтиляційних нанокристалів у якості перетворювачів енергії

рентгенівського опромінення в гібридних композиціях з органічними молекулами фотосенсибілізаторами. Проаналізовано сучасні данні стосовно ролі активних форм кисню у живій клітині, їх генерацію у водних розчинах у присутності наночастинок під дією УФ- та рентгенівського опромінення.

Для вирішення поставлених в роботі завдань було використано ряд сучасних фізичних методів, зокрема розділена у часі флуоресцентна спектроскопія (корельований у часі підрахунок одиничних фотонів), методики УФ- та рентгенівського опромінення, методики детектування вільних радикалів та активних форм кисню, що утворюються у розчинах під впливом опромінення, скануюча та просвічуюча електронна мікроскопія, метод фазового аналізу світлорозсіювання та інші, опису яких присвячено **другий розділ** роботи.

У третьому розділі роботи наведені результати досліджень спектрально-люмінесцентних властивостей органо-неорганічних композитів на основі ортованадатів гадолінію, активованих іонами європія і ітрія з органічними молекулами барвників-фотосенсибілізаторів метиленового блакитного і акридінового помаранчевого у водних розчинах та встановленню механізму взаємодії неорганічних наночастинок з органічними молекулами.

У четвертому розділі досліджено процеси перенесення енергії електронного збудження від наночастинок до органічної молекули при УФ опроміненні в комплексах $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ -метиленовий блакитний, $Gd_{0.8}Y_{0.2}VO_4$ -акридіновий помаранчевий та $CaWO_4@SiO_2$ -акридіновий помаранчевий у водних розчинах, а також при УФ- та рентгенівському опроміненні для композиції $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ -метиленовий блакитний у мезопористому мікроконтейнері $CaCO_3$.

П'ятий розділ присвячено тестуванню композицій з найбільш ефективним безвипромінювальним перенесенням енергії електронного збудження, а саме, водних розчинів комплексів $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ -метиленовий блакитний та водних суспензій, що містять мікроконтейнери $CaCO_3@GdVO_4:Eu^{3+}@$ метиленовий блакитний, на їх здатність генерувати активні форми кисню ($\bullet OH$, $O_2^{\bullet -}$, 1O_2).

У цілому, дисертація виконана на високому науковому рівні та свідчить про високу фахову та кваліфікаційну підготовку здобувачки.

Водночас дисертаційна робота не позбавлена певних **недоліків**.

1. Дискусійним, на мій погляд, є розрахунок значення абсолютного квантового виходу фотолюмінесценції наночастинок. Його треба було б розраховувати по європію, а не по наночастинкам ортованадату гадолінію, адже перенесення енергії спостерігається від іонів європію, адже саме вони є донором енергії (ст. 89-90 дисертації).

2. При дослідженні ефективності перенесення енергії електронного збудження у водних розчинах, на мою думку, більш коректним було б проводити вилучення комплексів (наприклад центрифугуванням) та передиспергуванням у воді, адже велика кількість органічних молекул залишається у розчинах у незв'язаній формі, як вказує сама авторка. Чи не впливає флуоресценція незв'язаного барвника на результати, що обговорюються?

3. З метою підвищення стабільності композиту ортованадату гадолінія –європія і метиленового блакитного ($Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ –МБ) та збільшення концентрації НЧ і МБ дисертанткою розроблено методику та виготовлено карбонат кальцію, що містить ці компоненти. Досліджені спектри флуоресценції та криві загасання флуоресценції композиту у водних розчинах при різних концентраціях барвника. Проте одна із важливих характеристик цього комплексу, а саме, ефективність безвипромінювального перенесення енергії електронного збудження не наводиться.

4. На сторінках 118-120 дисертації йде обговорення про те, що наночастинок можуть виступати в якості знищувачів гідроксил радикалів. Виникає питання: може наночастинок не знищують, а заважають народжуватися радикалам, пригнічують їх утворення?

5. У дисертаційній роботі на сторінці 106 є такі фрази «У мікроконтейнерах $CaCO_3@GdVO_4:Eu^{3+}@$ метиленовий блакитний зменшення часу життя донора (наночастинок $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$) у збудженому стані супроводжується збільшенням часу життя акцептора метиленового блакитного», «Збільшення часу загасання акцептора (так званий, «rise-time» ефект) є незаперечним доказом безвипромінювального перенесення енергії від наночастинок до метиленового блакитного». Останнє може бути не обов'язковим. Якщо є перенесення енергії - досить скорочення часу донора.

6. Обсяг літературного огляду в дисертаційній роботі складає близько 30% в той час як у вимогах до змісту дисертацій вказується, що загальний обсяг огляду літератури не повинен перевищувати 20% обсягу основної частини дисертації.

У дисертації присутня також незначна кількість технічних (стилістичних та граматичних) недоліків.

Наведені зауваження не впливають на достовірність наукових висновків та не знижують високої оцінки роботи в цілому.

Аналіз роботи та опублікованих здобувачкою і співавторами наукових праць показує, що дисертаційна робота є **завершеним науковим дослідженням**, в якому успішно виконано поставлені завдання та отримано нові достовірні експериментальні результати.

Наукове значення представленої дисертації полягає в отриманні нових науково обґрунтованих даних стосовно фізичних механізмів перенесення енергії електронного збудження між неорганічною наночастинкою та органічною молекулою, формування люмінесценції в такій системі, а також характеру взаємодії отриманих гібридних комплексів з високоенергетичним збудженням і генерації активних форм кисню.

Практичне значення роботи визначається тим, що отриманні в дисертаційній роботі фундаментальні знання стосовно взаємодії органічних молекул з неорганічними наночастинками можуть бути використані при розробці нових гібридних органо/неорганічних композицій для застосування в такій сучасній біомедичній сфері, як тераностика.

Основні результати дисертації повністю викладено у 12 наукових публікаціях, з яких 6 статей у спеціалізованих наукових журналах, серед яких більша частина відноситься до відомих міжнародних журналів (Journal of Luminescence, Microporous and Mesoporous Materials, Nanoscale Research Letters), 1 патенті України на винахід і 6 тезах доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях. Серед опублікованих робіт немає робіт, тотожних за змістом. Кількість і якість опублікованих робіт відповідає встановленим вимогам до кандидатських дисертацій.

За тематикою проведених досліджень, змістом і результатами дисертація Губенко К.О. **відповідає спеціальності 01.04.05 – оптика, лазерна фізика.**

Автореферат вірно відображає зміст дисертації.

За обсягом проведених досліджень, високим науковим рівнем, новизною і практичною цінністю отриманих результатів дисертаційна робота «Оптична спектроскопія перенесення енергії електронного збудження в гібридних органо-неорганічних комплексах на основі наночастинок ReVO_4 ($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Eu}$) і CaWO_4 » повністю відповідає всім вимогам пп. 11 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р., зі змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р. та № 1159 від 30 грудня 2015 р., які висуваються до кандидатських дисертацій, а її авторка Губенко Катерина Олександрівна **заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика.**

Офіційний опонент,
завідувач відділу квантової
електроніки та нелінійної оптики
Інституту радіофізики та електроніки
імені О.Я.Усикова НАН України,
професор, доктор фізико-математичних наук

Дзюбенко М.І.

Особистий підпис Дзюбенка М.І.

ЗАСВІДЧУЮ:

учений секретар ІРЕ ім. О.Я. Усикова
НАН України, канд. фіз.-мат. наук



І.Є. Почаніна

14 лютого 2019 р.