

РІШЕННЯ
щодо присудження наукового ступеня доктора наук

Спеціалізована вчена рада з присудження наукового ступеня доктора наук Д 64.169.01 Інституту скінтіляційних матеріалів Національної академії наук України прийняла рішення про присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук **Максимчуку Павлу Олеговичу** на підставі прилюдного захисту докторської дисертації «**Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів REVO₄:Eu³⁺ (RE = Gd, Y, La)**» у вигляді наукової доповіді за спеціальністю 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків
«18» грудня 2024 року, протокол № 3.

Максимчук Павло Олегович, 1987 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2009 році Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна за спеціальністю «Фізика».

Кандидат фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків з 2015 року, старший дослідник зі спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали з 2021 року.

Закінчив докторантуру Інституту скінтіляційних матеріалів Національної академії наук України у 2024 році.

Працює старшим науковим співробітником в Інституті скінтіляційних матеріалів Національної академії наук України з 2019 р. до теперішнього часу.

Докторська дисертація виконана у відділі наноструктурних матеріалів ім. Ю. В. Малюкіна Інституту скінтіляційних матеріалів Національної академії наук України.

Науковий консультант: **Єфімова Світлана Леонідівна**, член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу наноструктурних матеріалів ім. Ю. В. Малюкіна Інституту скінтіляційних матеріалів Національної академії наук України.

Рекомендовано до захисту 7 серпня 2024 року.

Здобувач має 30 наукових публікацій за темою дисертації, з них 1 монографія, 15 статей в наукових фахових виданнях (в тому числі 14 статей у виданнях, що належать до першого (Q1) та другого (Q2) квантилів, 1 стаття у виданні, що належить до третього (Q3) квантилю), 1 патент України на корисну модель, 2 статті за матеріалами конференції та 11 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях.

Офіційні опоненти:

Борковська Людмила Володимирівна, доктор фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків, старший науковий співробітник за спеціальністю 01.04.07 – Фізика твердого тіла, завідувач відділу сенсорних систем Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України дала позитивний відгук із зауваженнями:

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 Eu^{3+} до Eu^{2+} під дією УФ-опромінення. Поява в кристалічній ґратці заряджених дефектів, розташованих поряд з іоном Eu^{3+} , може вплинути на спектр його люмінесценції. Чи спостерігались в процесі опромінення подібні зміни в спектрі люмінесценції іонів 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 $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 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-опроміненніми НК $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 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» $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$... 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 V^{4+} .
9. 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)

Рогачова Олена Іванівна, доктор фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків, професор по кафедрі теоретичної та експериментальної фізики, професор кафедри фізики навчально-наукового Інституту комп'ютерного моделювання, прикладної фізики і математики Національного технічного

університету «Харківський політехнічний інститут» дала позитивний відгук із наступними дискусійними питаннями та зауваженнями:

1. Як слідує із дисертаційної роботи (підрозділ 2.1), при УФ-опромінення водних колоїдних розчинів НК $\text{REVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$) має місце оборотне зниження інтенсивності люмінесценції Eu^{3+} і припускається, що основним механізмом цього процесу є фотовідновлення іонів $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ під дією УФ-опромінення (іони Eu захоплюють електрони), що підвищує загальну “темнову” генерацію порівняно з неактивованими НК. Оскільки двовалентний європій характеризується d-f люмінесценцією у ближньому УФ/видимому діапазоні, чи спостерігався у спектрах люмінесцентний сигнал від такого відновленого Eu^{2+} ?
2. Чи не протиречить назві об’єкта “ортованадати рідкісноземельних елементів” формула, в яку введена і назва активатора? Чи не можна було би не вводити в формулу для ортованадатів назву активатора, а просто в дисертації сказати про те, який активатор використовувався? Хотілось би також знати, як і в якій концентрації вводився активатор Eu^{3+} у нанокристали і чи впливає концентрація активатора на які-небудь процеси, що досліджувались. Чи досліджувались нанокристали без активатора?
3. Як обґрунтувати, що саме внаслідок зменшення розміру наночастинок НК, імовірність прояву антиоксидантної дії зростає? Чи не може бути пов’язана ця імовірність також з хімічним складом НК, який визначає як кількість іонів ванадію різних типів, так і конкретну мікроструктуру?
4. В дисертації неодноразово говориться про вакансії кисню у НК і припускається, що при зменшенні розміру НК концентрація кисневих вакансій зростає. Як можна пояснити походження кисневих вакансій? На основі чого робиться висновок, що чим менше розмір НК, тим більше концентрація кисневих вакансій. Чи можливо створення дефектів іншого типу?
5. У підрозділі 3.1 дисертаційної роботи було показано, що нанокристали ортованадатів ефективно генерують гідроксил-радикали під дією УФ-опромінення. Припускається, ефективність генерації повинна залежати від розміру НК, оскільки для менших НК питома поверхня є більшою. Проте, на діаграмі генерації гідроксил-радикалів не проявляється явна залежність цієї генерації від розміру НК. У чому може бути причина?
6. У дисертаційній роботі для дослідження редокс-активності НК, тобто здатності генерувати чи нейтралізувати АФК, використовувались люмінесцентні методи та різні специфічні і не специфічні люмінесцентні сенсори. Як відомо для реєстрації АФК також можна використовувати методи ЕПР. Чи використовувались ці методи у якійсь мірі як альтернативні до люмінесцентних при виконанні роботи?
7. У підрозділі 5.3 роботи було встановлено, що при УФ збудженні комплексу «НК $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ – МБ» як у водних розчинах, так і у пористих мікроконтейнерах карбонату кальцію, відбувається генерація АФК. Чи спостерігалась прооксидантна дія комплексів НК-ФС при рентгенівському збудженні, адже у такому випадку комплекси можна було б застосовувати для лікування глибоко локалізованих новоутворень?
8. У підрозділі 3.3 дисертаційної роботи було показано, що нанокристали ортованадатів виявляють прооксидантну активність навіть після закінчення УФ-опромінення, а ефективність такої «темнової» генерації $\text{O}_2^{\cdot-}$ і $\bullet\text{OH}$ -радикалів корелює з концентрацією

дефектів. Чи були спроби для підвищення ефективності «темнової» генерації збільшити концентрацію дефектів і ввести у нанокристали додатково дефекти, наприклад, неізовалентні домішки?

Камарчук Геннадій Васильович, доктор фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – Фізика твердого тіла, професор за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, завідувач відділу спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України дав позитивний відгук із наступними дискусійними питаннями та зауваженнями:

1. У підрозділі 2.1 дисертаційної роботи було встановлено, що під дією УФ опромінення відбувається зниження інтенсивності випромінювання Eu^{3+} викликане фотовідновленням іонів Eu^{3+} до Eu^{2+} . Оскільки іони ванадію також є іонами зі змінною валентністю, та при УФ опроміненні також можуть захоплювати електрони, то виникає питання: «Чи спостерігалось у експерименті фотовідновлення іонів ванадію?»
2. У підрозділі 3.1 роботи було показано, що під дією рентгенівського опромінення не спостерігається прооксидантна дія НК, а відбувається навпаки нейтралізація АФК, що формуються у розчині під дією рентгену. Чому має місце саме такий ефект, оскільки поглинання рентгенівських квантів повинно приводити до розділення зарядів (збудження електронів до зони провідності та утворення дірок у валентній зоні) і ці носії заряду у випадку міграції до поверхні можуть взаємодіяти з киснем та водою призводячи до генерації АФК?
3. У підрозділі 3.3 дисертаційної роботи продемонстровано, що для нанокристалів $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ характерна «темнова» генерація АФК після попереднього опромінення УФ та встановлено механізм цього ефекту. Що можна сказати про концентрації гідроксил-радикалів, які утворюються за рахунок темнової генерації, та як вони співвідносяться з фізіологічними концентраціями гідроксил-радикалів у клітині?
4. У розділі 4.3 дисертаційної роботи було показано, що допування нанокристалів іонами європію дозволяє збільшити ефективність «темнової» генерації супероксид-радикалів за рахунок того, що європій є іоном зі змінною валентністю, і він може захоплювати електрон у процесі попереднього УФ-опромінення. Чи була показана можливість покращення прооксидантної дії НК за рахунок допування не європієм а якимись іншими іонами?
5. У розділах 5.2 та 5.3 дисертації було показано, що при УФ збудженні комплексу «НК $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ – МБ», як у водних розчинах, так і у пористих мікроконтейнерах карбонату кальцію, відбувається генерація синглетного кисню за рахунок безвипромінювального перенесення енергії електронного збудження від НК до молекул МБ. Для детектування синглетного кисню використовувався сенсор на цю АФК, але як відомо ці молекули мають і власну люмінесценцію в інфрачервоній області. Чи спостерігалась власна люмінесценція синглетного кисню, який генерувався комплексами «НК $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ – МБ»?

На докторську дисертацію та реферат надійшли відгуки:

1. **Валерія ТРУСОВА**, член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри медичної фізики та біомедичних нанотехнологій

Харківського національного університету ім. В.Н Каразіна дала позитивний відгук на дисертацію та реферат без зауважень.

2. **Михайло БОНДАР**, академік НАН України, доктор фізико-математичних наук, директор Інституту фізики НАН України дав позитивний відгук на дисертацію та реферат без зауважень.

3. **Олег АВРУНІН**, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри біомедичної інженерії Харківського національного університету радіоелектроніки дав позитивний відгук на дисертацію та реферат без зауважень.

4. **Олександр ЗАЧЕНКО**, доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник кафедри органічної хімії Національного університету «Львівська політехніка» дав позитивний відгук на дисертацію та реферат без зауважень.

5. **Наталія КУЦЕВОЛ**, доктор хімічних наук, професор, заступник декана з наукової роботи хімічного факультету Київського національного університету ім. Тараса Шевченка дала позитивний відгук на дисертацію та реферат без зауважень.

У дискусії взяли участь члени докторської ради:

Владислав СЕМІНЬКО, доктор фізико-математичних наук, спеціальність 01.04.10, виступ у підтримку без зауважень.

Микола СЛІПЧЕНКО, доктор фізико-математичних наук, спеціальність 01.04.10, виступ у підтримку без зауважень.

Світлана ЄФІМОВА, доктор фізико-математичних наук, спеціальність 01.04.10, виступ у підтримку без зауважень.

Олег ТАРАСЕНКО, доктор фізико-математичних наук, спеціальність 01.04.10, виступ у підтримку без зауважень.

Віктор СТРЕЛЬЧУК, доктор фізико-математичних наук, спеціальність 01.04.10, виступ у підтримку без зауважень.

Ігор ПРИТУЛА, доктор фізико-математичних наук, спеціальність 01.04.10, виступ у підтримку без зауважень.

Лонгін ЛИСЕЦЬКИЙ, доктор фізико-математичних наук, спеціальність 01.04.10, виступ у підтримку без зауважень.

Володимир ТАРАСОВ, доктор фізико-математичних наук, спеціальність 01.04.10, виступ у підтримку без зауважень.

Олександр СОРОКІН, доктор фізико-математичних наук, спеціальність 01.04.10, виступ у підтримку без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 12 членів докторської ради, які взяли участь у голосуванні (з них 12 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

«За» – 12 членів докторської ради,

«Проти» – немає,

недійсних бюлетенів – немає.

ВИСНОВОК

спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 щодо дисертаційної роботи **Максимчука П.О.** «Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$)», поданої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків.

Дисертаційна робота Максимчука Павла Олеговича присвячена встановленню механізмів редокс-активності діелектричних нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) з використанням методів оптичної спектроскопії та визначенню способів керування редокс-властивостями базуючись на встановлених механізмах.

Актуальність теми. Активні форми кисню (АФК), такі як перекис водню, гідроксил-радикал, супероксид-радикал тощо, як було встановлено у біологічних дослідженнях, відіграють винятково важливу роль у функціонуванні клітин та організму в цілому. АФК відповідають за регуляцію клітинного метаболізму як посередник багатьох фізіологічних процесів, включаючи клітинну диференціацію та проліферацію, імунну відповідь, життя або смерть клітини. Концентрація АФК у позаклітинних і внутрішньоклітинних середовищах має вирішальне значення для клітинного метаболізму та виживання. Оскільки їхній надлишок може спричинити мутації клітин, розвиток різних патологій та навіть загибель, контроль концентрації АФК є актуальним завданням. У зв'язку з цим, унікальні властивості деяких неорганічних діелектричних нанокристалів щодо знищення або, навпаки, генерації АФК, привертають особливу увагу до таких матеріалів. Подібна редокс-активність наноматеріалів (про- або антиоксидантна) є об'єктом детального вивчення і може бути покладена в основу конструювання принципово нових лікарських засобів, що будуть мати специфічну біологічну дію, яку неможливо досягнути в умовах сучасної фармації.

Для низки неорганічних діелектричних оксидних нанокристалів з іонами зі змінною валентністю, зокрема оксиду церію, нещодавно було продемонстровано здатність брати участь в окисно-відновних процесах у живій клітині, забезпечуючи ефективне знищення або навпаки генерацію активних форм кисню. Дія таких нанокристалів, яка є подібною до дії біологічних ферментів, дозволила навіть виокремити їх у новий клас матеріалів з унікальними редокс-властивостями.

Одним з найбільш перспективних матеріалів поліфункціональної дії для біомедицини є нанокристали ортованадатів рідкісноземельних елементів. Існуючі методи синтезу дозволяють отримувати нанокристали ортованадатів різної форми та розміру у вигляді стабільних водних колоїдних розчинів, що є дуже важливим для біомедичного використання. У випадку активування рідкісноземельними елементами, нанокристали набувають інтенсивної люмінесценції, що дозволяє використовувати їх як люмінесцентні мітки та діагностичні агенти. При опроміненні таких діелектричних нанокристалів світлом з енергією більшою за ширину забороненої зони, у них будуть формуватися електронно-діркові пари (електрони у зоні провідності та дірки у валентній зоні). Далі ці носії заряду можуть мігрувати до поверхні нанокристала і там, при взаємодії з киснем та водою, утворювати АФК, а сам нанокристал буде проявляти при цьому прооксидантну дію. Крім цього, для нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів можна очікувати проявлення редокс-активності навіть без необхідності опромінення, оскільки в складі нанокристалів містяться іони зі змінною валентністю. Такі іони можуть віддавати чи забирати електрони, змінюючи власну валентність, і при цьому нейтралізувати чи утворювати АФК, завдяки чому нанокристали можуть проявляти окисно-відновні властивості. Крім цього, нанокристали ортованадатів рідкісноземельних елементів показують дуже перспективні результати у біологічних дослідженнях. Однак, на сьогоднішній день детальний механізм редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів залишається не встановленим. Крім того, для практичного застосування таких нанокристалів у біомедичних завданнях ключовим питанням є можливість керування редокс-характеристиками нанокристалів, що надасть змогу

створювати унікальні біологічно активні агенти. Саме тому мета дисертаційної роботи – 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 – є актуальною.

Наукова новизна дисертації визначається наступними результатами, що були отримані **вперше**:

1. Показано, що нанокристали $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) проявляють ефективну антиоксидантну дію відносно найбільш розповсюджених на клітинному рівні активних форм кисню, а саме перекису водню, супероксид-, гідроксил- та пероксил-радикалів у безклітинному середовищі, а також у суспензії клітин лейкоцитів щурів відносно активних форм кисню, індукованих дією ліпополісахаридів.
2. Встановлено механізм розкладання перекису водню нанокристалом $(Gd,Y)VO_4:Eu^{3+}$ і $GdVO_4:Eu^{3+}$ та впливу цього процесу на люмінесцентні властивості нанокристалів. Показано, що взаємодія відбувається за каталазоподібними реакціями з редокс-циклінгом іонів ванадію (V^{4+}/V^{5+} та V^{3+}/V^{4+}). При цьому спостерігається зниження інтенсивності люмінесценції іонів європію завдяки зменшенню ефективності перенесення енергії по групах VO_4^{3-} до іонів Eu^{3+} та гасіння люмінесценції Eu^{3+} ОН-групами, які утворюються на поверхні нанокристалу через розкладання H_2O_2 .
3. Встановлено механізм фотознебарвлення нанокристалів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) під дією УФ-опромінення. Показано, що зниження інтенсивності випромінювання Eu^{3+} викликане фотовідновленням іонів Eu^{3+} до Eu^{2+} під дією УФ-опромінення, причому для НК $(Gd,Y)VO_4:Eu^{3+}$ розміром 2 нм, завдяки більшій питомій поверхні та, як наслідок, більшій кількості іонів європію у приповерхневому шарі, ефективність фотознебарвлення є більшою.
4. Показано, що нанокристали $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) проявляють редокс-активність, тип якої залежить від наявності чи відсутності опромінення та його типу. Встановлено, що під безпосередньою дією УФ-опромінення НК проявляють яскраво виражену прооксидантну дію, в той час як під дією рентгенівського опромінення чи за відсутності опромінення – яскраво виражені антиоксидантні властивості.
5. Встановлено, що генерація гідроксил-радикалів нанокристалом $(Gd,Y)VO_4:Eu^{3+}$ під опроміненням УФ має складний нелінійний характер, який обумовлений одночасною дією двох механізмів (нейтралізації та утворення радикалів), та поступовою зміною відносних внесків цих механізмів з часом опромінювання.
6. Показано, що для нанокристалів $(Gd,Y)VO_4:Eu^{3+}$ характерна унікальна «темнова» генерація АФК після попереднього опромінення УФ. Встановлено механізм «темнової» генерації, який пов'язаний із реакціями утворення супероксид- та гідроксил-радикалів внаслідок взаємодії захоплених під час попереднього УФ-опромінення носіїв заряду з киснем та водою на поверхні НК.
7. Запропоновано способи, що дозволяють керувати ефективністю та впливати на динаміку «темнової» генерації АФК попередньо УФ-опромінених нанокристалів $(Gd,Y)VO_4:Eu^{3+}$. Показано, що активування іонами європію збільшує ефективність «темнової» генерації супероксид-радикалів, тоді як рентгенівське опромінення пришвидшує та збільшує ефективність генерації гідроксил-радикалів на поверхні нанокристалів.

8. Показано, що тип редокс-активності нанокристалів $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ можна змінювати за допомогою витримки у темряві чи попереднього опромінення УФ. Нанокристали $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$, які витримувались у темряві, проявляють ефективну антиоксидантну дію, в той час як нанокристали, які попередньо були опромінені УФ – яскраво виражені прооксидантні властивості.
9. Встановлено генерацію АФК комплексами «нанокристал $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ – фотосенсибілізатор метиленовий блакитний (МБ)», як у водних розчинах, так і у пористих мікроконтейнерах карбонату кальцію. Показано, що така генерація відбувається завдяки ефективному безвипромінювальному перенесенню енергії електронного збудження від нанокристалів до молекул МБ.

Особистий внесок здобувача. У дисертаційній роботі узагальнено результати досліджень, отримані автором особисто та у співавторстві з колегами. Автор зробив визначальний внесок у постановку мети, визначення завдань та вибір методів дослідження. У наукових працях, що ввійшли у дисертацію, автором здійснено постановку загальної проблеми, обрання та обґрунтування методів досліджень, проведення експериментів, аналіз експериментальних результатів, формулювання висновків та підготовку матеріалів до публікування. Частина результатів спільних публікацій, що стосується розробки методики створення комплексів складу «нанокристал ортованадату рідкісноземельних елементів – органічна молекула фотосенсибілізатор» у водних розчинах і мікроконтейнерах карбонату кальцію, була використана у докторській дисертаційній роботі Беспалової І.І. «Розробка технологій отримання люмінесцентних наноструктурованих композиційних матеріалів» (спеціальність «05.02.01 – Матеріалознавство», технічні науки). У своїй дисертаційній роботі здобувач Максимчук П.О. виносить на захист положення, які базуються на інших результатах цих спільних робіт. Ці положення стосуються дослідження безвипромінювального перенесення електронного збудження (БПЕЕЗ) та редокс-активності комплексів складу «нанокристал ортованадату рідкісноземельних елементів – органічна молекула фотосенсибілізатор» як у водних розчинах, так і у мікроконтейнерах карбонату кальцію, та з'ясування детального механізму редокс-дії розробленого комплексу.

Достовірність наукових результатів. Достовірність наукових результатів, отриманих в дисертації, забезпечується використанням сучасного обладнання і широкого набору взаємодоповнюючих сучасних методів дослідження, високим ступенем взаємоузгодженості даних, які одержано дисертантом з використанням різних фізичних методів, а також узгодженості експериментальних результатів з теоретичними оцінками, як проведеними самим дисертантом, так і відомими з літературних джерел.

Наукова та практична цінність. Встановлені у роботі механізми редокс-активності нанокристалів $\text{REVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$) дають змогу позиціонувати цей матеріал в якості ефективного поліфункціонального матеріалу з АФК-регулюючими властивостями та інтенсивною люмінесценцією для подальших біомедичних досліджень. Показані способи керування редокс-активністю дозволяють розробляти на основі нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів унікальні анти- або прооксиданти біомедичного призначення, в якості більш ефективних аналогів вже існуючих органічних матеріалів.

Показана у роботі здатність нанокристалів $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ генерувати гідроксил та супероксид радикали після попереднього опромінення УФ світлом робить цей матеріал

перспективним у задачах протипухлинної та антибактеріальної терапії. Така здатність нанокристалів $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ генерувати АФК у «темновому режимі», тобто без постійного опромінення високоенергетичними квантами, дає підґрунтя для створення кардинально іншої стратегії радіотерапії новоутворень. Використання нанокристалів $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ у якості перетворювача енергії в комплексах с органічними молекулами-фотосенсибілізаторами є також новим підходом у фотодинамічній терапії, що дозволяє суттєво підвищити ефективність цього методу, як за рахунок більш ефективного збудження молекул фотосенсибілізатора, так і за рахунок прооксидантної дії самих нанокристалів, а також знизити концентрацію фотосенсибілізатора та пов'язані з цим негативні ефекти та здолати обмеження використання класичних фотосенсибілізаторів у гіпоксичних областях злоякісних пухлин.

Рекомендації щодо використання результатів. З результатами роботи доцільно ознайомитися фахівцям Інституту фізики НАН України, Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, Львівського національного університету ім. Івана Франка, Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Інституту радіоелектроніки НАН України, Інституту фізики конденсованих систем НАН України, Інституту прикладної фізики НАН України.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України в рамках НДР «Створення наноматеріалів з керованою електро-, фото- та рентген-стимульованою активністю» (Шифр «Тригер», 2016-2018 рр., номер держреєстрації 0116U002612); НДР «Створення редокс-активних наноматеріалів з люмінесцентним детектуванням стану активності для біомедичних та технічних застосувань» (Шифр «Скавенджер», 2017-2021 рр., номер держреєстрації 0117U000989) цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Перспективні конструкційні та функціональні матеріали з тривалим терміном експлуатації, фундаментальні основи їх одержання, з'єднання та обробки» на 2017-2021 рр.; НДР «Розробка багатофункціональних біосумісних наноконтейнерів і наноносіїв для доставки, діагностики і лікування» (Шифр «Наноконтейнер», 2017-2021 рр., номер держреєстрації 0117U006245) цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Матеріали для медицини і медичної техніки та технології їх отримання і використання» на 2017-2021 рр.; НДР «Дослідження механізмів редокс-активності нанокристалів оксидів, що містять іони зі змінною валентністю (MeVO_4 , MeWO_4 , Sr_2CeO_4), та створення гібридних комплексів «нанокристал – органічна молекула» (Шифр «Тригер-2», 2019-2021 рр., номер держреєстрації 0119U100918); гранту НФДУ по конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» «Розробка наноматеріалів з керованою редокс-активністю та люмінесцентними властивостями для біомедичних застосувань» (Шифр «Редоксаль», 2020-2023 рр., номер держреєстрації 0120U104109); НДР «Створення багатофункціональних наноматеріалів з керованими властивостями для біомедичних та технічних застосувань» (Шифр «Імортель», 2022-2024 рр., номер держреєстрації 0122U002636).

Загальний висновок.

Дисертаційна робота Максимчука Павла Олеговича «Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$)», є кваліфікаційною науковою роботою, яка присвячена вирішенню актуальної проблеми фізики напівпровідників і діелектриків. Ця робота має важливе наукове і практичне значення і за науковим рівнем, новизною та достовірністю результатів повністю відповідає 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, Максимчук Павло Олегович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків.

На підставі результатів таємного голосування та прийнятого висновку, докторська рада присуджує Максимчуку Павлу Олеговичу науковий ступінь доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків.

Головуючий на засіданні
спеціалізованої вченої ради з
присудження наукового ступеня
доктора наук

Д 64.169.01 *



Олександр СОРОКІН

В.о. вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради
з присудження наукового
ступеня доктора наук Д 64.169.01

(підпис)

Владислав СЕМІНЬКО

М. П. «23» 2024 року
(за наявності)