

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

провідного наукового співробітника кафедри фізики металів та напівпровідників
Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут",
доктора технічних наук, кандидата фізико-математичних наук

ПЕРШИНА Юрія Павловича

на дисертаційну роботу **ГУРОВОЇ Діани Євгеніївни**

«Особливості структури твердих молекулярних сполук. Азот $^{14}\text{N}_2$ і $^{15}\text{N}_2$ та полімери» яка подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 104 «фізика та астрономія»
(галузь знань 10 «Природничі науки»)

Створення нових і вдосконалення наявних матеріалів, зокрема багатофазних композитів і молекулярних речовин, що забезпечують певні бажані властивості та дають змогу реалізувати особливі експлуатаційні характеристики виробів, є важливою проблемою фізики твердого тіла та фізичного матеріалознавства.

Дисертаційна робота Д.Є. Гурової присвячена дослідженню структури молекулярних речовин в кристалічному та аморфному станах. Проведені дослідження трансляційних та лібраційних коливань молекул твердого $^{14}\text{N}_2$ та $^{15}\text{N}_2$ в орієнтаційно упорядкованій фазі з аналізу експериментальних рентгенівських даних. Використовуючи метод побудови функції радіального розподілу та квантово-механічні розрахунки, розглянуто зміни, що відбуваються в структурі вільної поліімідної плівки полі-4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід під впливом зовнішніх факторів (одновісного розтягування та витримці при гелієвих температурах). Методами рентгенівської дифракції та оптичної мікроскопії було проведено дослідження особливостей структури композитів на основі епоксидної

смоли (з додаванням кополімерів, одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок і оксиду графену), які піддавались зовнішньому впливу.

У зв'язку з вищезазначеним тема дисертації Гурової Діани Євгеніївни «Особливості структури твердих молекулярних сполук. Азот $^{14}\text{N}_2$ і $^{15}\text{N}_2$ та полімери», в якій розглянуто та обґрунтовано принципи дослідження молекулярних кристалів ($^{14}\text{N}_2$ та $^{15}\text{N}_2$) та структури аморфних речовин, які знаходяться під дією механічних навантажень, є **актуальною** з точки зору як фундаментальної, так і прикладної науки.

Актуальність, наукова і практична значущість теми дисертаційної роботи підтверджуються також тим, що результати отримані здобувачкою при її участі в проведенні комплексних досліджень, виконаних у Відділі теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України. Серед робіт, проведених в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчої теми та наукового проекту, можна виділити такі:

- «Термодинамічні властивості наноструктурованих систем, композитів, молекулярних твердих тіл в екстремальних умовах низьких температур» (шифр 1.4.10.9.11, номер держреєстрації 117U002290, керівник – д. ф.-м. н. В.О. Константинов).
- «Квантове тунелювання коливальних збуджень в теплопровідності кристалічних та аморфних матеріалів і композитів», No. 2020.02/0094, що був реалізований за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень України, в рамках проектів конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (2020-2024), керівник – д. ф.-м. н., проф., Кривчіков О.І.

У перелічених роботах авторка роботи була виконавцем та брала участь у постановці завдань досліджень, розробці методики їх вирішень, безпосередньому проведенні досліджень, обговоренням отриманих результатів та написанням звітів.

Дисертаційна робота складається з 5 основних розділів.

У **першому розділі** розглянуто властивості молекулярних сполук з Ван дер Ваальсовим зв'язком між молекулами, до яких відносяться кріокристали та деякі полімери. Для молекулярних кристалів, утворених лінійними молекулами наведено теоретичний підхід для опису лібраційних коливань молекул типу N_2 , а також розрахунки параметра орієнтаційного порядку молекул $^{14}N_2$ за даних рентгенівського експерименту та ядерного квадрупольного резонансу.

У **другому розділі** детально описано методику проведення рентгеноструктурних досліджень кристалічних та аморфних сполук, оптичних досліджень епоксидної смоли з домішками вуглецевих наноструктур.

Третій розділ присвячено структурним дослідженням та аналізу температурної залежності інтенсивностей рентгенівського розсіювання на кристалічних $^{14}N_2$ та $^{15}N_2$ в орієнтаційно упорядкованій фазі. Наведено підхід для опису трансляційних та лібраційних коливань молекул азоту з експериментальних рентгенівських даних. Отримана температурна залежність амплітуди середньоквадратичних відхилень молекул $^{14}N_2$ з вузла кристалічної ґратки в орієнтаційно упорядкованій фазі за даними оригінальних рентгенівських досліджень. Для твердого $^{15}N_2$ отримані значення параметра орієнтаційного порядку та середньоквадратичних відхилень молекул. Визначено, що температура, при якій молекули $^{15}N_2$ починають активний переорієнтаційний рух, значно перевищує температуру фазового переходу, і становить близько 45 K.

У **четвертому розділі** розглянуто дослідження змін у структурі полімерних вільних плівок полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід під впливом одновісного розтягу та витримці при гелієвих температурах. З використанням методу побудови функцій радіального розподілу та на підставі квантово-механічних розрахунків показано, що при одновісному розтягуванні плівки трансформується сама конфігурація молекул за рахунок змін кутів між двома ароматичними кільцями. Натомість, низькотемпературний вплив не призводить

до помітних змін в геометрії молекул, а відбувається взаємне упорядкування полімерних ланцюгів.

П'ятий розділ присвячено дослідженню композитів на основі епоксидних смол з домішками кополімеру, одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок та оксиду графену. Введення домішок одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок призводить до зменшення міжмолекулярної взаємодії між молекулами в матриці композиту. Додавання оксиду графену до епоксидної матриці призводить до утворення багатофазної речовини, причому значення області ближнього порядку для домішок оксиду графену складає близько 2 нм. Оптичні дослідження композиту з домішками оксиду графену вказують на нерівномірний розподіл кластерів графену у зразку, суттєве збільшення концентрації на краю зразків, що може бути пов'язане як з особливостями приготування зразка, так і з проведенням механічних випробувань.

Наукова новизна отриманих результатів

Здобувачкою були отримані нові наукові результати, що мають як фундаментальне, так і прикладне значення. На мою думку, до найбільш цікавих наукових результатів, що отримані у дисертації, можна віднести:

1. Отримання температурної залежності трансляційних та лібраційних коливань для твердих $^{14}\text{N}_2$ та $^{15}\text{N}_2$ з аналізу інтенсивностей рентгенівських рефлексів, а також значення середньоквадратичних відхилень молекул $^{14}\text{N}_2$ та $^{15}\text{N}_2$ з вузла кристалічної ґратки та параметра орієнтаційного порядку для $^{15}\text{N}_2$.
2. Встановлення характеру змін, що відбуваються в макромолекулах полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід полімерної плівки під дією зовнішнього механічного впливу. Показано, що при одновісному розтягуванні плівки трансформується сама конфігурація молекул за рахунок змін кутів між двома ароматичними кільцями. Натомість, охолодження до гелієвих температур не призводить до помітних змін в геометрії молекул, а відбувається взаємне упорядкування полімерних ланцюгів.

3. Введення домішок вуглецевих нанотрубок до епоксидної смоли призводить до послаблення взаємодії молекул в матриці композиту, при цьому композити з домішками вуглецевих нанотрубок є однофазними. Додавання оксиду графену до епоксидної матриці призводить до утворення багатофазної речовини.

Практичне значення отриманих результатів

Результати досліджень, що представлені в дисертаційній роботі, мають як фундаментальне, так і практичне значення для подальших досліджень.

Описаний метод розрахунку трансляційних та лібраційних коливань, запропонований на основі аналізу експериментальних рентгенівських даних, може бути застосований в теорії розсіювання рентгенівських променів від молекулярних кристалів.

Було показано, що у ряді полімерів відбуваються незворотні процеси, які можуть впливати на структурні характеристики даних матеріалів.

Було виявлено, що використання домішок вуглецевих наноструктур (оксиду графену) до епоксидної смоли не призводить до утворення однорідної суміші.

Повнота викладення у наукових публікаціях за темою дисертації

Основні наукові результати дисертаційної роботи представлено у 9 наукових працях, зокрема в 4 статтях у наукових журналах, що індексуються в наукометричних базах даних Scopus і Web of Science (Q3), і 5 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних наукових конференцій.

За змістом дисертації можна зробити такі зауваження:

1. З тексту дисертації не зрозуміло, для чого потрібно було проводити квантово-механічні розрахунки з оптимізації геометрії ланки макромолекули 4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід. Що в даному випадку мається на увазі під терміном оптимізація молекули?

2. У розділі 5 представлені дифрактограми композитів на основі епоксидної смоли з додаванням вуглецевих наноструктур. Пропоную навести перелік всіх експериментальних дифракційних картин для зразків епоксидна смола + одно- та багатостінні вуглецеві нанотрубки та кополімер. Також на рис. 5.1-5.2 представлені дифракційні картини з вирахуванням фону, у той час як дифракційні картини для зразків (епоксидна смола)+(оксид графену) наведені без вирахування фону. Або мають бути більш коректні підписи до рисунків, або наводити експериментальні дифрактограми, які приведені до одного вигляду.
3. У розділі 5 для оцінки областей когерентного розсіювання застосовувалась формула Шеррера, в якій за розширенням піку визначається середній розмір кристаліту. Це не є коректним підходом для оцінки областей когерентного розсіювання для аморфних зразків, в даному випадку використовується розрахунок за допомогою побудови координаційних сфер, або функції радіального розподілу атомів.

Зауваження до оформлення та стилістики:

1. У тексті дисертаційної роботи є різне позначення вектору зворотної ґратки, наприклад: \mathbf{q} , Q , \vec{Q} . Присутнє повторення формул в тексті в Розділі 1 та Розділі 3 (формули 1.8 та 3.7). Є схожі позначення для різних параметрів: θ' – характеристична температура кристалу і θ – кут (с. 72-74).
2. Підписи на осях деяких рисунків наведено англійською мовою (рисунки 3.1, 3.2, 3.4, 4.2, 4.3, 5.2, 5.6, 5.8, 5.9).
3. Таблиця 4.2 (с. 91): не вказано що означають цифри «39».
4. Використовуються позасистемні одиниці вимірювання відстаней: ангстрем замість нанометрів.

Наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертації. Науковий рівень дисертації є високим, отримані результати не викликають сумніву щодо їх достовірності, а висновки роботи є обґрунтованими.

Загальна оцінка дисертаційної роботи та висновок.

На основі вищевикладеного вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів та їх практичною значущістю дисертаційна робота Д.Є. Гурової «Особливості структури твердих молекулярних сполук. Азот $^{14}\text{N}_2$ і $^{15}\text{N}_2$ та полімери» є завершеною науковою працею, яка містить нові науково обґрунтовані результати, що були опубліковані у достатній кількості наукових праць, відповідає вимогам, що ставляться до дисертації доктора філософії МОН України, а її автор, Гурова Діана, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Опонент:

Провідний науковий співробітник
кафедри фізики металів та напівпровідників
Національного технічного університету
"Харківський політехнічний інститут",
доктор технічних наук,
кандидат фізико-математичних наук



Першин

Юрій ПЕРШИН

Підпис провідного наукового співробітника Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Першина Ю.П. засвідчую.

Вчений секретар

Національного технічного університету
"Харківський політехнічний інститут",
кандидат техн. наук

Зайцев

Юрій ЗАЙЦЕВ