

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
МАКСИМЧУКУ Павлу Олеговичу

ВІДГУК

офіційного опонента,
на дисертаційну роботу

ГРАНКІНОЇ Світлани Семенівни

«Спектральні властивості та фотостабільність агрегатів ціанінових барвників у біологічних і рідкокристалічних середовищах», подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки

Актуальність теми дисертаційної роботи визначається значним науковим і практичним інтересом до ціанінових барвників, що характеризуються високою здатністю до спонтанної самоорганізації у високовпорядковані супрамолекулярні асоціати — J-агрегати, які утворюються у розчинах та на поверхнях і являють собою низьковимірні молекулярні кристали.

Висока ефективність поглинання світла, вузькі смуги люмінесценції, значні квантові виходи, ефективна міграція екситонів та виражені нелінійно-оптичні властивості зумовлюють перспективність J-агрегатів для створення нових функціональних оптичних матеріалів.

Водночас широке практичне використання J-агрегатів стримується їхньою чутливістю до структурного безладу та недостатньою фотостабільністю, особливо у водних середовищах і наноструктурованих системах. З огляду на це важливим науковим завданням є встановлення закономірностей формування та функціонування J-агрегатів, визначення чинників, що впливають на їхні оптичні характеристики, а також розроблення підходів до підвищення їхньої стабільності.

Особливий інтерес становить використання рідкокристалічних матриць, які можуть забезпечувати сприятливі умови для формування та стабілізації J-агрегатів. При цьому дослідження рідкокристалічних дисперсій J-агрегатів залишаються недостатньо представленими у світовій літературі. Перспективним є також застосування таких систем у біологічних дослідженнях як люмінесцентних зондів, де проблема фотостабільності є принципово важливою.

Таким чином, обрана автором тема є перспективною та науково обґрунтованою, відповідає сучасним тенденціям розвитку фізики супрамолекулярних систем і функціональних оптичних матеріалів та має як фундаментальне, так і прикладне значення. З'ясування механізмів керування оптичними властивостями J-агрегатів і підвищення їхньої фотостабільності є надзвичайно актуальним науковим завданням сучасної фізики, розв'язання якого сприятиме створенню оптичних наноантен, нових люмінесцентних матеріалів і біосенсорних систем.

Метою роботи було встановлення закономірностей формування агрегатних станів ціанінових барвників: амфіфільного псевдоізоціаніну (amphi-PIC), псевдоізоціаніну (PIC) та 1,1'-дисульфобутил-3,3'-діетил-5,5',6,6'-тетрахлорбензімідазоло-карбоціанін натрію (TDBC) у біологічних і рідкокристалічних середовищах та визначення їхніх спектральних характеристик і фотостабільності залежно від умов агрегації.

Структура дисертації. Дисертаційна робота Гранкіної Світлани Семенівни складається зі вступу, чотирьох оригінальних розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації складає 164 сторінки. Дисертаційна робота містить 68 рисунків і 4 таблиці. Список використаних джерел складається з 263 найменувань. Кожен розділ завершується підсумковими висновками.

У *першому розділі* здобувач наводить детальний опис оптичних властивостей та структури агрегатів ціанінових барвників, окреслення яких необхідне для детального вивчення процесів, зазначених у меті дисертаційної роботи. Розглянуто електронну й просторову будову мономерів, їх класифікацію за довжиною поліметинового ланцюга та структурою, а також зв'язок між конформаційними ефектами, правилами Дьюара й спектрами поглинання. Висвітлено теорію екситонних станів Френкеля (моделі Каша та Давидова) у J-агрегатах, механізми виникнення вузької J-смуги, надвипромінювання та вплив статичного й динамічного (екситон-фононного) безладу на контур спектрів. Систематизовано дані про вплив іонної сили, рН, ПАР, матриць ДНК і плівок Ленгмюра-Блоджетт на стабілізацію та оптичну

модуляцію агрегатів. Деталізовано біомедичні застосування J-агрегатів як флуоресцентних зондів і агентів для фототерапії та тераностики. Обґрунтовано постановку завдання для виконання дисертаційної роботи.

Другий розділ містить детальну інформацію щодо експериментального обладнання і методів дослідження барвників. Описано прилади та схеми експериментальних установок, що були використані в рамках дисертаційних досліджень. Суттєвим здобутком експериментального обладнання є комбінація комерційних приладів і технічних розробок наукового колективу. Наведено методи приготування зразків

Третій розділ присвячено дослідженню особливостей формування J-агрегатів *amphi*-PIS у біологічних середовищах, а саме у присутності бичачого сироваткового альбуміну (БСА), у крові та її компонентах. Автор досліджує спектральні та морфологічні властивості J-агрегатів *amphi*-PIS, зосереджуючись на впливі умов та оточення на агрегацію агрегатів та їх фотостабільність. Показано, що J-агрегати формують комплекси з БСА, внаслідок чого їх спектральні властивості покращуються і зростає фотостабільність. Зокрема, встановлено, що утворення комплексів J-агрегатів з БСА запобігає агрегації J-агрегатів *amphi*-PIS, притаманній їм у розчинах. Подальші дослідження виявили, що J-агрегати *amphi*-PIS є доволі стабільними протягом кількох місяців в біологічно релевантних середовищах, що робить їх перспективними кандидатами для застосування у візуалізації судинної системи та кровоносного русла.

Четвертий розділ дисертаційної роботи фокусується на дослідженні особливостей формування, структурної організації та фотолюмінесцентних властивостей агрегатів ціанінових барвників TDBC і PIS у рідкокристалічній матриці 5CB. Показано, що рідкокристалічне середовище є ефективним середовищем для стабілізації J-агрегатів TDBC, а також впорядкованих димерних та ексимерних структур PIS, орієнтація яких визначається анізотропією матриці. Для J-агрегатів TDBC виявлено зменшення довжини когерентності екситона, але одночасне зростання квантового виходу та часу життя люмінесценції, що свідчить про пригнічення безвипромінювальних процесів. Встановлено суттєве підвищення фотостабільності агрегатів обох барвників у рідкокристалічній матриці. Показано також, що агрегати ціанінових барвників незначно впливають на структурне впорядкування 5CB, проте помітно змінюють його електрооптичний відгук. Для PIS встановлено високий ступінь орієнтаційного впорядкування мономерних та агрегатних станів і можливість їх контрольованої переорієнтації електричним полем.

Наукова новизна. Найбільш важливими результатами дисертації, що складають її наукову новизну, на мій погляд, є наступні:

- Вперше встановлено утворення стабільних комплексів між бичачим сироватковим альбуміном та J-агрегатами *amphi-PI*C. Доведено, що формування білкової оболонки запобігає агрегації J-агрегатів, блокує екситонні пастки, покращує їхні спектрально-люмінесцентні характеристики та суттєво (у понад 5 разів) підвищує фотостабільність.
- Вперше показано, що формування агрегатів ціанінових барвників TDBC і *PI*C у нематичній рідкокристалічній матриці 5CB забезпечує пригнічення безвипромінювальних каналів релаксації, що приводить до істотного підвищення їхньої фотостабільності та зростання квантового виходу люмінесценції.
- Встановлено утворення в матриці 5CB просторово впорядкованих димерів та ексимерів *PI*C із конфігураціями похилих димерів J-типу, а також орієнтацію перехідних дипольних моментів мономерних і агрегатних форм барвника вздовж директора рідкого кристалу, які зберігають здатність до контрольованої переорієнтації під дією зовнішнього електричного поля.

Таким чином, результати, отримані в дисертаційній роботі, безсумнівно, мають **наукову цінність** для розвитку даного напрямку фізики та нанотехнологій.

Достовірність і обґрунтованість результатів дисертації Гранкіної С.С. забезпечуються: значним обсягом експериментальних даних, отриманих із використанням складного сучасного обладнання; ретельністю проведення досліджень і коректністю аналізу первинних результатів; публікацією праць автора у провідних міжнародних виданнях, зокрема в журналах із квартилем Q1 і Q2, а також апробацією матеріалів дисертації на міжнародних конференціях.

Наукова та практична цінність отриманих результатів.

Важливим науковим практичним значенням дослідження є отримання нових фундаментальних знань про взаємодію J-агрегатів ціанінових барвників у біологічних і рідкокристалічних середовищах.

Отримані результати можуть бути використані:

- при розробленні нових люмінесцентних матеріалів із керованими оптичними характеристиками, а також у подальших фундаментальних

дослідженнях екситонних процесів у супрамолекулярних структурах та анізотропних середовищах;

- для створення біосумісних люмінесцентних нанозондів на основі J-агрегатів *amphi*-PIC, зокрема для візуалізації кровоносних судин, що є перспективним для розробки нових люмінесцентних агентів для біомедицинської діагностики та дослідження судинних систем;
- при розробленні нових типів люмінесцентних рідкокристалічних матеріалів, фотонних структур, оптичних сенсорів та електрокерованих випромінювальних систем.

Загалом, результати дисертаційного дослідження Гранкіної Світлани Семенівни мають потенціал для створення нових люмінесцентних матеріалів, фотонних систем та оптоелектронних пристроїв.

Основні результати дисертації Гранкіної С.С. опубліковані у 11 наукових працях у наукових фахових виданнях, у тому числі: 3 статті у міжнародних та вітчизняних фахових наукових журналах (з яких 1 – у журналі з квантилем Q1, 1 – з квантилем Q2 і 1 – з квантилем Q4 згідно з базою даних SCOPUS), 1 стаття у матеріалах конференції, що реферуються в базі даних SCOPUS, та 7 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях.

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 пов'язані з фізикою твердих тіл та фотонікою і повністю відповідають спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Дискусійні положення та зауваження до дисертації

1. Для J-агрегатів *amphi*-PIC при низьких температурах показано зміну характеру автолокалізації екситонів у порівнянні з даними, раніше опублікованими для цих J-агрегатів при формуванні у розчині ДМФА-вода. Фактично, різниця є тільки у заміні ДМФА, який використовувався раніше, на ДМСО у даній роботі. Більше того, у дисертації також відзначається більший квантовий вихід люмінесценції у розчинах за присутності ДМСО. Таким чином, виникає питання: який саме внесок у екситонну динаміку J-агрегатів *amphi*-PIC має полярний розчинник?
2. Інше питання, пов'язане з даними, отриманими при низькій температурі, полягає у впливі комплексів з БСА на екситонну динаміку, а саме: у дисертації постулюється покращення спектральних властивостей J-агрегатів при взаємодії з БСА і запобігання їхньої агломерації, але при низьких температурах спостерігається значне зростання топологічного

статичного безладу, яке проявляється як інтенсивне довгохвильове крило екситонної смуги. Який вплив утворення комплексів з БСА на екситонну динаміку у J-агрегатах *amphi-PIC* передбачається у даній роботі?

3. Автори постулюють відсутність взаємодії J-агрегатів *amphi-PIC* з клітинами крові. А чи є така взаємодія з іншими типами клітин?
4. При дослідженні J-агрегатів *TDBC*, сформованих у рідкокристалічній матриці *5CB*, автор припускає, що вони мають стрижнеподібну форму, як при формуванні у водних розчинах. Але це не може бути доведено з використанням люмінесцентної мікроскопії, фотографія якої наведена на Рис. 4.4. Які ще дані дозволяють автору зробити подібне припущення? Чи відомі факти зміни структури та морфології J-агрегатів у різних середовищах?
5. Для ексимерів *PIC*, утворених у рідкокристалічній матриці, показано переорієнтацію разом із молекулами матриці під дією електричного поля. А чи досліджувався такий ефект для димерів *PIC* і J-агрегатів *TDBC*?

Відсутність порушення академічної доброчесності

Під час виконання дисертації здобувач дотримувався принципів академічної доброчесності. За результатами перевірки та аналізу матеріалів дисертації не було виявлено ознак академічного плагіату, фабрикації, фальсифікації.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Дисертаційна робота Гранкіної Світлани Семенівни є результатом завершених наукових досліджень, які було проведено в рамках поставлених завдань. Висловлені зауваження та дискусійні положення не мають принципового характеру й не знижують цінності результатів, отриманих здобувачем наукового ступеня доктора філософії.

Дисертаційна робота ретельно і послідовно структурована, що демонструє ґрунтовний і глибоко обміркований підхід при виконанні завдань. Вважаю, що за актуальністю, новизною, науковим рівнем і достовірністю отриманих результатів дисертація Гранкіної Світлани Семенівни «Спектральні властивості та фотостабільність агрегатів ціанінових барвників у біологічних і рідкокристалічних середовищах» повністю відповідає всім вимогам МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та п. 6 «Порядку присудження ступеня доктора

філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44, а її автор, 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:
провідний науковий співробітник
відділу молекулярної біофізики
Фізико-технічного інституту низьких
температур імені Б.І. Веркіна
Національної академії наук України,
доктор фізико-математичних наук,
старший дослідник



Олександр ГЛАМАЗДА

Підпис засвідчую:

Т.В.О. Вченого секретаря
Фізико-технічного інституту низьких
температур імені Б.І. Веркіна
Національної академії наук України,
кандидат фізико-математичних наук



Любов БУРАВЦЕВА