

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Інституту сцинтиляційних матеріалів
Національної академії наук України,
в.о. провідного наукового співробітника відділу
наноструктурованих матеріалів ім. Ю.В. Малюкіна
Інституту сцинтиляційних матеріалів
Національної академії наук України,
доктору фізико-математичних наук
Павлу МАКСИМЧУКУ

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Гранкіної Світлани Семенівни

**«Спектральні властивості та фотостабільність агрегатів ціанінових
барвників у біологічних і рідкокристалічних середовищах»,**
поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»
галузі знань 10 «Природничі науки»

Актуальність дисертації. Дисертаційна робота Гранкіної С.С. присвячена фундаментальним і прикладним аспектам формування, оптичного відгуку та фотостабільності молекулярних J-агрегатів ціанінових барвників у біологічних середовищах (білкові розчини, компоненти крові) та рідкокристалічних матрицях. J-агрегати являють собою унікальні низьковимірні супрамолекулярні нанокристали, у яких колективна взаємодія нековалентно зв'язаних хромофорів зумовлює формування делокалізованих екситонів Френкеля, що спектрально проявляються рекордно вузькими низькочастотно зсунутими смугами поглинання і люмінесценції (J-смуг) з високими коефіцієнтами екстинкції та малими стоковими зсувами. Незважаючи на колосальний потенціал використання J-агрегатів як оптичних наноантен, біосенсорів і люмінесцентних міток для біовізуалізації у «вікнах прозорості» біологічних тканин, ключовим критичним обмеженням для їхнього практичного впровадження залишається недостатня фотохімічна стабільність у водних розчинах і деагрегація під впливом біологічних макромолекул. З іншого боку, введення J-агрегатів в анізотропні рідкокристалічні матриці відкриває нові можливості для створення функціональних мезоморфних наноматеріалів з керованим електрооптичним і поляризаційним відгуком, проте закономірності їхньої поведінки в таких матрицях досі залишалися малодослідженими. У зв'язку з цим комплексна фізична розробка способів підвищення фотостабільності та цілеспрямованої модифікації оптичних

характеристик J-агрегатів у біологічних середовищах і термотропних рідких кристалах є **високоактуальним** завданням сучасної прикладної фізики, нанофотоніки та матеріалознавства.

Метою роботи було встановлення закономірностей формування агрегатних станів ціанінових барвників amphi-PIC, PIC та TDBC у біологічних і рідкокристалічних середовищах та визначення їхніх спектральних характеристик і фотостабільності залежно від умов агрегації. Поставлені у дисертаційній роботі завдання послідовно охоплюють підбір умов супрамолекулярного самозбирання, дослідження впливу альбуміну й клітин крові на динаміку екситонів і фотостабільність агрегатів, оцінку цитосумісності, а також аналіз агрегаційних, орієнтаційних та електрооптичних ефектів при диспергуванні барвників у нематичній матриці 5CB. Вважаю, що в межах поставлених завдань мету дисертаційної роботи було повністю досягнуто.

Структура та зміст дисертації. Дисертація Гранкіної С.С. складається зі вступу, чотирьох розділів (включаючи літературний огляд і методичний розділ), висновків, приміток, списку використаних джерел (263 найменування) та одного додатку. Загальний обсяг становить 164 сторінки основного тексту, що містить 68 рисунків та 4 таблиці.

- **Розділ 1 («Оптичні властивості агрегатів ціанінових барвників. Огляд літератури»)** містить систематичний аналіз будови поліметинових барвників, правил Дьюара, стеричних ефектів Брунінгса–Корвіна та механізмів фотоізомеризації. Докладно розібрано природу екситонів Френкеля, модель дипольного розщеплення Каша (H- та J-агрегати), вплив статичного (діагонального й позадіагонального) та динамічного безладу, процеси автолокалізації екситонів, а також поточний стан застосування J-агрегатів у нанофотонних і біомедичних дослідженнях. Огляд демонструє високу ерудицію авторки та чітко підводить до постановки наукових завдань дисертації.
- **Розділ 2 («Експериментальна техніка і методики дослідження»)** містить детальний опис експериментальних методик: спектрофотометрії, стаціонарної спектрофлуориметрії, низькотемпературних оптичних вимірювань (80 K), поляризаційної спектроскопії, пікосекундної спектрофлуориметрії з часовим розділенням та конфокальної мікроскопії. Наведено математичний апарат розрахунку абсолютного квантового виходу в інтегруючій сфері з урахуванням фактора самопоглинання, а також методики виділення біологічних зразків і диспергування барвників у матрицю 5CB.
- **Розділ 3 («Спектральні характеристики J-агрегатів ціанінових барвників при їх взаємодії з біологічними речовинами»)** присвячено вивченню взаємодії

амфифільного катіонного барвника amph-PIС із бичачим сироватковим альбуміном (БСА) та цільною кров'ю і її елементами. Експериментально доведено, що навіть за надлишку білка (40 мг/мл) J-агрегати не руйнуються, а стабілізуються за рахунок формування захисної білкової оболонки, яка блокує агрегацію агрегатів (зменшення гідродинамічного діаметра з 2500 нм до 130 нм за даними динамічного розсіяння світла). Це веде до зростання довжини когерентності екситонів з $N_c = 4$ до 7, підвищення квантового виходу з 1,4% до 2,5%, зростання випромінювального часу життя (з 40 до 65 пс за 293 К та до 1 нс за 80 К) і збільшення часу половинного фотознебарвлення у понад 5 разів. Конфокальною мікроскопією та проточною цитометрією доведено відсутність неспецифічного зв'язування агрегатів з еритроцитами та лейкоцитами, що підтверджує перспективність використання amph-PIС для люмінесцентного контрастування судинного русла.

- **Розділ 4 («Спектральні властивості J-агрегатів TDBC і PIС при їх формуванні у рідкокристалічних матрицях»)** присвячено дослідженню агрегації аніонного TDBC та катіонного PIС у нематичу 5CB. Встановлено, що диспергування TDBC у 5CB подовжує час досягнення 10% фотознебарвлення на два порядки внаслідок ефекту захисного середовища та донорної стабілізації матрицею. Для барвника PIС показано, що спосіб введення визначає кінцеву надмолекулярну морфологію: пряме диспергування зумовлює утворення димерів, тоді як розчинення через хлороформний інтермедіат дозволяє досягати гомогенних концентрацій до 10^{-2} М із формуванням ексимерів із геометрією похилих димерів J-типу. Виявлено високу орієнтаційну впорядкованість агрегатів уздовж директора рідкого кристалу (анізотропія люмінесценції $r \sim 0,42$) та їхню керовану переорієнтацію у зовнішньому електричному полі. Крім того показано, що введення агрегатів барвників модифікує електрооптичний відгук матриці, роблячи перехід Фредерікса більш різким зі зміщенням порогу перемикання приблизно на +1 В.

Наукова новизна. Серед результатів дисертації, що визначають її наукову новизну, слід виділити такі положення:

- **Вперше встановлено явище стабілізації J-агрегатів** амфифільного ціанінового барвника amph-PIС молекулами сироваткового альбуміну за високих фізіологічних концентрацій білка, що супроводжується зростанням довжини когерентності екситонів, квантового виходу, часу життя люмінесценції та значним (більш ніж у 5 разів) підвищенням фотостабільності.
- **Вперше продемонстровано можливість формування фотостабільних агрегатних станів** аніонного (TDBC) та катіонного (PIС) ціанінових барвників у термотропній нематичній матриці 5CB із подовженням часу фотостабільності більш ніж на два порядки порівняно з водними розчинами.

- **Виявлено механізм селективного формування димерних та ексімерних форм PIS** із конфігураціями похилих димерів J-типу в матриці 5CB залежно від методики диспергування та встановлено їхнє високе орієнтаційне впорядкування вздовж директора рідкого кристалу з можливістю польової реорієнтації вище порога переходу Фредерікса.
- **Встановлено зворотний вплив ціанінових агрегатів на мезоморфну матрицю 5CB**, що проявляється у зміні крутизни електрооптичного відгуку та зміщенні порога переходу Фредерікса у бік вищих напруг.

Достовірність та обґрунтованість результатів. Достовірність отриманих авторкою результатів забезпечується коректним застосуванням взаємодоповнюючого комплексу сучасних високоточних спектроскопічних (стаціонарна, поляризаційна, низькотемпературна та часороздільна люмінесцентна спектроскопія), структурно-морфологічних (ТЕМ, лазерна конфокальна мікроскопія, DLS) та електрофізичних методів дослідження. Експериментальні дані отримано на сертифікованому обладнанні провідних світових виробників із ретельною апробацією методик. Результати мають хорошу відтворюваність і пройшли ретельну фахову перевірку через публікації у відомих міжнародних наукових журналах.

Наукова та практична цінність. Результати дисертації можуть бути використані у дослідженнях з фізики конденсованого стану, нанофотоніки та супрамолекулярної хімії. Вони розширюють уявлення про роль міжмолекулярного мікрооточення в делокалізації екситонних збуджень Френкеля, конкуренцію процесів внутрішньої конверсії, ізомеризації та автолокалізації екситонів у низьковимірних органічних нанокристалах.

Практична цінність результатів дисертації полягає в обґрунтуванні концепції використання білково-стабілізованих J-агрегатів як фотостабільних люмінесцентних нанозондів для ангіографії та візуалізації судинної сітки *in vivo* з мінімальною цитотоксичністю. Отримані закономірності впорядкування барвників у матриці 5CB відкривають шлях до інженерії нових електрокерованих люмінесцентних рідкокристалічних елементів, поляризаційних фільтрів та активних середовищ для оптичного запису інформації.

Апробація результатів та публікації. Основні результати дисертації повністю висвітлені в 3 наукових статтях, опублікованих у міжнародних журналах. Результати були представлені на 8 міжнародних конференціях і опубліковані у вигляді **1 статті** у збірнику матеріалів міжнародної конференції IEEE NAP-2023, індексованого у Scopus, та 7 тез конференцій. Дисертація є завершеною науковою працею, написаною логічною та зрозумілою науковою мовою і оформленою

відповідно до чинних вимог. Анотація повністю та вірно відображає зміст дисертації. Тема роботи і суть її наукових результатів повністю відповідають спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Зауваження до змісту та оформлення дисертації. Поряд із високою загальною оцінкою роботи, до дисертації є такі зауваження та запитання.

- 1. Оцінка довжини когерентності екситона N_c (формула (3.2)).** Для розрахунку N_c використано співвідношення між півширинами смуг мономеру та J-агрегату в наближенні обмінного звуження (exchange narrowing) для чисто діагонального гаусового безладу. Проте у тексті розділу 3 (ст. 66) та на рис. 1.9 зазначається, що при комплексоутворенні з БСА та при низьких температурах суттєву роль відіграє позадіагональний (топологічний) статичний безлад, який призводить до асиметричного лоренцевого контуру. Наскільки коректним є застосування формули (3.2) за умов істотного внеску топологічного безладу та автолокалізації екситонів?
- 2. Анізотропія люмінесценції TDBC у матриці 5CB.** На рис. 4.5 наведено спектри люмінесценції J-агрегатів TDBC у 5CB, де перпендикулярно поляризована складова перевищує паралельну, що дає негативне значення фактора анізотропії ($r \sim -0,05$). Звідси зроблено висновок про орієнтацію перехідного диполя під кутом $\sim 56,6^\circ$ до осі агрегату. Чи не розглядалася можливість того, що самі стрижнеподібні J-агрегати TDBC через свою анізотропію форми та пружні сили нематика орієнтуються не паралельно, а перпендикулярно до директора рідкого кристалу, або утворюють закручену конфігурацію?
- 3. Динаміка загасання люмінесценції *amphi*-PIC при 80 К.** У кривій загасання люмінесценції комплексу *amphi*-PIC–БСА при 80 К (рис. 3.8, крива 2) виявлено появу довгоживучих наносекундних компонентів ($\tau_2 \sim 0,99$ нс, $\tau_3 \sim 2,77$ нс). Авторка пояснює це зникненням пасток на межах агрегатів через блокування агломерації. Проте для вільних екситонів у J-агрегатах при зниженні температури характерне надвипромінювання (superradiance) зі скороченням радіаційного часу життя. Чим зумовлено такий великий час життя – переходом екситонів у «темні» стани, локалізацією чи уповільненням безвипромінювальної дезактивації білковою матрицею?
- 4. Вплив агрегатів на перехід Фредерікса.** У підрозділі 4.1 зазначено, що введення J-агрегатів TDBC зміщує поріг переходу Фредерікса приблизно на 1 В у бік більших напруг та робить його різкішим. Порогова напруга переходу Фредерікса визначається відношенням модуля пружності Франка K_1 до діелектричної анізотропії $\Delta\epsilon$ ($U_{th} = \pi\sqrt{K_1 / (\epsilon_0\Delta\epsilon)}$). Чи пов'язане це зміщення зі збільшенням константи пружності внаслідок вбудовування жорстких агрегатів у

мезофазу, чи зі зміною діелектричних параметрів системи через присутність іонних барвників?

5. Зауваження щодо наукового стилю та оформлення.

- У тексті зустрічаються окремі русизми та калькування, зокрема вживання дієслова «приводить» замість «призводить» у контексті небажаних явищ (наприклад, деагрегації чи гасіння).
- У підпису до табл. 3.1 на ст. 58 помилково вказано «TDBC» замість «amphi-PIC», хоча у таблиці йдеться про amphi-PIC.

Слід, проте, зауважити, що вказані зауваження, не ставлять під сумнів наукову цінність роботи, не стосуються сутності роботи, основних висновків та наукових положень, що виносяться на захист, та не знижують високої позитивної оцінки дисертаційного дослідження.

Загальний висновок. Дисертаційна робота є завершеною, цілісною та обґрунтованою науковою працею, виконаною на високому науково-методичному рівні. У роботі отримано нові науково обґрунтовані результати, які сукупно вирішують важливе науково-прикладне завдання щодо керування екситонними властивостями, фотостабільністю та надмолекулярною структурою ціанінових J-агрегатів у складних біологічних і рідкокристалічних матрицях.

Дисертаційна робота **Гранкіної Світлани Семенівни** «Спектральні властивості та фотостабільність агрегатів ціанінових барвників у біологічних і рідкокристалічних середовищах» за актуальністю, новизною, науковим рівнем і достовірністю отриманих результатів дисертаційна робота повністю відповідає всім 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 Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 (зі змінами), а її авторка, **Гранкіна Світлана Семенівна**, безумовно заслуговує на присудження наукового ступеня **доктора філософії** за спеціальністю **105 «Прикладна фізика та наноматеріали»** галузі знань **10 «Природничі науки»**.

Офіційний опонент:

професор кафедри експериментальної фізики
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
доктор фізико-математичних наук, професор

Олег ЄЩЕНКО