

**Рішення**  
**разової спеціалізованої вченої ради**  
**про присудження ступеня доктора філософії**

Спеціалізована вчена рада ДФ 64.175.021 / PhD 17020 Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків, прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» на підставі прилюдного захисту дисертації **ПІДДУБНОГО Тимофія Юрійовича** «Структура комплексів 2D-наноматеріалів з біологічними молекулами» 15 жовтня 2026 року.

Здобувач ступеня доктора філософії **ПІДДУБНИЙ Тимофій Юрійович**, 1999 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2021 році Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України за спеціальністю «Прикладна фізика та наноматеріали», на момент захисту здобуває освіту в аспірантурі Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України, виконав акредитовану освітньо-наукову програму «Фізика» Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України.

Разова спеціалізована вчена рада, утворена наказом керівника Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України від «28» серпня 2026 року № 110-ОД у складі:

Голови разової спеціалізованої вченої ради – **Олександра Юрійовича ГЛАМАЗДИ**, доктора фізико-математичних наук, старшого дослідника, провідного наукового співробітника відділу молекулярної біофізики Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна Національної академії наук України;

Рецензентів:

– **Влади Анатоліївни ПАШИНСЬКОЇ**, доктора фізико-математичних наук, професора, провідного наукового співробітника відділу молекулярної біофізики Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна Національної академії наук України;

– **Олексія Валентиновича ПЕСЧАНСЬКОГО**, кандидата фізико-математичних наук, старшого дослідника, старшого наукового співробітника відділу магнетизму Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна Національної академії наук України;

Офіційних опонентів

– **Галини Іванівни ДОВБЕШКО**, доктора фізико-математичних наук, професора, завідувача відділу фізики біологічних систем Інституту фізики Національної академії наук України;

– **Антоніни Прокопіївни НАУМЕНКО**, кандидата фізико-математичних наук, старшого дослідника, завідувачки науково-дослідною лабораторією електронно-оптичних процесів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

на засіданні «15» жовтня 2026 року прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки **Тимофію ПІДДУБНОМУ** на підставі публічного захисту дисертації «Структура комплексів 2D-наноматеріалів з біологічними молекулами» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Дисертацію виконано у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків.

Науковий керівник – **Степан Григорович СТЕПАНЬЯН**, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу молекулярної біофізики Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна Національної академії наук України.

Дисертацію подано у вигляді спеціально підготовленого рукопису українською мовою. Зміст, структура та обсяг дисертації відповідають нормативним вимогам пункту 6 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 (зі змінами).

Здобувач має 9 наукових публікацій за темою дисертації, з них 2 статті у провідних міжнародних фахових виданнях, що індексуються у міжнародних наукометричних базах Scopus та Web of Science квортиля:

1. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, V. Karachevtsev, L. Adamowicz, IR and Raman markers of the interactions between MoS<sub>2</sub> and pyrimidine bases, Low Temperature Physics 50 (2024) 196-203. Q4

<https://doi.org/10.1063/10.0024968>

2. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Tegafur and lamivudine complexes with MoS<sub>2</sub>: Structures, interaction energies, and vibrational spectra, Low Temperature Physics 52 (2026) 568-577. Q3

<https://doi.org/10.1063/10.0043344>

У дискусії взяли участь голова і члени разової спеціалізованої вченої ради та

присутні на захисті фахівці:

1. Рецензент **Влада Анатоліївна ПАШИНСЬКА**, доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник відділу молекулярної біофізики Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна Національної академії наук України зазначила, що, при загальному позитивному враженні від дисертаційної роботи Тимофія Піддубного та отриманих в дослідженні наукових результатів, уважне вивчення тексту роботи дозволило сформулювати ряд зауважень, які наводяться нижче, та зазначити низку тверджень, які потребують уточнення. Зокрема, є такі зауваження змістовного характеру:

- В Анотації дисертації, у висновках до Розділів 3 та 4, а також у розділі Висновки дисертаційної роботи, де мова йде про ІЧ та раманівські спектри досліджених систем, про спектральні зміни, або спектральні маркери взаємодії наночастинок  $\text{MoS}_2$  з молекулами азотних основ нуклеїнових кислот, або з ліками, варто було б для точності формулювань щодо отриманих наукових результатів додати слово «розраховані» («розраховані спектри», «розраховані спектральні зміни», або «розраховані спектральні маркери»). Це є важливим для уточнення, що спектральні дані, наведені в роботі, є результатом квантово-механічних розрахунків, які будуть в подальшому досліджуватися експериментальними методами ІЧ та раманівської спектроскопії.

- В Ключових словах дисертації присутні слова «ІЧ спектроскопія, раманівська спектроскопія», при цьому ці методи не наводяться серед Методів дисертаційного дослідження на стор.27, що викликає певне непорозуміння.

- В Розділі 1 (огляд літератури) було б варто викласти короткий огляд літературних даних щодо сучасного стану експериментальних (а не тільки розрахункових) досліджень взаємодії наночастинок ДПМ з біомолекулами та ліками. Тим більше, що Розділ 3 здобувач розпочинає вступом де зазначено: «Коливальна спектроскопія, зокрема, інфрачервона (ІЧ) та раманівська спектроскопія, широко використовуються для характеристики адсорбції біомолекул на твердих поверхнях.» Літературні дані щодо експериментальних спектроскопічних досліджень систем наночастинок з біологічно активними молекулами, отримані експериментальними методами ІЧ та раманівської спектроскопії, могли б також стати в нагоді при аналізі розрахункових спектральних даних в Розділах 3 та 4.

- У Розділі 2 (стор. 56) у формулі 2.1 присутній одрук, оскільки енергія взаємодії в комплексі розраховується як різниця повної енергії комплексу та суми (а не різниці як записано в формулі 2.1 дисертації) повних енергій наночастинок та біомолекули.

- Розділ 3 дисертації присвячений аналізу розрахованих ІЧ та раманівських спектрів азотних основ нуклеїнових кислот, крім того ІЧ та раманівська спектроскопія згадуються в ключових словах дисертаційної роботи, але в

Розділі 2 (методичний розділ) відсутній окремий опис ІЧ та раманівської спектроскопії (є згадування про ці методи в Розділі 1, пункт 1.3, але дуже коротке). Опис методів спектральних досліджень та їх застосування для вивчення наноматеріалів та їх комплексів в методичному розділі був би дуже корисним, на мій погляд, як для дисертації, так і для здобувача з точки зору висвітлення наукової інформації, яка може бути отримана зі спектральних досліджень (як теоретичних, так і експериментальних) наносистем 2D наноматеріалів з біомолекулами.

- Назва Розділу 3, на мою думку, потребує уточнення, щоб більш чітко вказати, що мова в тексті йде про ІЧ та раманівські спектральні маркери взаємодії, що отримані методами квантово-механічних розрахунків. Крім того, в Розділі 3 мені не вистачило більш детального порівняння результатів, отриманих в дисертації щодо взаємодії піримідинових та пуринових основ нуклеїнових кислот з неушкодженими нанопластинками MoS<sub>2</sub> з результатами попередніх досліджень, викладених в роботі [69].

- У розділі Висновки, зокрема, у висновку 4 та висновку 6, вважаю, було б варто підкреслити, що встановлені (ідентифіковані) спектральні маркери взаємодії MoS<sub>2</sub> з біомолекулами та ліками є спектральними змінами, що визначені за результатами квантово-механічних розрахунків.

Граматичні та стилістичні зауваження до тексту

- стор. 3 – невірний відмінок слова «одношаровий», а також невірним, на мій погляд, є використання слова «молекула» у фразі «двовимірним молекулам ДПМ».

- стор. 32 – В описі структури та обсягу дисертації сказано, що дисертація містить три оригінальні розділи, хоча в дисертації присутні Вступ, чотири розділи та Висновки. Помилково вказаний також загальний обсяг сторінок дисертації.

- стор. 57 – Перше речення Висновків до Розділу 2 має стилістичні помилки (явно загублено слово).

- На стор. 106 знайшла незнайомий для мене термін «пролік», який, вочевидь, є калькою з англійської мови: «тегафур є проліком 5-фторурацилу».

Наведені зауваження не знижують загальної наукової цінності результатів дисертаційного дослідження, але можуть бути враховані здобувачем при подальшому розвитку теми та підготовці наукових праць. В якості загальної рекомендації щодо подальших досліджень за темою дисертації я б порадила здобувачу перевірити за допомогою експериментальних методів (методами спектроскопії, мас-спектрометрії тощо) основні висновки дисертації стосовно розрахованих спектральних маркерів взаємодії наночастинок з біомолекулами та дослідженими ліками.

Дисертаційна робота Тимофія ПІДДУБНОГО виконана на належному теоретико-методологічному рівні, є цілісною і завершеною. Тема дисертації є

актуальною, а отримані оригінальні наукові результати мають фундаментальне та практичне значення. Структура тексту дисертації є логічною, матеріал викладений послідовно грамотною українською мовою. Результати дисертаційної роботи достатньо повно викладено в опублікованих наукових працях. Дисертаційна робота відповідає необхідним вимогам, а її автор, Тимофій ПІДДУБНИЙ, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 - «Природничі науки» за спеціальністю 104 - «Фізика та астрономія».

2. Рецензент **Олексій Валентинович ПЕЩАНСЬКИЙ**, кандидат фізико-математичних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник відділу магнетизму Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна Національної академії наук України надав позитивну рецензію на дисертаційне дослідження Тимофія ПІДДУБНОГО і зазначив, що цілому наукові положення та висновки дисертаційної роботи є логічно пов'язаними з отриманими результатами та відповідають поставленій меті й завданням. Використання взаємодоповнювальних квантово-механічних методів, комплексний аналіз структурних, енергетичних, електронних і спектральних характеристик, а також порівняння бездефектних і дефектних моделей  $\text{MoS}_2$  забезпечують належний рівень обґрунтованості та достовірності основних результатів роботи. Зазначені обмеження переважно визначають межі кількісного поширення результатів і не заперечують їхньої цінності для дослідження молекулярних механізмів взаємодії  $\text{MoS}_2$  з біологічно активними молекулами. При цьому він вказав на такі свої зауваження та побажання:

- 1) Запропоновані спектральні маркери мають перспективне значення, однак їх експериментальна верифікація у подальших дослідженнях могла б додатково посилити доказовість окремих кількісних висновків.
- 2) Використання фрагментів  $\text{MoS}_2$ , окремих типів точкових дефектів та континуальної моделі водного середовища не охоплює всієї складності реальної поверхні наноматеріалу та його оточення. Зокрема, РСМ не враховує специфічної взаємодії окремих молекул води з поверхнею та адсорбованими молекулами. Тому отримані кількісні характеристики доцільно розглядати насамперед як характеристики досліджених модельних систем з урахуванням меж застосовності використаних моделей.
- 3) Вибір саме дефектів  $\text{Mo}_\text{S}$  та  $\text{V}_{2\text{S}}$  як модельних точкових дефектів поверхні  $\text{MoS}_2$  потребує додаткового обґрунтування з точки зору їх поширеності в реальних зразках. Цікавим було б також обговорення того, наскільки встановлені закономірності можуть бути поширені на інші типи поверхневих дефектів.
- 4) Практичні висновки щодо перспектив використання  $\text{MoS}_2$  як носія лікарських речовин ґрунтуються переважно на розрахованих енергіях взаємодії.

Водночас ефективність систем доставки лікарських засобів визначається також кінетикою сорбції та десорбції, стабільністю наноконкомплексів, біосумісністю, транспортними властивостями та іншими чинниками. Тому відповідні положення доцільно трактувати як теоретичне підґрунтя для подальших досліджень, а не як безпосереднє підтвердження ефективності систем доставки.

5) У подальших дослідженнях було б доцільним зіставлення отриманих результатів із даними для споріднених дихалькогенідів перехідних металів. Це дозволило б додатково оцінити відповідність модельних розрахунків реальним структурним та спектральним характеристикам матеріалу.

Зазначені зауваження мають переважно дискусійний і методичний характер та не заперечують основних наукових результатів дисертаційної роботи. Їх урахування сприяло б подальшому підвищенню обґрунтованості інтерпретації отриманих результатів та чіткості формулювання меж їх застосовності.

Дисертаційна робота Тимофія ПІДДУБНОГО «Структура комплексів 2D-наноматеріалів з біологічними молекулами» присвячена актуальній науковій проблемі встановлення молекулярних механізмів взаємодії дисульфиду молібдену  $\text{MoS}_2$  з біологічно активними молекулами, зокрема основами нуклеїнових кислот та лікарськими препаратами тегафуром і ламівудином. Робота виконана на сучасному науково-методичному рівні із застосуванням комплексу квантово-механічних розрахункових методів. До найбільш вагомих результатів дисертації належать встановлення структурних та енергетичних характеристик комплексів  $\text{MoS}_2$  з досліджуваними молекулами, визначення ролі стекінгу, водневих і координаційних зв'язків у стабілізації комплексів, дослідження впливу точкових дефектів поверхні  $\text{MoS}_2$  на характер взаємодії, аналіз перенесення заряду та електронної перебудови, а також встановлення спектральних проявів комплексоутворення в ІЧ- та раманівських спектрах.

Суттєвим результатом роботи є встановлення ролі дефектних ділянок поверхні  $\text{MoS}_2$  у формуванні координаційних зв'язків із біомолекулами. Одержані результати дозволяють пов'язати структурні особливості поверхні наноматеріалу з енергетикою комплексоутворення та змінами електронних і коливальних характеристик досліджуваних систем. Важливим є також врахування впливу водного середовища, що підвищує релевантність отриманих результатів для потенційних біомедичних застосувань. Позитивної оцінки заслуговує комплексність проведеного дослідження. Поєднання структурного, енергетичного, електронного та спектрального аналізу дозволило отримати взаємопов'язану характеристику досліджуваних нанобіокомплексів. Результати роботи мають наукове значення для розвитку уявлень про взаємодію біологічних молекул із поверхнями двовимірних наноматеріалів та можуть бути використані як теоретична основа для подальших експериментальних досліджень, розвитку біосенсорних систем і моделювання наноматеріалів для доставки лікарських речовин.

Враховуючи актуальність, наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, вважаю, що дисертаційна робота Тимофія ПІДДУБНОГО відповідає усім необхідним вимогам, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

3. Опонент **Галина Іванівна ДОВБЕШКО, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу фізики біологічних систем Інституту фізики Національної академії наук України** надала позитивний відгук на дисертаційну роботу та висловила наступні зауваження:

Зауваження до роботи і здобувача:

1) Зауваження варто почати з назви роботи «Структура комплексів 2D-наноматеріалів з біологічними молекулами», вона є невдалою, оскільки є максимально загальною і не відображає суті роботи. Моя рекомендація щодо назви наступна «DFT розрахунки фрагментів моношарів  $\text{MoS}_2$  з основами НК та лікарськими препаратами». І неправильно називати біологічними молекулами тегафур і ламівудин. Це лікарські препарати і органічні молекули. А з 2Д-матеріалів тільки один, його і потрібно вказувати конкретно. Також 2Д потрібно писати не англійськими буквами, а українськими бо це не назва методу для якого може не бути аналогу.

2) Роботу важко було читати з різних причин. По-перше, очікування після назви, де збираєшся побачити низку різних 2Д-частинок, різні біологічні молекули і звичайно різні структурні методи дослідження, не виправдовується. Часто зустрічається словосполучення «спектральний маркер», але не вказується що це розрахункова і модельна система, а маркер взаємодії наводиться без конкретної величини частотного зсуву (стор.29, пункт 2 і далі), що не дає можливості навіть усвідомити, про яку взаємодію йдеться, а автор не надає додаткових пояснень. Хороші дані губляться в неякісному описі. Хотілося б почути більш розлогі коментарі хоча б відносно висновків на стор. 29 і там де обговорюються спектральні дані.

3) Задача практичного застосування наночастинок у системах доставки ліків вирішується, коли це потрібно для конкретного препарату, як, наприклад, доксорубіцин (ДОХ), збільшити час виведення з організму (час напіввиведення ДОХу сягає від десятків хвилин до кількох годин на різних етапах) і частинки підходять для цього. Тоді вивчається їх токсичність, вивільнення з препарату, шляхи виведення з організму. Чи відомо щось здобувачу про тегафур - це проліки (час напіввиведення десятки годин) та  $\text{MoS}_2$ ? Тоді можливо, тут потрібно зменшити час напіввиведення, щоб пацієнт не страждав, а не навпаки. Цікаво, що думає здобувач? В літературі є експериментальні дані і їх бажано вивчати до того, як проводити свої дослідження. Розрахункові дані важливі для фундаментальної науки без вищезгаданих речей з онкологією. А ідея з противірусним препаратом взагалі незрозуміла - навіщо? Біодоступність-80%.

Поясніть, будь-ласка. Ви тільки зможете сповільнити доставку препарату, а тут якраз бажано швидше.

4) В розрахунках  $\text{MoS}_2$  з дефектами основна увага приділена дефектам  $\text{Mo}$  і зроблено висновок, що для кращої взаємодії з основами треба мати шари з великою кількістю поверхневих дефектів  $\text{Mo}$ . Може причина в тому, що саме більша кількість сірки на поверхні і створює більш активний шар?

5) Стор. 43 фраза «Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія ґрунтується на поглинанні електромагнітного випромінювання молекулами при збудженні їхніх коливальних рівнів. ІЧ-спектри дихальогенидів перехідних металів, таких як  $\text{MoS}_2$  або  $\text{WSe}_2$ , дозволяють ідентифікувати специфічні фононні моди, що дають змогу визначати кількість шарів та структурні дефекти [70-73]» Обидві фрази викликають питання, поглинання не достатньо для появи ІЧ смуги в спектрі, нажаль і що ще потрібно - питання здобувачу і це основне; ІЧ не визначить кількість шарів, не вистачить чутливості сучасної апаратури. Хоча задача цікава і мабуть має розв'язок. Може йдеться про Раманівські спектри? Хотілось би почути роз'яснення, бо за DOI робота Луковського [70], де може бути саме про це, видає помилку, а інші роботи до цього стосунку не мають.

6) Зауваження до представлення спектрів. В роботі на всіх приведених рисунках спектрів по осі  $Y$  вказано  $\text{км/моль}$  для ІЧ та Раманівська активність -  $\text{А4/а.о.м.}$  для Рамана.  $\text{Км/моль}$  - це інтегральний коефіцієнт поглинання, а раманівська активність - це теоретична квантово-хімічна величина. Раманівський спектр будують з використанням раманівської активності за формулою, що включає довжину хвилі, інтенсивність лазера і температуру. Якщо отримати диференціальний переріз раманівського розсіяння, то числа будуть дуже малі, тому розраховані спектри нормують і пишуть Раманівське розсіяння в довільних одиницях (а.у.). Те ж саме з ІЧ, окремі вертикальні лінії на спектрі розмивають контуром Лоренца, нормують і пишуть або % (якщо нормовано на 100%), або а.у. (якщо на 1) як представлено в роботі на подібну тему <https://doi.org/10.1021/jp903993s>. Навіщо писати конкретні одиниці без числової шкали - це не має сенсу. Крім того, для  $\text{MoS}_2$  пораховані частоти лише для одного розміру фрагменту, і порівняння спектрів проводять для цієї частинки, тому і пік там летить вгору. Якщо б всі спектри нормували окремо на 1, то можна було би порівняти більш детально. По осі  $X$  в ІЧ - хвильове число, а в Рамані - раманівський зсув має бути.

7) До речі, реальними маркерами є не тільки лінії основ і ліків, але й фрагмента  $\text{MoS}_2$  в низькочастотній області фононних мод, які досить добре відчують різні типи взаємодій, викривлення шарів, тощо. Чому здобувач це не врахував?

8) Що стосується правильності розрахунків, використання функціоналу, що враховує дисипативну взаємодію, чого достатньо для стекінгу, та відповідних базисних функцій дає надію що частоти пораховані добре, але ніде не має порівняння з реальними спектрами. Тому визначити зсув частот в модельному спектрі по відношенню до експериментального не має можливості. А здобувач міг би це зробити, бо у відділі є такі нароби. Саме тому слово спектроскопічний «маркер» в цьому контексті незрозумілий.

9) В роботі не вистачає фізичних уявлень, так, маючи оптимізовані структури, можна було б поррахувати перенесення заряду між системами, або хоча би розподіл густини заряду по молекулах, щоб зрозуміти як зміни заряду корелюють зі змінами частот. Це дало би більше розуміння, ніж графіки у незрозумілих одиницях.

10) Не вдалося знайти значення коефіцієнтів Віберга для водневих зв'язків, поясніть будь-ласка.

11) В висновках до роботи 1-5 відсутня конкретика, зсув частот (який?), інтенсивність - більше (на скільки?) тощо, тільки висновок 6 написаний притомно. Це фізична робота і хочеться бачити формули (які в роботі зовсім відсутні), типи зв'язків, симетрію структур, правила відбору, а вони б пояснили і різні взаємодії, і величини зсувів частот, і збільшення чи зменшення інтенсивностей, а так читаємо опис подій, що відбуваються без ілюстрацій, як вони відбуваються.

Але наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи у цілому. Дана робота є одноособово створеною кваліфікаційною науковою працею, яка містить сукупність результатів та наукових положень, поданих автором для публічного захисту, має внутрішню єдність і свідчить про особистий внесок автора в науку. Дисертаційна робота Тимофія ПІДДУБНОГО «Структура комплексів 2D-наноматеріалів з біологічними молекулами» є завершеною науковою працею, в якій отримано нові результати, що в сукупності вирішують наукову задачу отримання енергетичних та структурних характеристик та коливальних спектрів комплексів фрагмента  $\text{MoS}_2$  з основами нуклеїнових кислот та лікарськими препаратами - тегафуром і ламівудином, що може знайти використання в новітніх біомедичних технологіях.

За обсягом проведених досліджень, науковою новизною і практичним значенням одержаних результатів дана дисертаційна робота відповідає усім необхідним вимогам, а її автор, Тимофій ПІДДУБНИЙ, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

4. Опонент **Антоніна Прокопіївна НАУМЕНКО**, кандидат фізико-математичних наук, старший дослідник, завідувачка науково-дослідною лабораторією електронно-оптичних процесів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка надала позитивний відгук на дисертаційну роботу Тимофія ПІДДУБНОГО та вказала, що, поряд із загальною позитивною оцінкою дисертаційної роботи вважає за необхідне висловити такі зауваження та поставити низку дискусійних питань:

1) Літературний огляд має певний дисбаланс у викладенні матеріалу. Значну увагу приділено методам одержання  $\text{MoS}_2$  та загальним положенням коливальної спектроскопії, тоді як фундаментальні особливості електронної та коливальної структури моношару  $\text{MoS}_2$ , його симетрії, природи поверхневих і

дефектних станів, безпосередньо важливі для інтерпретації результатів наступних розділів, розглянуто надто стисло. Зокрема, у § 1.1.1 (с. 35 - 36) електронна структура  $\text{MoS}_2$  описується через  $sd^5$ -гібридизацію атомів Mo та  $sp^3$ -гібридизацію поверхневих атомів S із локалізованою неподіленою електронною парою, спрямованою від поверхні. Такий опис потребує додаткового фізичного обґрунтування для кристалічної системи з делокалізованими електронними станами з урахуванням симетрії та зонної структури моношару.

2) Вибір фрагмента  $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ , як моделі одношарового  $\text{MoS}_2$ , є принциповим для всіх подальших результатів роботи. У розділі 2 (с. 53 - 54) автор зазначає, що цей фрагмент є достатньо великим для мінімізації крайових ефектів у зоні взаємодії, однак кількісної перевірки збіжності структурних, електронних або енергетичних характеристик центральної області зі збільшенням розміру фрагмента не наведено. Це питання набуває додаткового значення з огляду на те, що оптимізована структура формальної симетрії  $D_{3h}$  має шість уявних частот і для одержання мінімуму потребує зниження симетрії. Тому бажано було б детальніше обґрунтувати, якою мірою властивості використаної моделі визначаються її скінченням розміром та крайовими ефектами.

3) У § 3.3 (с. 99 - 101) зменшення ІЧ-інтенсивності в стекінг-комплексах пояснюється зменшенням зміни дипольного моменту молекули при коливанні. Таке пояснення є фізично обґрунтованим для  $\sim \text{C}$ -поглинання. Проте аналогічне зменшення раманівської активності потребує окремого пояснення, оскільки раманівська активність визначається зміною поляризованості за нормальною координатою. Крім того, у четвертому розділі (с. 124) зазначено, що ІЧ-інтенсивність пропорційна четвертому степеню зміни дипольного моменту, що є некоректним: у гармонійному наближенні вона визначається квадратом похідної дипольного моменту за нормальною координатою.

4) Деякі висновки роботи сформульовані ширше, ніж це безпосередньо випливає з проведених розрахунків. Так, у § 3.3 (с. 99 - 100), висновках до розділу 3 (с. 103 - 104) та загальних висновках (с. 132) зменшення інтенсивності спектрів, встановлене для п'яти досліджених основ нуклеїнових кислот - аденіну, гуаніну, цитозину, тиміну та урацилу, названо загальною характеристикою всіх біомолекул, а відповідний ефект - універсальним спектральним маркером. Встановлена закономірність є переконливою для дослідженої серії сполук, однак, її поширення на всі біомолекули потребує дослідження значно ширшого кола систем. Аналогічно, у висновках до розділу 3 (с. 104 - 105) та загальному висновку 4 (с. 133) зроблено твердження, що тільки дефекти  $\text{Mo}_S$  та  $\text{V}_{2S}$  створюють можливість утворення координаційних зв'язків з біомолекулами, хоча в роботі розглянуто лише ці два типи точкових дефектів. Коректніше, на мій погляд, обмежити ці твердження класом досліджених молекул та розглянутих моделей дефектів.

5) Практичні рекомендації, наведені у висновках до розділу 3 (с. 105) та

загальних висновках (с. 134), щодо використання фрагментів  $\text{MoS}_2$  мінімального розміру для збільшення частки крайових атомів Мо та одержання максимальної густини дефектів  $\text{Mo}_5$  виходять за межі безпосередньо виконаних розрахунків. У роботі не досліджувалася залежність властивостей комплексів від розміру наночастинок або концентрації дефектів. Крім того, для систем доставки лікарських речовин розмір наночастинок визначає не лише ефективність зв'язування, але й їх біологічну активність, токсичність, транспорт і можливість вивільнення препарату. Тому в цьому контексті доцільніше говорити про пошук оптимального, а не мінімального розміру наночастинок.

З огляду на значну увагу, приділену в роботі теоретичному прогнозуванню спектральних маркерів взаємодії  $\text{MoS}_2$  з біомолекулами, особливий інтерес становило б експериментальне зіставлення розрахованих ІЧ- та раманівських спектрів і з відповідними спектрами наноконкомплексів. Така верифікація не є необхідною умовою достовірності виконаного теоретичного дослідження, однак, дозволила б оцінити діагностичну цінність запропонованих спектральних маркерів у реальних системах.

Окремо слід відзначити наявність у тексті низки термінологічних і редакційних неточностей. Зокрема, , на с. 85, 98 - 99 та 120 - 121 для позначення групи  $\text{C}=\text{O}$  використано термін « карбоксильна група», тоді як у відповідних молекулах йдеться про карбонільну групу.

Наведені зауваження мають переважно методичний та дискусійний характер і не ставлять під сумнів основні розрахункові результати дисертаційної роботи.

Загальний висновок, є таким, що дисертаційна робота Тимофія ПІДДУБНОГО є завершеним самостійним науковим дослідженням, у якому отримано нові результати щодо структури, стабільності та коливально-спектральних властивостей комплексів  $\text{MoS}_2$  з основами нуклеїнових кислот та лікарськими молекулами. До найбільш вагомих результатів роботи належать встановлені закономірності впливу різних механізмів міжмолекулярної взаємодії на ІЧ- та раманівські спектри, дослідження ролі крайових і дефектних центрів  $\text{MoS}_2$  в утворенні координаційних комплексів та теоретично передбачені спектральні ознаки таких взаємодій. Робота має наукове значення для фізики молекулярних і низьковимірних систем та створює підґрунтя для подальшої експериментальної перевірки отриманих результатів. Основні результати дисертації опубліковано у фахових наукових виданнях та апробовано на міжнародних наукових конференціях. Зміст публікацій відповідає основним положенням дисертаційної роботи.

З урахуванням актуальності теми, наукової новизни, обсягу виконаних досліджень, обґрунтованості основних результатів та їх опублікування вважаю, що дана дисертаційна робота відповідає усім необхідним вимогам, а її автор, Тимофій ПІДДУБНИЙ заслуговує присудження ступеня доктора філософії у галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та

Голова разової спеціалізованої вченої ради **Олександр Юрійович ГЛАМАЗДА**, доктор фізико-математичних наук, старший дослідник, провідний науковий співробітник відділу молекулярної біофізики Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна Національної академії наук України дав високу оцінку роботі, вказав на її актуальність та наукову цінність та відзначив, що дисертаційна робота Тимофія Піддубного представляє оригінальні результати з дослідження міжмолекулярних взаємодій у системах на основі  $\text{MoS}_2$ , молекул основ нуклеїнових кислот та лікарських препаратів. За допомогою квантово-механічного методу теорії функціоналу густини встановлено механізми впливу координаційних зв'язків, водневих та стекінг-взаємодій на структурну стабільність і коливальні характеристики таких комплексів. Виявлено фундаментальну роль точкових дефектів поверхні  $\text{MoS}_2$  у формуванні ковалентних координаційних зв'язків, що суттєво змінюють електронну структуру та спектральні маркери досліджуваних біомолекул. Отримані дані щодо енергії взаємодії та спектральних проявів є теоретичним підґрунтям для розробки нових біосенсорних пристроїв та систем цільової доставки фармакологічних агентів. Також відзначив, що дисертація є завершеною та самостійною науковою роботою, в якій отримано нові науково-обґрунтовані результати, що направлені на вирішення як фундаментальних, так і прикладних завдань. Дисертаційна робота відповідає усім необхідним вимогам, а її автор, Тимофій ПІДДУБНИЙ заслуговує присудження ступеня доктора філософії у галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

#### **Загальна оцінка роботи і висновок:**

Дисертація **ПІДДУБНОГО Тимофія Юрійовича «Структура комплексів 2D-наноматеріалів з біологічними молекулами»** є цілісною та завершеною науковою працею як фундаментального, так і прикладного характеру на актуальну тему, виконаною на високому рівні. В роботі досліджено всі можливі типи міжмолекулярної взаємодії, що забезпечують стабільність комплексів дихальогенидів перехідних металів з важливими біологічними молекулами та лікарськими препаратами; встановлено низку спектральних маркерів взаємодії у цих комплексах; досліджено вплив точкових дефектів дисульфиду молібдену, а також водного оточення на стабільність комплексів. Отримані автором термодинамічні характеристики, міжатомні відстані та індекси Віберга для координаційних зв'язків можуть бути безпосередньо використані для параметризації силових полів у класичному моделюванні методами молекулярної динаміки великих біомолекулярних систем на поверхні ДПМ. Результати щодо сильного ослаблення стекінг-

взаємодії у воді та високої стабільності координаційного зв'язування ліків на недокоординованих атомах молібдену (краях або дефектах) вказують на те, що ефективність доставки тегафуру та ламівудину за допомогою  $\text{MoS}_2$  можна суттєво підвищити шляхом спрямованого зменшення розміру наночастинок (збільшення відносної частки крайових атомів Мо та концентрації дефектів). Ідентифіковані теоретичні спектральні маркери (зсуви частот та перерозподіл інтенсивностей) відкривають нові можливості для експериментаторів щодо швидкого неструктивного контролю та ідентифікації типів комплексів (стекінг проти ковалентного зв'язування) у спектральних дослідженнях складних систем, такого як ДНК/РНК на наноплівках  $\text{MoS}_2$  або фармакологічні препарати на основі наноносіїв.

Наукові положення, які винесені на захист, є строго обґрунтованими та добре узгоджуються з наявними теоретичними підходами.

Результати досліджень, наведені у дисертаційній роботі та опубліковані у наукових статтях, належать автору. Робота виконана з дотриманням усіх вимог академічної доброчесності. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело. За кількістю і рівнем публікацій, апробацією на міжнародних конференціях дисертаційна робота відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженому постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 зі змінами.

**Рада вважає**, що дисертація ПІДДУБНОГО Тимофія Юрійовича «Структура комплексів 2D-наноматеріалів з біологічними молекулами», що подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія», є завершеним самостійним науковим дослідженням, сукупність результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 10 «Природничі науки», а за актуальністю, науковою новизною і практичною цінністю відповідає вимогам чинного законодавства України, «Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах)» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23.03.2016 р. № 261 та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44 зі змінами, а здобувач ПІДДУБНИЙ Тимофій Юрійович заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Результати відкритого голосування:

«За» 5 членів ради,

«Проти» 0 членів ради,

«Утрималися» 0 членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування разова спеціалізована вчена рада ДФ 64.175.021 / PhD 17020 присуджує Тимофію Юрійовичу ПІДДУБНОМУ ступінь доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Відеозапис трансляції захисту дисертації додається.

Голова

разової спеціалізованої вченої ради

ДФ 64.175.021 / PhD 17020

доктор фізико-математичних наук,

старший дослідник



Олександр ГЛАМАЗДА

