

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Заступник директора з наукової
роботи Інституту сцинтиляційних
матеріалів НАН України

Олександр СОРОКІН

«*Сорокін*» ХАРКІВ 2024 р.

ВИТЯГ

з протоколу №4 спільного засідання відділу наноструктурних матеріалів
ім. Ю.В. Малюкіна та Проблемної ради ІСМА «Фундаментальні процеси в
люмінесцентних і сцинтиляційних матеріалах»
від «07» серпня 2024 року

ПРИСУТНІ: головуєчий на засіданні – завідувач лабораторії наноструктурних органічних матеріалів, доктор фізико-математичних наук Семінько Владислав Вікторович; член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор Єфімова Світлана Леонідівна (науковий консультант); доктор фізико-математичних наук Тарасенко Олег Анатолійович (рецензент); доктор фізико-математичних наук Жмурін Петро Миколайович (рецензент); доктор хімічних наук, професор Чергинець Віктор Леонідович (рецензент); доктор фізико-математичних наук Сорокін Олександр Васильович; доктор фізико-математичних наук, професор Сліпченко Микола Іванович; доктор фізико-математичних наук, професор Лисецький Лонгін Миколайович; доктор фізико-математичних наук Ващенко Ольга Валеріївна; кандидат технічних наук Тупіцина Ірина Аркадіївна; кандидат фізико-математичних наук Вягін Олег Геннадійович; кандидат фізико-математичних наук Губенко Катерина Олександрівна; кандидат хімічних наук Григорова Ганна Володимирівна; кандидат хімічних наук Клочков Володимир Кирилович; кандидат хімічних наук Боровий Ігор Анатолійович; кандидат біологічних наук Кавок Наталія Сергіївна; кандидат фізико-математичних наук Ропаківа Ірина Юріївна; кандидат фізико-математичних наук Самойлов Олександр Миколайович; мол. наук. спів. Асланов Андрій Валерійович, провідний інженер Пісклова Поліна Валеріївна.

Серед присутніх 8 докторів фізико-математичних наук, 1 доктор хімічних наук, 3 кандидати хімічних наук, 1 кандидат біологічних наук, 4

кандидати фізико-математичних наук і 1 кандидат технічних наук, – фахівці зі спеціальності, з якої виконувалась дисертація.

СЛУХАЛИ:

1. Результати дисертаційної роботи здобувача МАКСИМЧУКА Павла Олеговича на тему: «Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$)», на здобуття ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Науковий консультант – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор Єфімова Світлана Леонідівна.

Тема дисертаційної роботи Максимчука Павла Олеговича затверджена рішенням Вченої ради ІСМА НАН України від 29.07.2022 р. (протокол №6), тему дисертації уточнено рішенням Вченої ради ІСМА НАН України від 18.03.2024 р. (протокол №4).

2. Виступ здобувача.

3. Запитання до здобувача по темі дисертації ставили: доктор фізико-математичних наук Тарасенко Олег Анатолійович (рецензент); доктор фізико-математичних наук Жмурін Петро Миколайович (рецензент); доктор хімічних наук, професор Чергинець Віктор Леонідович (рецензент); доктор фізико-математичних наук, професор Сліпченко Микола Іванович; доктор фізико-математичних наук Семінько Владислав Вікторович; кандидат технічних наук Тупіцина Ірина Аркадіївна; кандидат хімічних наук Клочков Володимир Кирилович, кандидат хімічних наук Боровий Ігор Анатолійович; провідний інженер Пісклова Поліна Валеріївна.

4. Виступ наукового консультанта.

5. В обговоренні дисертаційної роботи взяли участь: доктор фізико-математичних наук Тарасенко Олег Анатолійович (рецензент); доктор фізико-математичних наук Жмурін Петро Миколайович (рецензент); доктор хімічних наук, професор Чергинець Віктор Леонідович (рецензент); доктор фізико-математичних наук Семінько Владислав Вікторович; доктор фізико-математичних наук Сорокін Олександр Васильович; доктор фізико-математичних наук, професор Сліпченко Микола Іванович; кандидат хімічних наук Боровий Ігор Анатолійович; кандидат біологічних наук Кавок Наталія Сергіївна; кандидат фізико-математичних наук Вягін Олег Геннадійович.

УХВАЛИЛИ:

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертаційної роботи МАКСИМЧУКА Павла Олеговича на тему:

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

Обґрунтування вибору теми дослідження.

Початок ХХІ століття ознаменувався стрімким розвитком нанофізики та нанотехнологій, що спонукало створення наноматеріалів із принципово новими властивостями, які не є притаманними їхнім об'ємним аналогам. При цьому особливий інтерес серед всіх класів наноматеріалів завжди представляли матеріали для біологічних досліджень, медичної діагностики та фармацевтики, адже завдяки своїм малим розмірам вони мають змогу проникати всередину окремих клітин та навіть органел. Саме у галузях біології та медицини використання наноматеріалів відкриває можливості створення абсолютно нового підходу до лікування різних типів захворювань, в тому числі і найскладніших.

Спочатку такі матеріали для біомедицини розглядалися виключно у якості пасивних наноконтейнерів для спрямованої доставки лікарських засобів у потрібне місце організму. Пізніше вони стали привертати увагу як люмінесцентні мітки, а згодом і в якості лікарських засобів, які могли б безпосередньо впливати на функціональний стан тканин або клітин. Актуальним трендом сьогодення є мультифункціональні тераностичні агенти на основі наноматеріалів, які одночасно можуть виконувати три функції: бути наноконтейнером для доставки біологічно-активної речовини, діагностичною міткою та проявляти терапевтичні властивості. Розвиток цього напрямку останніми роками привів до появи таких нових термінів як «наномедицина» та «наноліки».

Особливої уваги заслуговують унікальні властивості деяких неорганічних діелектричних нанокристалів (НК) знищувати або, навпаки, генерувати активні форми кисню (АФК), такі як перекис водню (H_2O_2), гідроксил-радикал ($\bullet OH$), супероксид-радикал ($O_2^{\bullet -}$) тощо, які, 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. Саме тому контроль концентрації АФК є актуальним завданням, оскільки їхній надлишок може спричинити мутації клітин, розвиток різних патологій та навіть загибель. У зв'язку з цим подібна редокс-активність наноматеріалів (про- або

антиоксидантна) є об'єктом пильного 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 формуватись 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. Також люмінесцентні властивості нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів дозволяють розглядати їх у якості перетворювача енергії при створенні редокс-активних комплексів для такого підходу лікування різних інфекційних захворювань та злоякісних новоутворень, як фотодинамічна терапія (ФДТ). Цей підхід поєднує у одній терапевтичній композиції діелектричні нанокристали та органічні молекули-фотосенсибілізатори (ФС), що здатні генерувати АФК, у тому числі синглетний кисень. Застосування у подібних композиціях діелектричних редокс-активних нанокристалів з керованою генерацією АФК може значно покращити загальний ефект такої композиції. 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 цього, для практичного застосування таких нанокристалів у біомедичних завданнях ключовим питанням є можливість керування редокс-характеристиками нанокристалів, що надасть змогу створювати унікальні біологічно активні агенти.

Таким чином, зазначені вище факти обумовлюють **актуальність наукової проблеми** встановлення механізмів редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів, а також шляхів керування редокс-характеристиками, для отримання на їх основі ефективних біологічно-активних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалась відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН 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).

У виконанні вказаних вище НДР здобувач брав участь як виконавець або відповідальний виконавець.

Мета та завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи було розв'язання наукової проблеми щодо 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.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні задачі:

- встановити залежність структурних, оптичних та редокс-властивостей нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) від їхнього розміру та присутності іонів-активаторів;
- визначити за допомогою методів оптичної спектроскопії особливості зміни у часі редокс-властивостей нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) різних розмірів;
- встановити за допомогою методів оптичної спектроскопії механізми генерації та знищення АФК, тобто про- та антиоксидантної дії нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$), як під УФ/рентгенівським опроміненням, так і за його відсутності;
- визначити ефективність безвипромінювального перенесення енергії електронного збудження та генерації АФК в системі «нанокристал ортованадату рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) – молекула-фотосенсибілізатор»;
- на підставі проведених досліджень та отриманих експериментальних даних запропонувати підходи щодо керування редокс-властивостями нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$).

Об'єкт дослідження. Редокс-активність нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$).

Предмет дослідження. Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) та способи керування редокс-активністю цих нанокристалів.

Методи дослідження. Люмінесцентна спектроскопія, спектроскопія оптичного поглинання, лазерна люмінесцентна спектроскопія з часовим розділенням (корельований у часі підрахунок окремих фотонів), рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, просвічуюча електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз.

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 нанокристалами $(Gd,Y)VO_4:Eu^{3+}$ та $GdVO_4:Eu^{3+}$, 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 нанокристалами $(Gd,Y)VO_4:Eu^{3+}$ 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, що пов'язаний з 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 $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$. 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.

Практичне значення одержаних результатів.

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 в «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.

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 [2,3], 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.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наступних міжнародних та вітчизняних наукових конференціях (тези доповідей опубліковано): XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (ISSSMC-2017), Kyiv (Ukraine), 2017; XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12), м. Кам'янець-Подільський (Україна), 2020 р.; Ist International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020), Lviv (Ukraine), 2020; The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021), Lviv (Ukraine), 2021; Ninth international conference on radiation in various fields of research (RAD 2021), Herceg Novi (Montenegro), 2021; International school-seminar for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications", Kharkiv

(Ukraine), 2021; The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022), Lviv (Ukraine), 2022; 20th International Conference on Luminescence (ICL’2023), Paris (France), 2023; The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), Bukovel (Ukraine), 2023; Twenty fourth annual conference - YUCOMAT 2023, Herceg Novi (Montenegro), 2023; III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2023), Kharkiv (Ukraine), 2023.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 30 наукових працях, з яких: 1 монографія, 15 статей в міжнародних фахових журналах (в тому числі 14 статей у виданнях, що належать до першого (Q1) та другого (Q2) квантилів, 1 стаття у виданні, що належать до третього (Q3) квантилю), а також 1 патент України на корисну модель, 2 статті за матеріалами конференції та 11 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертацією є кваліфікаційна наукова праця, оформлена для наукової доповіді, тобто розділами дисертації є сукупність публікацій здобувача за науковою тематикою роботи. Дисертація складається зі Вступу, п’яти Розділів, підрозділами яких є наукові публікації здобувача (включаючи публікації у виданнях, віднесених до перших двох квантилів Q1/Q2 та до третього квантилю Q3), Висновків, Переліку використаних джерел та Додатку. Повний обсяг дисертації складає 277 сторінок друкованого тексту, дисертація містить 104 рисунка та 8 таблиць. Список використаних джерел складається з 814 найменувань. Додаток займає 7 сторінок.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. С. Л. Єфімова, **П. О. Максимчук**, В. К. Клочков, “*Поліфункціональні редокс-активні нанокристали ортованадатів рідкісноземельних елементів*”, Харків: ІСМА, 2023, 192 с.
2. S. L. Yefimova, T. N. Tkacheva, **P. O. Maksimchuk**, I. I. Beshpalova, K. O. Hubenko, V. K. Klochkov, A. V. Sorokin, and Yu. V. Malyukin, “GdVO₄:Eu³⁺ nanoparticles – Methylene Blue complexes for PDT: Electronic excitation energy transfer study”, *Journal of Luminescence*, vol. 192, pp. 975–981, 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.08.044> [Q2]
3. S. L. Yefimova, T. N. Tkacheva, **P. O. Maksimchuk**, I. I. Beshpalova, K. O. Hubenko, I. A. Borovoy, G. V. Grygorova, V. P. Semynozhenko, R. S. Grynyov, A. V. Sorokin, and Yu. V. Malyukin, “Porous CaCO₃ carriers loaded with scintillation nanoparticles and photosensitizer molecules for photodynamic activation”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 263,

- pp. 128–134, 2018, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.020> [Q1]
4. K. Hubenko, S. Yefimova, T. Tkacheva, **P. Maksimchuk**, I. Borovoy, V. Klochkov, N. Kavok, O. Opolonin, and Yu. Malyukin, “Reactive oxygen species generation in aqueous solutions containing $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles and their complexes with Methylene Blue”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 13, 2018, Art no. 100, DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2514-5> [Q2]
 5. K. O. Hubenko, S. L. Yefimova, T. N. Tkacheva, **P. O. Maksimchuk**, O. O. Sedyh, O. G. Viagin, A. V. Sorokin, and Yu. V. Malyukin, “Excimer emission of Acridine Orange adsorbed on Gadolinium-Yttrium orthovanadate nanoparticles”, *Journal of Fluorescence*, vol. 28, no. 4, pp. 943-949, 2018, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10895-018-2257-9> [Q3]
 6. S. L. Yefimova, **P. O. Maksimchuk**, V. V. Seminko, N. S. Kavok, V. K. Klochkov, K. A. Hubenko, A. V. Sorokin, I. Yu. Kurilchenko, and Yu. V. Malyukin, “Janus-faced redox activity of $\text{LnVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$) nanoparticles”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, pp. 15323-15329, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03040> [Q1]
 7. S. L. Yefimova, **P. O. Maksimchuk**, K. A. Hubenko, V. K. Klochkov, A. V. Sorokin, and Yu. V. Malyukin, “Untangling the Mechanisms of $\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticle Photocatalytic Activity”, *Colloids and Surfaces A*, vol. 577, pp. 630-636, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.06.028> [Q2]
 8. **P. O. Maksimchuk**, S. L. Yefimova, K. O. Hubenko, V. V. Omielaieva, N. S. Kavok, V. K. Klochkov, O. V. Sorokin, and Yu. V. Malyukin, “Dark Reactive Oxygen Species Generation in $\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Y}$) Nanoparticles in Aqueous Solutions”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, pp. 3843-3850, 2020, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10143> [Q1]
 9. S. L. Yefimova, **P. O. Maksimchuk**, K. O. Hubenko, V. V. Omielaieva, N. S. Kavok, V. K. Klochkov, Yu. V. Malyukin, and V. P. Semynozhenko, “Light-triggered redox activity of $\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles”, *Spectrochimica Acta A*, vol. 242, Art no. 118741, 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118741> [Q2]
 10. **P. O. Maksimchuk**, S. L. Yefimova, V. V. Omielaieva, K. O. Hubenko, V. K. Klochkov, O. D. Opolonin, and Yu. V. Malyukin, “X-ray induced hydroxyl radical generation by $\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles in aqueous solution: main mechanisms”, *Crystals*, vol. 10, p. 370, 2020, DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst10050370>. [Q2]
 11. **P. O. Maksimchuk**, K. O. Hubenko, G. V. Grygorova, A. V. Sorokin, V. K. Klochkov, and S. L. Yefimova, “The impact of Eu^{3+} ions on pro-oxidant activity of $\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals”, *Journal of Physical Chemistry C*,

- vol. 125, pp. 1564-1569, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10028> [Q1]
12. **P. O. Maksimchuk**, K. O. Hubenko, V. V. Seminko, V. L. Karbivskii, A. S. Tkachenko, and S. L. Yefimova, “High antioxidant activity of gadolinium–yttrium orthovanadate nanoparticles in cell-free and biological milieu”, *Nanotechnology*, vol. 33, Art no. 055701, 2022, DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac31e5> [Q1]
 13. **P. O. Maksimchuk**, K. O. Hubenko, G. V. Grygorova, V. V. Seminko, I. I. Bespalova, A. V. Sorokin, and S. L. Yefimova, “Photobleaching of $\text{LnVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles under UV-light irradiation: Effect of nanoparticle size”, *Journal of Luminescence*, vol. 242, p. 118593, 2022, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118593> [Q2]
 14. **P. Maksimchuk**, K. Hubenko, V. Seminko, I. Bespalova, A. Sorokin, G. Grygorova, and S. Yefimova, “UV-Light-Activated $(\text{Gd},\text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Nanoparticles for Radiotherapy Enhancement”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, pp. 9371-9377, 2022, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01737> [Q1]
 15. **P. O. Maksimchuk**, K. O. Hubenko, M. Knupfer, V. V. Seminko, V. K. Klochkov, O. V. Tomchuk, N. S. Kavok, O. V. Sorokin, L. D. Demchenko, and S. L. Yefimova, “ $\cdot\text{OH}$ -Free Catalytic Decomposition of H_2O_2 by $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Nanoparticles”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 127, pp. 15206-15214, 2023, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c03209> [Q1]
 16. **P. O. Maksimchuk**, K. O. Hubenko, M. Knupfer, V. V. Seminko, V. K. Klochkov, O. V. Sorokin, L. D. Demchenko, and S. L. Yefimova, “Microscopic Mechanisms of Luminescence Quenching in Eu^{3+} -doped GdVO_4 Nanoparticles under Hydrogen Peroxide Decomposition”, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 400, p. 124510, 2024, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124510> [Q1]
 17. Ю. В. Малюкін, С. Л. Єфімова, В. К. Клочков, **П. О. Максимчук**, К. О. Губенко, І. І. Беспалова, В. В. Омелаєва, “Спосіб керування прооксидантною активністю наночастинок $(\text{Gd},\text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ”, Пат. 145239 України, МПК51 С23С 14/24, В01J 23/10, В82В 3/00, заявник та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України. – № и 2020 04161; заявл. 08.07.2020; опубл. 25.11.2020, Бюл. 22/2020.
 18. **P. Maksimchuk**, K. Hubenko, V. Seminko, A. Onishchenko, A. Aslanov, V. Klochkov, and S. Yefimova, “Reactive Oxygen Species Scavenging by Small Gadolinium-Yttrium Orthovanadate Nanocrystals”, *Proceedings of the 2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications and*

- Properties*, 2022, pp. NRA10-1 – NRA10-5, DOI: <https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934600>
19. **P. Maksimchuk**, K. Hubenko, Ye. Neuhodov, V. Seminko, A. Onishchenko, I. Bespalova, V. Klochkov, and S. Yefimova, “Oxide Nanocrystals with Variable Valence Ions for Hydroxyl Radical Neutralization”, *Proceedings of the 2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, 2023, pp. NRA05-1 – NRA05-5, DOI: <https://doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10310932>
 20. S. L. Yefimova, T. N. Tkacheva, **P. O. Maksimchuk**, K. O. Hubenko, and Yu. V. Malyukin, “GdVO₄:Eu³⁺ Nanoparticles as Energy Donors for Methylene Blue in Fluorescence Resonance Energy Transfer Experiments”, *XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (ISSMC-2017)*, Kyiv, Ukraine, September 20–25, 2017, p. 144.
 21. **P. Maksimchuk**, V. Omielaieva, K. Hubenko, V. Seminko, S. Yefimova, and Yu. Malyukin, “Light-independent pro-oxidant activity of UV pre-irradiated orthovanadate nanocrystals”, *XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12)*, Kamianets-Podilskyi, Ukraine, June 1–5, 2020, p. 297.
 22. K. Hubenko, S. Yefimova, **P. Maksimchuk**, N. Kavok, and V. Klochkov, “Controlled redox-activity of GdYVO₄:Eu³⁺ nanoparticles”, *Ist International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020)*, Lviv, Ukraine, September 20–23, 2020, p. 12.
 23. K. O. Hubenko, **P. O. Maksimchuk**, and S. L. Yefimova, “Switching of pro/antioxidant action of GdYVO₄:Eu³⁺ nanoparticles by UV pre-irradiation”, *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021)*, Lviv, Ukraine, August 25–27, 2021, p. 136.
 24. **P. Maksymchuk**, K. Hubenko, V. Seminko, and S. Yefimova, “Pro-oxidant action of preliminarily UV- activated orthovanadate nanocrystals”, *Ninth international conference on radiation in various fields of research (RAD 2021)*, Herceg Novi, Montenegro, June 14–18, 2021, p. 301.
 25. **P. Maksimchuk**, K. Hubenko, V. Seminko, and S. Yefimova, “Effective antioxidants based on extra-small gadolinium-yttrium orthovanadate nanocrystals enriched with V³⁺ and V⁴⁺ ions”, *International school-seminar for young scientists Functional materials for technical and biomedical applications*, Kharkiv, Ukraine, September 6–10, 2021, p. 35.
 26. **P. Maksimchuk**, K. Hubenko, V. Seminko, A. Onishchenko, I. Bespalova, V. Klochkov, and S. Yefimova, “Hydroxyl radicals scavenging by small oxide nanocrystals with variable valence ions”, *The International research and*

- practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022)*, Lviv, Ukraine, August 25–27, 2022, p. 103.
27. K. Hubenko, **P. Maksimchuk**, A. Onishchenko, V. Klochkov, and S. Yefimova, “Catalase-like decomposition of Hydrogen Peroxide by Gadolinium Orthovanadate Nanocrystals”, *20th International Conference on Luminescence (ICL’2023)*, Paris, France, August 27 – September 1, 2023, p. 0.4.11.
 28. **P. Maksimchuk**, K. Hubenko, V. Seminko, A. Onishchenko, Ye. Neuhodov, V. Klochkov, and S. Yefimova, “Establishing the role of europium activator in the formation of pro-oxidant properties of orthovanadate nanocrystals”, *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023)*, Bukovel, Ukraine, August 16–19, 2023, p. 101.
 29. K. Hubenko, **P. Maksimchuk**, A. Onishchenko, V. Klochkov, and S. Yefimova, “Hydrogen peroxide decomposition by gadolinium orthovanadate nanocrystals”, *Twenty fourth annual conference - YUCOMAT 2023*, Herceg Novi, Montenegro, September 4–8, 2023, p. 141.
 30. **P. Maksimchuk**, K. Hubenko, V. Seminko, A. Onishchenko, Ye. Neuhodov, V. Klochkov, and S. Yefimova, “Effect of Europium Doping on «Dark» Reactive Oxygen Species Generation Ability of Orthovanadate Nanoparticles”, *III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2023)*, Kharkiv, Ukraine, June 5–11, 2023, p. 124.

Характеристика особистості здобувача.

МАКСИМЧУК Павло Олегович у 2009 році закінчив з відзнакою фізичний факультет Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна за спеціальністю «фізика». Після закінчення університету з 2009 року працював на посадах провідного інженера, молодшого наукового співробітника та наукового співробітника Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України. У 2015 році в Інституті монокристалів НАН України захистив кандидатську дисертацію за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків на тему «Формування люмінесцентних центрів у нанокристалах CeO_{2-x} ». З 2019 року і по теперішній час працює на посаді старшого наукового співробітника відділу наноструктурних матеріалів ім. Ю. В. Малюкіна Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України. У 2021 році йому присвоєно наукове звання старшого дослідника. З 2022 по теперішній час навчається у докторантурі Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

За період роботи у відділі наноструктурних матеріалів ім. Ю. В. Малюкіна МАКСИМЧУК Павло Олегович виявив себе як сумлінний

та дисциплінований працівник. Своєчасно та якісно виконує покладені на нього посадові обов'язки, підходячи до роботи творчо та з ентузіазмом.

Оцінка мови та стилю дисертації. Дисертація виконана фаховою українською мовою, текстове подання матеріалу відповідає стилю науково-дослідної літератури.

У результаті попередньої експертизи дисертації **МАКСИМЧУКА Павла Олеговича** і повноти публікації основних результатів дослідження.

УХВАЛЕНО:

1. Затвердити висновок про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації **МАКСИМЧУКА Павла Олеговича** на тему: «Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$)».

2. Констатувати, що представлена дисертаційна робота Максимчука Павла Олеговича «Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$)» є кваліфікаційною науковою працею, виконаною здобувачем самостійно, що містить обґрунтовані наукові положення та нові наукові результати у галузі фізико-математичних наук, які мають практичну та теоретичну цінність, що підтверджується відповідними науковими публікаціями та їх цитуванням. Дисертаційна робота відповідає паспорту наукової спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків, містить науково обґрунтовані висновки на основі одержаних достовірних результатів, характеризується єдністю змісту та відповідає принципам академічної доброчесності. Використання в даній роботі наукових текстів, ідей, розробок, наукових результатів і матеріалів інших авторів супроводжується обов'язковим посиланням на автора та/або на джерело опублікування.

Дисертаційна робота Максимчука Павла Олеговича «Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$)» повністю відповідає вимогам до оформлення дисертації, затвердженими наказом МОН України від 12.01.2017 №40, а також вимогам порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук, затвердженого постановою КМУ від 17 листопада 2021 р. №1197, зокрема пунктам 7, 8 та 9 цієї постанови. Сам же Максимчук Павло Олегович відповідає вимогам до здобувача наукового ступеня доктора наук, висвітленим у пункті 6 порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук, затвердженого постановою КМУ від 17 листопада 2021 р. №1197.

3. Рекомендувати дисертацію Максимчука П. О. на тему: «Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів

REVO₄:Eu³⁺ (RE = Gd, Y, La)» до захисту на здобуття ступеня доктора фізико-математичних наук у спеціалізованій вченій раді за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Результати голосування щодо рекомендації до захисту дисертації Максимчука П. О:

«За» – 20

«Проти» – немає

«Утримались» – немає

Презентація Максимчука П. О. на 46 стор. додається.

Головуючий на засіданні

доктор фізико-математичних наук,
старший дослідник,
завідувач лабораторії наноструктурних
органічних матеріалів
Інституту скінтіляційних матеріалів
НАН України

Владислав СЕМІНЬКО

Рецензенти:

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
завідувач відділу дослідження люмінесцентних
властивостей матеріалів
Інституту скінтіляційних матеріалів
НАН України

Петро ЖМУРІН

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
старший науковий співробітник відділу
гетероструктурованих матеріалів
Інституту скінтіляційних матеріалів
НАН України

Олег ТАРАСЕНКО

доктор хімічних наук, професор,
завідувач лабораторії синтезу
скінтіляційних матеріалів
Інституту скінтіляційних матеріалів
НАН України

Віктор ЧЕРГИНЕЦЬ