ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Барабашка Максима Сергійовича

„Низькотемпературна теплоємність чистих та допованих простими газами вуглецевих наноматеріалів”,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур

Дисертація М.С. Барабашка присвячена експериментальному дослідженню розмірних, домішкових і квантових ефектів в низькотемпературній динаміці чистих та допованих вуглецевих наноматеріалів: джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок, закритих на кінцях (з-ОВНТ), та фулериту C_{60}.

Геометрія джгутів з-ОВНТ дозволяє отримати одно- та двовимірні структури, які утворюються при фізичній адсорбції газів. Слід зазначити, що низькотемпературна динаміка низьковимірних конденсованих систем є одним з пріоритетних напрямків сучасної фізики. Саме в умовах **низьких температур** найбільш яскраво проявляються ефекти, які пов'язані з фундаментальними характеристиками низьковимірних конденсованих систем, розуміння природи яких дозволить передбачати поведінку фізичних властивостей досліджених об'єктів у широкому температурному інтервалі. Завдяки своїм унікальним фізичним властивостям, механічним, тепловим, електричним, оптичним, джгути нанотрубок та фулерити, як чисті, так і доповані домішками, мають значні перспективи їх практичного використання у сучасній мікро- та наноелектроніці, хімії, медицині, енергетиці та матеріалознавстві. Зокрема, джгути одностінних вуглецевих нанотрубок можуть бути використані для розділення газових сумішей та ізотопів. Така сепарація може бути реалізована, коли атоми чи молекули адсорбата розташовані в канавках на зовнішній поверхні джгута, утворивши одновимірні (1D) ланцюжки. Теоретичні моделі таких одновимірних систем набули великого практичного значення при описі багатьох фізичних властивостей конденсованих середовищ в сучасній теорії твердого тіла.

Незважаючи на те, що значна кількість робіт була присвячена теоретичному та експериментальному дослідженню вуглецевих наноструктур, про що свідчить і кількість посилань в дисертації, низка задач залишилася невирішеною, або ж були отримані лише якісні підтвердження теорії експериментом. До таких задач відносяться: дослідження впливу розмірності на низькотемпературну теплоємність вуглецевих наноструктур і адсорбатів, низькотемпературна динаміка 1D атомарних і молекулярних ланцюжків в канавках джгутів з-ОВНТ, низькотемпературна динаміка квантових роторів CH_4 в октаедричних порожнинах фулериту C_{60}. Розв’язанню цих важливих задач і присвячена дисертаційна робота Барабашка М.С, що обумовлює **актуальність теми дисертації.**

Актуальність досліджень підтверджується також тим, що роботи, які становлять основний зміст дисертації, проведено у відділі теплових властивостей молекулярних кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Вєркіна НАН України **у відповідності з відомчими тематиками**: «Молекулярні тверді тіла та наноструктури при низьких температурах» (номер державної реєстрації 0107U000941, термін виконання 2007 – 2011 рр.), «Елементарні збудження та фазові стани простих молекулярних твердих тіл і наноструктур» (номер державної реєстрації 0112U002639,

термін виконання 2012 – 2016 рр.), а також в рамках комплексного наукового проекту "Квантові явища в наносистемах та наноматеріалах при низьких температурах" в рамках комплексної наукової програми НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» (номер державної реєстрації 0110U00685, термін виконання 2010 – 2015 рр.). Водночас список тем, наведений вище, **засвідчує зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертація М.С. Барабашка складається зі вступу, шести розділів основного тексту з малюнками і висновків. Стан проблеми, обґрунтування і постановка задачі, мета дослідження, новизна роботи чітко сформульовані у вступі до дисертації. В пункті „Наукова новизна отриманих результатів" у дисертації перелічені принципові результати, які отримані вперше та логічно пов'язані один з одним.

В першому розділі приведено огляд літератури за темою дисертації і сформульовано основні напрямки досліджень. В оглядовій частині роботи обґрунтовано актуальність обраної теми досліджень і обговорено місце поставлених у дисертаційній роботі задач у загальному колі питань динаміки вуглецевих наноматеріалів та низькорозмірних систем. Приведено та проаналізовано найбільш важливі експериментальні й теоретичні роботи, які були опубліковані по даній тематиці за останні роки. Розділи дисертації логічно пов'язані між собою. З цього погляду матеріал дисертаційної роботи виглядає послідовно викладеним, а сама робота завершеною науковою працею.

В другому розділі викладені методи, що були застосовані при дослідженні, та інформація про зразки. Експериментальні дані отримані на прецизійному адіабатичному калориметрі з використанням високоточних приладів. Чистота матеріалів, які використані для створення зразків, відповідала рівню світових аналогів. Під час вимірювання теплоємності зразки не мали контакту з теплообмінним гелієм, що забезпечило високу **надійність** отриманих даних.

Основні оригінальні результати дисертації викладені в третьому, четвертому, п'ятому та шостому розділах. На мою думку, для вирішення поставлених в роботі задач, об'єкти для досліджень підібрані досить вдало. Для дослідження динаміки 1D ланцюжків були вибрані Xe та N_2 в якості домішок, та джгути з-ОВНТ з діаметром трубок 1,1 нм, в якості підложки для адсорбції, що забезпечило таке співвідношення між геометричними розмірами джгутів з-ОВНТ та адсорбатів, за якого проникнення домішок в міжтрубні канали практично неможливо. Це дозволило оцінити концентрацію адсорбатів, необхідну для утворення 1D ланцюжків в канавках джгутів. Для отримання інформації про динаміку 1D ланцюжків необхідно було спочатку провести прецизійні виміри теплоємності чистих джгутів з-ОВНТ, що і було виконано в роботі. Слід зазначити, що джгути нанотрубок і фулерит є алотропними модифікаціями вуглецю, які мають різну розмірність і геометричні особливості, що обумовлює необхідність їх комплексного дослідження для розуміння проявів ефектів розмірності в їх низькотемпературних фізичних властивостях. Зважаючи на те, що як джгути з-ОВНТ, так і фулерит C_{60}, мають високу адсорбційну здатність, логічним також було бажання автора встановити вплив газових домішок на теплоємність фулериту.

В третьому розділі отримана інформація про динаміку та спектр теплових збуджень в з-ОВНТ джгутах. Вперше показано, що нижче 5 К поведінка теплоємності джгутів

зОВНТ така, як у випадку квазі-двовимірних ($\sim T^2$) систем. Показано, що в інтервалі від 105 до 120 К поведінка теплоємності така, як в випадку квазі-одновимірних ($\sim T$) систем.

В четвертому розділі представлені результати вперше експериментально дослідженої температурної залежності теплоємності 1D ланцюжків атомів Xe та молекул N_2, адсорбованих в зовнішніх канавках джгутів з-ОВНТ. Отримані експериментальні дані добре узгоджується з теоріями фононної теплоємності 1D ланцюжків адсорбатів Xe. Вперше експериментально виявлено і досліджено вклад теплових вакансій в теплоємність 1D ланцюжків Xe. Визначено температурну залежність концентрації, ентальпію та ентропію утворення одиночних теплових вакансій. Встановлено, що температура початку різкого росту теплоємності, обумовленого утворенням одиночних теплових вакансій, близька до теоретичної оцінки значення температури початку розпаду 1D ланцюжків. Визначено значення частот поздовжних мод фононів на краю зони Бріллюена для 1D ланцюжків Xe та N_2. Показано, що вклад лібрації молекул азоту в теплоємність 1D ланцюжків стає суттєвим при температурах вище 15 К.

В п'ятому розділі представлені результати дослідження теплоємності фулериту C_{60}. Визначено внески внутрішньомолекулярних коливань і коливань решітки в теплоємність фулериту C_{60} в широкій області температур. Встановлено, що в інтервалі 1,2 – 40 К теплоємність решітки C_{60} визначається внесками тунельних обертальних рівнів, трансляційних та орієнтаційних коливань, для яких визначено значення температур Дебая та Ейнштейна. Отримані експериментальні данні добре узгоджуються с результатами експериментів по непружному розсіянню нейтронів.

В шостому розділі вперше досліджено температурну залежність теплоємності розчину проникнення $(CH_4)_{0.4}C_{60}$ в температурному інтервалі 1,4 – 120 К. Виділено і проаналізовано вклад ансамблю матрично-ізольованих молекул CH_4 в октаедричних порожнинах решітки фулериту в теплоємність розчину. Проведено порівняння теплоємності молекул CH_4 та CD_4 в розчинах $(CH_4)_{0.4}C_{60}$ та $(CD_4)_{0.4}C_{60}$. Встановлено, що при температурах вище 90 К характер обертального руху молекул CH_4 і CD_4 змінюється від лібрацій до майже вільного обертання. Виявлено, що в інтервалі температур 14 – 35 К ізотопічний ефект в теплоємності обумовлений відмінностями частот локальних трансляційних коливань та лібрацій молекул CH_4 і CD_4. Принципово важливими є отримані автором результати про динаміку квантових роторів CH_4 в потенціальному полі октаедричних порожнин C_{60} в області гелієвих температур. Встановлено, що вклад тунельного обертання молекул CH_4 і CD_4 в теплоємність є домінуючим при температурах нижче 8 К. Виявлено, що ізотопічний ефект нижче 8 К обумовлений відмінностями швидкостей конверсії та обертальних спектрів спін-ядерних модифікацій молекул CH_4 і CD_4. Встановлено, що швидкість конверсії роторів CH_4 в декілька раз менша, ніж роторів CD_4. Цей результат якісно узгоджується с теоріями спін-ядерної конверсії багатоатомних молекул при низьких температурах – механізми: гібридний та квантова релаксація.

Таким чином, можна вважати, що в дисертації досягнута поставлена **мета:** встановлено і проаналізовано особливості та закономірності прояву в низькотемпературній динаміці та теплоємності вуглецевих наносистем, чистих та допованих газами, ефектів, обумовлених як зниженою розмірністю, структурою та геометрією таких систем, так і тунельним обертанням та спін-ядерною конверсією молекул в області низьких температур.

Основні результати дисертації були **своєчасно викладені у 8 статтях у провідних наукових фахових виданнях**, як вітчизняних, так і зарубіжних. Переважна більшість оригінальних результатів і відповідно висновків, які містяться в дисертації, є **новими, вперше отриманими** в роботах автора. Основні результати роботи пройшли апробації на 13 конференціях міжнародного рівня в Україні і за кордоном, а **тези доповідей було опубліковано** у відповідних збірниках.

Беручи до уваги надійність експериментальної бази, сучасний методологічний рівень роботи, відтворюваність результатів, та узгодженість між експериментальними даними і теорією, можна стверджувати, що **отримані автором результати є достовірними**.

Отримані результати можуть бути використані науковими організаціями, які проводять експериментальні і теоретичні дослідження фізичних властивостей вуглецевих наноматеріалів, низькорозмірних кристалічних та аморфних структур: в Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Вєркіна НАН України, Інституті радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України, Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна МОН України, Інституті фізики НАН України, Інституті теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України, Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова.

Дисертація написана, в основному, ясною мовою та належним чином оформлена. **Текст автореферату повністю відображає зміст дисертації**.

До змісту дисертації та її оформлення є такі зауваження:

1. Джгути вуглецевих нанотрубок в зразку далекі від ідеальних структур. Вони відрізняються кількістю нанотрубок в джгутах, мають різні діаметри та довжини нанотрубок. Бажано було б доповнити дослідження теплоємності 1D ланцюжків Xe при декількох концентраціях Xe.

2. Відомо, що парамагнітні домішки, зокрема кисень, збільшують швидкість конверсії. В роботі немає інформації щодо впливу домішок кисню на швидкість конверсії молекул метану в октаедричних порожнинах решітки C_{60}.

3. На експериментальних графіках не всюди відзначені похибки вимірювань.

Зазначені зауваження не впливають на достовірність та новизну проведених досліджень і не змінюють загальну достатньо високу оцінку роботи, у якій отримано низку нових принципових результатів.

Загальна оцінка дисертаційної роботи. Дисертація М.С. Барабашка є завершеною науковою працею, що містить нові експериментальні результати в фундаментальній галузі знань про теплові явища в вуглецевих наноматеріалах та низькорозмірних атомарних/молекулярних конденсованих системах. Основні результати дисертації стимулюють подальший розвиток фізики конденсованого стану при низьких температурах: фізики систем пониженої розмірності, динаміки атомарних і молекулярних домішок у вуглецевих наносистемах, квантових явищ у наноструктурах. В дисертаційній роботі вирішено важливу задачу фізики низьких температур, а саме: експериментально виявлено особливості низькотемпературної теплоємності вуглецевих нанотрубок і фулеритів, чистих та допованих газами, які обумовлені структурою і зниженою розмірністю таких наноматеріалів, а також тунельним обертанням і конверсією молекул домішок.

Вважаю, що за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, рівнем і кількістю наукових публікацій, новизною та практичною цінністю дисертаційна робота М.С. Барабашка „Низькотемпературна теплоємність чистих та допованих простими газами вуглецевих наноматеріалів", цілком відповідає всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, зокрема пп. 9, 11, 12 "Порядку присудження наукових ступенів", а її автор, Барабашко Максим Сергійович, **заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук** за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур.

Офіційний опонент, член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу теоретичної фізики Інституту радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України		В.О. Ямпольський
Підпис чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., професора, завідувача відділу теоретичної фізики Інституту радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України, В.О. Ямпольского засвідчую: Вчений секретар Інституту радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України, кандидат фізико-математичних наук	УКРАЇНА ІНСТИТУТ РАДІОФІЗИКИ ТА ЕЛЕКТРОНІКИ ім. О.Я.УСИКОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ ідентифікаційний код 03534593 місто Харків	І.С. Почаніна