

## ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу **Максимчука Павла Олеговича** «*Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів  $REVO_4:Eu^{3+}$  ( $RE = Gd, Y, La$ )*», подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

**Актуальність роботи.** Максимчук Павло Олегович підготував дисертаційну роботу за **актуальною** і ємною науковою проблемою – встановлення механізмів редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів  $REVO_4:Eu^{3+}$  ( $RE = Gd, Y, La$ ) за допомогою методів оптичної спектроскопії та визначення способів керування редокс-властивостями базуючись на встановлених механізмах. Нанокристали з іонами змінної валентності відомі давно, проте останніми роками вони стали об'єктом численних досліджень як з точки зору їхніх фізичних характеристик, так і з точки зору прооксидантної/антиоксидантної активності у органічному і біологічному оточенні в залежності від розмірів нанокристалів і хімічного складу.

Відомо, що на поверхні наночастинок оксидів диспергованих в рідкому середовищі можуть утворюватися/зникати різні радикали, зокрема, активні форми кисню. Саме яскраво виражені редокс-властивості нанокристалів оксидів взагалі, та нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів зокрема, які не так давно були виявлені у низці біологічних досліджень, дозволили говорити про такі матеріали як про новий клас штучних ферментів (наноферментів або наноензимів). Природа та механізми редокс-активності зазначених нанокристалів та роль дефектної структури нанокристалів у формуванні цієї активності наразі є предметом широких дискусій і результати, отримані у дисертації Максимчука П. О. однозначно є актуальними.

У роботі Максимчука П. О. проведено міждисциплінарне дослідження, що притаманне сучасній сфері нанотехнологій. Ключовим аспектом роботи є встановлення за допомогою методів оптичної спектроскопії механізмів генерації та знищення активних форм кисню, тобто про- та антиоксидантної дії діелектричних нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів,

як під ультрафіолетовим чи рентгенівським опроміненням, так і за його відсутності. Проведені дослідження дозволили дисертанту сформулювати підходи щодо керування редокс-властивостями нанокристалів. Автор використав широкий діапазон фізичних експериментальних методів, перш за все, методів оптичної спектроскопії. Дослідження Максимчука П.О. дозволяють досить чітко встановити залежність структурних, оптичних та редокс-властивостей діелектричних нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів від їхнього розміру та присутності іонів-активаторів, а також визначити механізми редокс-дії цих матеріалів. Сукупність об'єктів і методів досліджень, результати і їх інтерпретація дозволяє кваліфікувати роботу в рамках **фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.**

#### **Обґрунтованість та достовірність результатів дисертаційної роботи.**

Всі експериментальні результати, які отримані автором при виконанні роботи, були детально проаналізовані та успішно інтерпретовані у рамках запропонованих фізичних моделей. Достовірність отриманих у дисертаційній роботі результатів базується на широкому залученні низки сучасних експериментальних методів дослідження дефектної структури матеріалу, електронних властивостей та динаміки анти-/прооксидантної дії нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів. Все це дало автору можливість продемонструвати загальність запропонованих механізмів окисно-відновної активності, визначити ключові фактори, що впливають на ці властивості, а також запропонувати підходи щодо керування редокс-властивостями нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів.

Всі отримані результати, що увійшли до дисертаційної роботи, багато разів обговорювались на вітчизняних та закордонних фахових міжнародних конференціях. Результати роботи опубліковано у провідних наукових журналах з високим значенням імпаکت-фактору, а 14 статей, що увійшли до дисертаційної роботи, опубліковані у виданнях, що належать до першого (Q1) та другого (Q2) кuartилів відповідно до класифікації SCImago Journal & Country Rank. Таким чином, достовірність наукових положень, що виносяться на захист, а також їх обґрунтованість не викликають жодного сумніву.

**Наукова новизна роботи.** Автором дисертації було отримано низку важливих наукових результатів. Найбільш цікавими на мій погляд є наступні:

- Показано, що нанокристали ортованадатів рідкісноземельних елементів ефективно нейтралізують найпоширеніші на клітинному рівні активні форми кисню, такі як перекис водню, супероксидні, гідроксильні та пероксильні радикали. Ця здатність була продемонстрована як в модельних системах (безклітинне середовище), так і на суспензіях клітин, де нанокристали захищали клітини від пошкоджень, спричинених запальним процесом, який був індукований ліпополісахаридами.

- Показано, що взаємодія нанокристалів  $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  з перекисом водню призводить до каталітичного розкладання останнього та зниження інтенсивності люмінесценції іонів європію. Цей ефект пов'язаний з двома основними процесами: гасіння люмінесценції європію гідроксильними групами, що утворюються в результаті розкладання перекису водню, та зниженням ефективності перенесення енергії по групах  $\text{VO}_4^{3-}$  до іонів європію.

- Встановлено, що розмір нанокристалів  $\text{REVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$ ) суттєво впливає на стабільність їхніх люмінесцентних властивостей. Було показано, що нанокристали  $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$  з меншим розміром більш схильні до оборотного фотознебарвлення під дією ультрафіолетового випромінювання. Це пов'язано з більшою питомою поверхнею і тим фактом, що в менших нанокристалах більша частка іонів європію розташована в приповерхневому шарі.

- Показано, що нанокристали  $\text{REVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$ ) демонструють редокс-активність, яка залежить від типу та наявності опромінення. Під впливом ультрафіолетового випромінювання нанокристали генерують шкідливі для клітин активні форми кисню, тобто проявляють прооксидантні властивості. Натомість, під впливом рентгенівського випромінювання або за відсутності опромінення, ці ж нанокристали ефективно нейтралізують вже існуючі активні форми кисню, демонструючи антиоксидантні властивості.

- Продемонстровано, що нанокристали ортованадатів проявляють «темнову» прооксидантну активність навіть після закінчення УФ-опромінення. Ефективність такої «темнової» генерації радикалів залежить від розміру нанокристалів і концентрації дефектів. Запропоновані способи

покращення ефективності «темної» генерації за рахунок допування нанокристалів іонами зі змінною валентністю або додаткового опромінення рентгеном.

- Показано, що нанокристали  $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$  можуть проявляти як прооксидантні, так і антиоксидантні властивості залежно від умов попередньої обробки. Після опромінення ультрафіолетовим світлом нанокристали стають джерелом активних форм кисню, таких як супероксидні та гідроксильні радикали. Однак, якщо ті ж самі нанокристали зберігати в темряві, вони набувають здатності нейтралізувати вже існуючі активні форми кисню.

**Практичне значення результатів дисертаційної роботи.** Отримані у дисертаційній роботі результати викликають також значний інтерес не тільки з фундаментальної точки зору, але і виходячи з цілого спектру можливих практичних застосувань, які можуть відкритись при використанні даних результатів під час розробки нових наноматеріалів з контрольованими редокс-властивостями. Запропоновані автором механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів та встановлені ним способи перемикання між антиоксидантною та прооксидантною активністю нанокристалів, можуть знайти широке практичне застосування для селективного захисту або ж навпаки знищення клітин різних типів (зокрема, при радіотерапії онкологічних новоутворень). Дослідження, які були проведені автором, показали, що нанокристали ортованадатів рідкісноземельних елементів можна також використовувати як сенсори активних форм кисню, що дає можливість розглядати ці нанокристали у якості нового класу багатофункціональних наноматеріалів, здатних як до нейтралізації активних форм кисню, так і до візуалізації цих процесів за допомогою їх люмінесценції.

**Повнота опублікованих результатів дисертації.** Результати дисертації знайшли відображення у 30 наукових працях, з них 1 монографія, 15 статей в міжнародних фахових журналах (в тому числі 14 статей у виданнях, що належать до першого (Q1) та другого (Q2) кuartилів, 1 стаття у виданні, що належать до третього (Q3) кuartилю відповідно до класифікації SCImago Journal & Country Rank), а також 1 патент України на корисну модель, 2 статті у збірниках наукових праць міжнародних конференцій та 11 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях. Серед публікацій

тотожних за змістом немає і всі ключові результати, що увійшли у дисертаційну роботу, попередньо були опубліковані.

**Оцінка змісту роботи.** Дисертація Максимчука П. О. оформлена для наукової доповіді за сукупністю статей, тобто розділами дисертації є сукупність публікацій здобувача за науковою тематикою роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, підрозділами яких є наукові публікації здобувача, висновків, переліку використаних джерел та додатку. Обсяг дисертації складає 277 сторінок друкованого тексту, дисертація містить 104 рисунки. Список використаних джерел складається з 814 найменувань. Дисертація добре структурована, логічну послідовність викладення отриманого експериментального матеріалу повністю дотримано у всіх розділах.

У **вступі** коротко проаналізовано сучасний стан проблем, розв'язанню яких присвячена дисертаційна робота, та показано доцільність виконання досліджень, проведених у роботі.

**Перший розділ** дисертаційної роботи присвячено аналізу результатів досліджень антиоксидантної дії (здатності нейтралізувати активні форми кисню) нанокристалів  $\text{REVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$ ), як у водних розчинах, так і у біологічних системах. В рамках цього розділу автор визначає детальні механізми антиоксидантної дії нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів використовуючи методи оптичної спектроскопії, а також як специфічні, так і неспецифічні оптичні та люмінесцентні сенсори АФК.

У **другому розділі** наводяться результати досліджень впливу взаємодії нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів з УФ опроміненням та перекисом водню на люмінесценцію домішкових іонів європію. Базуючись на отриманих експериментальних даних автор встановлює механізми фотознебарвлення нанокристалів та впливу розкладання перекису водню на поверхні частинок на їх люмінесцентні властивості.

**Третій розділ** дисертаційної роботи присвячено аналізу результатів досліджень прооксидантної поведінки нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів, як під безпосереднім опроміненням ультрафіолетом, так і у «темновому» режимі після попереднього опромінення нанокристалів. Спираючись на експериментальні результати цього розділу автор робить висновки щодо механізмів прооксидантної дії нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів.

У **четвертому розділі** запропоновано низку шляхів та способів керування окисно-відновними властивостями нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів, а також можливих способів покращення редокс-дії наноматеріалів використовуючи допування іонами зі змінною валентністю або додаткове опромінення розчинів нанокристалів рентгенівськими квантами. Крім цього у розділі показано унікальну можливість зміни типу редокс-активності одних і тих же самих нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів за допомогою попереднього опромінення УФ або витримки розчинів у темряві.

**П'ятий розділ** роботи присвячено аналізу можливостей використання нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів у якості складової частини комплексів складу «діелектричний НК – молекула фотосенсибілізатор» та дослідженню процесів безвипромінювального перенесення енергії електронного збудження (БПЕЕЗ) та редокс-властивостей таких комплексів як у водних розчинах, так і у мікроконтейнерах карбонату кальцію.

Загалом дисертаційна робота справляє дуже позитивне враження, хоча вона не позбавлена і **певних дискусійних питань**:

1. У Висновку 1 до Розділу 1 автор наголошує: «Синтезовано НК ортованадатів рідкісноземельних елементів різного розміру та форми ...». Враховуючи зазначений особистий внесок здобувача, вважаю таке висловлення некоректним.
2. У розділі 2.1 дисертаційної роботи було показано, що опромінення нанокристалів УФ світлом призводить до зниження інтенсивності смуг люмінесценції європію та встановлено механізм цього ефекту – безпосереднє фотовідновлення іонів  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{2+}$  під дією УФ-опромінення. Поява в кристалічній ґратці заряджених дефектів, розташованих поряд з іоном  $\text{Eu}^{3+}$ , може вплинути на спектр його люмінесценції. Чи спостерігались в процесі опромінення подібні зміни в спектрі люмінесценції іонів  $\text{Eu}^{3+}$ ?
3. У підрозділі 3.1 дисертаційної роботи було показано, що нанокристали проявляють редокс-активність, тип якої залежить від наявності чи відсутності опромінення (під дією УФ-опромінення НК проявляють прооксидантну дію, під дією рентгену - антиоксидантні властивості), проте з тексту не зовсім зрозуміло, у чому конкретно полягає різниця

механізмів, що обумовлюють подібну «дволику» редокс-активність, оскільки обидва типи опромінення мають призводити до генерації електронів і дірок.

4. У розділі 3.3 роботи було продемонстровано, що для нанокристалів  $(\text{Gd,Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$  характерна унікальна «темнова» генерація АФК (супероксид- та гідроксил-радикалів) після попереднього опромінення УФ, та встановлено фізичний механізм такої дії. Цей ефект було показано на модельних системах за допомогою сенсорів на активні форми кисню. Чи був ефект «темнової» генерації АФК попереднього УФ-опроміненними НК  $(\text{Gd,Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$  підтверджений безпосередньо на біологічних об'єктах?
5. У підрозділі 4.4 дисертаційної роботи було показано, що навіть неопромінені ультрафіолетом НК ортованадатів рідкісноземельних елементів призводять до формування перекису водню у водному розчині. Яким може бути механізм такої дії?
6. Розділ 5 дисертаційної роботи присвячено дослідженню перенесення енергії та редокс-активності комплексів «нанокристал – молекула фотосенсибілізатор». Базуючись на яких особливостях чи характеристиках у якості фотосенсибілізатора для досліджуваного комплексу були обрані саме молекули метиленового блакитного?
7. В своїй роботі автор неодноразово наголошує, що «Окисно-відновна активність НЧ  $(\text{Gd,Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ...робить їх перспективними для біомедичних застосувань», маючи на увазі застосування *in vivo*, проте ніде не говорить про безпечність таких НЧ для людського організму. Чи відомі автору дослідження токсичності таких НЧ?
8. В наведених публікаціях оцінка ширини забороненої зони наночастинок  $E_g$  проводиться з аналізу кривих Таука для довгохвильового краю спектру оптичного поглинання. Проте така оцінка у випадку нанокристалів, в яких має місце квантування енергетичних рівнів, є некоректною. Також похибку в оцінку  $E_g$  може давати поглинання, зумовлене іонами  $\text{V}^{4+}$ .

У тексті дисертації також присутня незначна кількість друкарських помилок («які містять іонів» - стор 78), обірвані речення (кінець стор.120), іноді відсутні розділові знаки (стор.156 - перший абзац, стор.155 – кінець абзацу з п.8).

Однак, треба зазначити, що вказані незначні недоліки і дискусійні питання жодною мірою не знижують загальної високої оцінки проведеної автором роботи.

У цілому вважаю, що представлена дисертація **Максимчука Павла Олеговича «Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів  $REVO_4:Eu^{3+}$  ( $RE = Gd, Y, La$ )»** за повнотою викладення отриманого матеріалу, науковою новизною та актуальністю є завершеною науковою працею, наукові положення і висновки роботи є повністю обґрунтованими, академічний плагіат, фабрикація чи фальсифікація відсутні. Таким чином дисертаційна робота Максимчука Павла Олеговича повністю відповідає всім вимогам МОН України до докторських дисертацій, зокрема, вимогам «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою КМУ від 17 листопада 2021 р. №1197, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,  
Завідувач відділу сенсорних систем  
Інституту фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник

 Людмила БОРКОВСЬКА

Підпис Борковської Л. В. засвідчую

В.о. Вченого секретаря  
Інституту фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник



 Роман РЕДЬКО