# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

**Державний обліковий номер:** 0824U001221

**Особливі позначки:** відкрита

**Дата реєстрації:** 14-03-2024

**Статус:** Захищена

**Реквізити наказу МОН / наказу закладу:**

## II. Відомості про здобувача

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Яремкевич Андрій Дмитрович

2. Andrii Yaremkevych

**Кваліфікація:**

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Вид дисертації:** доктор філософії

**Аспірантура/Докторантура:** так

**Шифр наукової спеціальності:** 104

**Назва наукової спеціальності:** Фізика та астрономія

**Галузь / галузі знань:** природничі науки

**Освітньо-наукова програма зі спеціальності:** Фізика конденсованого стану, оптика і лазерна фізика, нано- та біофізика

**Дата захисту:** 05-03-2024

**Спеціальність за освітою:** радіофізика і електроніка

**Місце роботи здобувача:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

## III. Відомості про організацію, де відбувся захист

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** ДФ 26.104.003

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут фізики Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05417302

**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 46, Київ, 03680, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

## IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут фізики Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05417302

**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 46, Київ, 03680, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

## V. Відомості про дисертацію

**Мова дисертації:** Українська

**Коди тематичних рубрик:** 29.31.26

### Тема дисертації:

1. Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну метал-вуглецевими наноструктурами.

2. Studying the effects and mechanisms of the enhancement of optical transitions of thymine molecules using metal-carbon nanostructures.

### Реферат/анотація:

1. Дисертаційна робота присвячена вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну за допомогою методів SERS та SEIRA спектроскопії, використовуючи різні елементи підсилення, такі як частинки благородних металів, фотонні структури, вуглецеві матеріали та їх комбінації. Активний розвиток нанотехнологій в останніх роках зумовлює суттєву увагу наукової спільноти до властивостей наночастинок та вуглецевих матеріалів. Одним з найбільш активно досліджуваних напрямків залишається використання спеціально створених наноматеріалів для підсилення спектрального оптичного сигналу у методах аналізу, зокрема у Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) та Surface-Enhanced Infrared Absorption (SEIRA). Металеві наночастинки у цих системах генерують плазмонні коливання, що сприяють значному збільшенню електромагнітного поля на їхній поверхні. Це підсилене поле взаємодіє з молекулами речовини, збільшуючи інтенсивність розсіювання світла (у випадку SERS) чи поглинання інфрачервоного

світла (у випадку SEIRA). Отримання додаткової інформації про взаємодію молекул на нанорівні, а також здатність аналізувати сигнали від над малої кількості речовини, робить ці методи дуже потужними для вивчення фізичних, хімічних чи біологічних систем на молекулярному рівні. У дисертаційній роботі представлені результати досліджень механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну з використанням різних підсилюючих структур. По-перше, експериментально вивчено підсилюючі властивості золотих наночастинок у формі нанозірок та їх композитів з графеновими нанофлейками, в якості підсилюючих елементів в SEIRA спектроскопії. Беручи до уваги, що основу реалізації цих ефектів складають два основні механізми: електромагнітний та хімічний, було запроповоновано окремий аналіз впливу розмірів та форми наночастинок благородних металів на електромагнітну компоненту підсилення та впливу хімічного механізму, шляхом додавання вуглецевих наночастинок у композит у композит. Показано, що наночастинки, плазмонний пік яких зміщено ІЧ бік, виявиляють кращі властивості для ефекту SEIRA. Молекули тиміну, адсорбовані на наноструктурах золота, демонструють коефіцієнт підсилення поглинання ІЧ-випромінювання до 10 разів в залежності від типу молекулярної групи. У той же час помітна сильна залежність коефіцієнту підсилення від молекулярної групи тиміну при осадженні на графенові комплекси. Цей коефіцієнт досягає 25 разів для групи N1-H, що говорить про орієнтацію молекули тиміну на графені. По-друге, експериментально вивчено потенціал використання композиту з срібними наночастинками, у поєднанні з відновленим оксидом графену, в якості активної наноструктури для SERS та SEIRA експериментів, зокрема з детектування молекул тиміну та аденіну. Показано, що сигнали зразків, приготованих з розчинів меншої концентрації тестової молекули демонструють суттєво краще підсилення, що ймовірно, спричиненюється помірною частиною аналітового матеріалу, що контактує з нанорозмірним сріблом та графеновими включеннями. Максимально досягнутий коефіцієнт підсилення для аденіну менший, ніж для тиміну, що спричинено кращою придатністю використаного червоного збудження для індукції процесів зарядового переносу з графену на рівень LUMO молекули тиміну. По-третє, досліджено підсилюючий ефект графенових флейків та фотонних структур в раман спектроскопії. Для аналізу механізму підсилення використовувалася діелектрична резонансна хвилеводна структура з об'ємною модуляцією показника заломлення типу об'ємна гратка на основі полімерного нанокомпозиту на скляній підкладці. Було експериментально показано потенційну можливість застосування як періодичних резонансних хвилеводних структур, так і їх комбінації з графеновими нанофлейками, в якості підсилюючих підкладок для ефекту SERS. Експериментально підтверджено, що періодичні хвилеводні структури можуть служити як підсилюючі поверхні та призводити до значного підсилення сигналу адсорбованої молекули (до 100 разів). Ключові слова: ефект SERS, ефект SEIRA, коефіцієнт підсилення ІЧ поглинання, коефіцієнт підсилення Раманівської спектроскопії, тимін, металеві наночастинки, вуглецеві наноматеріали, графен, відновлений оксид графену, резонансні фотонні структури.

2. The dissertation is devoted to the investigating the effects and mechanisms of enhancing the optical transitions of thymine molecules using SERS and SEIRA spectroscopy methods. It involves the utilization of diverse range of enhancement components including noble metal particles, photonic structures, carbon materials, and their combinations. The active development of nanotechnologies in recent years has led to significant attention from the scientific community towards the properties of nanoparticles and carbon materials. One of the most actively researched directions remains the utilization of specially designed nanomaterials to enhance the spectral optical signal in analytical methods, particularly in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) and Surface-Enhanced Infrared Absorption (SEIRA). Metallic nanoparticles in these systems generate plasmonic oscillations, contributing to a substantial increase in the electromagnetic field on their surface. This enhanced field interacts with the molecules of the substance, amplifying the intensity of light scattering (in the case of SERS) or the absorption of infrared light (in the case of SEIRA). The acquisition of additional information about the interaction of molecules on the nanoscale, as well as the ability to analyze signals from very small amounts of substances, makes these methods highly powerful for studying physical, chemical, or biological systems at the molecular level. The dissertation work presents research findings on the mechanisms of enhancing optical transitions of thymine molecules using various amplifying structures. Firstly, the enhancing properties of gold nanoparticles in the form

of nanostars and their composites with graphene nanoflakes as enhancing elements in Surface-Enhanced Infrared Absorption (SEIRA) spectroscopy were experimentally investigated. Considering that the realization of these effects is based on two primary mechanisms - electromagnetic and chemical, a separate analysis was proposed to assess the impact of the size and shape of noble metal nanoparticles on the electromagnetic component of enhancement and the influence of the chemical mechanism by adding carbon nanoparticles to the composite. It has been demonstrated that nanoparticles with a red-shifted infrared plasmonic peak exhibit superior properties for the SEIRA effect. Thymine molecules adsorbed on gold nanostructures show an enhancement absorption coefficient up to 10 times, depending on the type of molecular group. Simultaneously, a significant dependence of the enhancement coefficient on the molecular group of thymine is observed when deposited on graphene complexes. This coefficient reaches 25 times for the N1-H group, indicating the orientation of the thymine molecule on graphene. Secondly, the potential use of a composite with silver nanoparticles in combination with reduced graphene oxide as an active nanostructure for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) and Surface-Enhanced Infrared Absorption (SEIRA) experiments has been experimentally explored, particularly for the detection of thymine and adenine molecules. It has been shown that signals from samples prepared from solutions with a lower concentration of the test molecule exhibit significantly better enhancement, likely due to a moderate fraction of the analyte material in contact with nanosized silver and graphene inclusions. The maximum achieved enhancement coefficient for adenine is lower than for thymine, attributed to the better suitability of the used red excitation for inducing charge transfer processes from graphene to the LUMO level of the thymine molecule. Thirdly, the enhancing effect of graphene flakes and photonic structures in Raman spectroscopy has been investigated. To analyze the enhancement mechanism, a dielectric resonant waveguide structure with volume modulation of the refractive index, such as a volume grating based on a polymeric nanocomposite on a glass substrate, was employed. The potential application of both periodic resonant waveguide structures and their combinations with graphene nanoflakes as enhancing substrates for the Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) effect has been experimentally demonstrated. It has been experimentally confirmed that periodic waveguide structures can serve as enhancing surfaces, leading to a significant signal enhancement of adsorbed molecules (up to 102 times). Keywords: SERS effect, SEIRA effect, infrared absorption enhancement factor, Raman spectroscopy enhancement factor, thymine, metal nanoparticles, carbon nanomaterials, graphene, reduced graphene oxide, resonant photonic structures.

### Державний реєстраційний номер ДіР:

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:** Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:** Не застосовується

**Підсумки дослідження:** Нове вирішення актуального наукового завдання

### Публікації:


- Heinsalu, S., Fesenko, O., Treshchalov, A., Kovalchuk, S., Yaremkevych, A., Kavelin, V., & Dolgov, L., “Silver nanoparticles with reduced graphene oxide for surface-enhanced vibrational spectroscopy of DNA constituents.” Applied Nanoscience, 9, 1075-1083, 2019, https://doi.org/10.1007/s13204-018-0924-4
- O. Fesenko, A. Yaremkevich, W. Steinmaurer, B. Munkhbat, C. Hrelescu, and F. Bonaccorso, “Metal-graphene nanostructures for SEIRA spectroscopy,” Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 701, no. 1, pp. 106–117, Apr. 2020, https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1741125.
- Fesenko, O., Korskanov, V., Yaremkevych, A., Tsebriinko, T., & Dolgoshey, V. “Thermodynamics of the formation of water dispersions of graphene and water solutions of the nanostructures based on graphene and gold nanoparticles.” Applied Nanoscience, 10(12), 4609-4616, 2020, https://doi.org/10.1007/s13204-020-

01377-z

- A. Yaremkevych, O. Fesenko, V. Hryn, P. Yezhov, S. Bellucci, and T. Smirnova, “Investigation of graphene flake and photonic crystal structure enhancement effect by Raman spectroscopy of thymine” Mol. Cryst. Liq. Cryst., Oct. 2023, https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2278197

**Наукова (науково-технічна) продукція:**

**Соціально-економічна спрямованість:**

**Охоронні документи на ОПІВ:**

**Впровадження результатів дисертації:** Впровадження не планується

**Зв'язок з науковими темами:**

## VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Фесенко Олена Мар'янівна

2. Olena M. Fesenko

**Кваліфікація:** к. ф.-м. н., старший науковий співробітник, 01.04.05

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут фізики Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05417302

**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 46, Київ, 03680, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

## VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

**Офіційні опоненти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Стрельчук Віктор Васильович

2. Viktor V. Strelchuk

**Кваліфікація:** д. ф.-м. н., професор, 01.04.10

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05416952

**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 41, Київ, 03028, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Кудря Владислав Юрійович

2. Vladyslav Y. Kudrya

**Кваліфікація:** к. ф.-м. н., доц., 01.04.05

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**Код за ЄДРПОУ:** 02070944

**Місцезнаходження:** вул. Володимирська, буд. 60, Київ, 01033, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

**Рецензенти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Бугайчук Світлана Анатоліївна

2. Svitlana A. Buhaichuk

**Кваліфікація:** д. ф.-м. н., с.н.с., 01.04.05

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут фізики Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05417302

**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 46, Київ, 03680, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Кадащук Андрій Костянтинович

2. Andrii K. Kadashchuk

**Кваліфікація:** к. ф.-м. н., с.н.с., 01.04.07

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут фізики Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05417302

**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 46, Київ, 03680, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

## VIII. Заключні відомості

| | |
|---|---|
| **Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради** | Васнєцов Михайло Вікторович |
| **Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні** | Васнєцов Михайло Вікторович |
| **Відповідальний за підготовку облікових документів** | Яремкевич Андрій Дмитрович |
| **Реєстратор** | УкрІНТЕІ |
| **Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності** | Юрченко Тетяна Анатоліївна |