

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Горбатенко Юлії Вікторівни**

«Теплопровідність молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами», подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур

Дисертаційну роботу Ю.В. Горбатенко присвячено дослідженню теплових властивостей різного роду упорядкованих і неупорядкованих молекулярних кристалів.

Теплові властивості твердих тіл якісно характеризуються коефіцієнтом теплопровідності, який є однією з найбільш відомих і використовуваних на практиці характеристик твердих тіл. Пошук нових теплоізоляційних та термоелектричних матеріалів із заданими тепловими властивостями стимулює необхідність у з'ясуванні фундаментальних причин, які визначають особливості теплопровідності і її зв'язок зі структурою. Вплив структури кристалічного тіла на його теплопровідність визначається, зокрема, інтенсивністю фонон-фононного розсіювання, так як кристали з більш складною будовою характеризуються більшим розсіюванням фононів, і, отже, зниженою теплопровідністю. Скло та інші аморфні тіла з розупорядкованою кристалічною решіткою мають додаткові центри розсіювання акустичних коливань, що зменшує величину вільного пробігу фононів, а отже і теплопровідність в порівнянні з впорядкованими твердими тілами. У випадку кристалів, утворених лабільними молекулами, спостерігалася нетипова для діелектричних кристалів аномальна поведінка теплопровідності, яку неможливо описати тільки фонон-фононним і дифузним внесками в теплопровідність. В таких кристалах в перенесенні тепла можуть брати участь не тільки коливальні, а й обертальні і внутрішньомолекулярні збудження. Проте цілий ряд питань, пов'язаних із описом теплопровідності в кристалах, зі складною структурою і її зв'язок зі структурою матеріалів на момент початку дисертаційного дослідження залишався не до кінця зрозумілими. Робота Ю.В. Горбатенко якраз і спрямована на встановлення взаємозв'язку між теплопровідністю і структурою молекулярних кристалів які складаються з циклічних молекул, з молекул з конформаційними ступенями свободи, а також кристалів які демонструють поліморфізм. На підставі викладеного вище, аналізуючи подану до захисту Юлією Вікторівною Горбатенко дисертаційну роботу, можна визнати, що тематика цієї роботи безумовно **актуальна**.

Дослідження, які лягли в основу дисертації, були виконані за відомчими тематиками: «Структура і низькотемпературні фізичні властивості молекулярних кристалів і вуглецевих наносистем» (номер державної реєстрації 0112U002634, термін виконання 2011–2016 рр.), «Низькотемпературні властивості насичуваних вуглецевих наносистем, домішкових молекулярних твердих тіл та кріокристалів» (номер державної реєстрації 0117U002293, термін виконання 2017–2018 рр.), а також дослідження були підтримані в межах проекту науково-дослідних робіт молодих учених НАН України у 2019 р. «Фононна взаємодія в наноматеріалах, молекулярних кристалах та квантових рідинах» (номер державної реєстрації 0119U102391, термін виконання 2019 – 2020 рр.), що підтверджує актуальність теми роботи та її зв'язок з державними науковими програмами.

Предметом дослідження дисертаційної роботи Ю.В. Горбатенко є вплив особливостей структури, внутрішньомолекулярних збуджень, зумовлених лабільністю молекул, на температурну залежність теплопровідності. Дисертація повністю відповідає спеціальності 01.04.09 – фізика низьких температур.

Метою дисертаційної роботи є виявлення особливостей температурної залежності теплопровідності молекулярних кристалів, які утворені лабільними молекулами, та встановлення впливу лабільності на механізми переносу тепла в таких кристалах.

Дисертаційна робота Ю.В. Горбатенко побудована за стандартною схемою. Вона включає

розширений вступ, в якому обґрунтована актуальність розв'язуваної проблеми, сформульована мета роботи та завдання, які необхідно вирішити для її виконання. Викладу оригінальних результатів досліджень передують критичний аналіз літературних даних по теплопровідності і методи експериментальних досліджень. Оригінальні результати викладені в двох розділах: третьому і четвертому. У 3 розділі представлені результати дослідження теплопровідності молекулярних кристалів бензофенонового ряду, а в 4 розділі - результати дослідження теплопровідності хлорнітробензолів та фреонів. У висновках підсумовуються основні результати.

Зміст дисертації викладено на 125 сторінках. У ній 30 малюнків і 8 таблиць. Бібліографія включає 134 найменування.

Аналізуючи оглядову частину дисертації, можна зробити висновок про глибоку ерудицію автора в питаннях сучасного стану теоретичних моделей й результатів експериментальних досліджень теплопровідності молекулярних кристалів.

Для дослідження теплопровідності спеціально були підібрані складні молекулярні сполуки, утворені лабільними молекулами, процеси теплопереносу в яких раніше не вивчалися, що і визначає актуальність обраної теми дисертаційної роботи.

Суттєвим позитивом дисертаційної роботи Юлії Вікторівни, що дозволила отримати нові надійні і важливі результати, є використання сучасних експериментальних методів, які дозволили проводити дослідження, починаючи з рекордно низьких температур від 1.8 до 320 К і при високому вакуумі на рівні 10^{-6} - 10^{-7} мм. рт. ст.

На мою думку, **наукову новизну** дослідження визначають, насамперед, наступні результати:

- запропонована універсальна модель термоактиваційного механізму теплопровідності, котрий спостерігався як в орієнтаційно-впорядкованих, так і в орієнтаційно-розупорядкованих молекулярних кристалах, і добре описувався експоненціальною функцією.

- експериментально виявлено, що деякі типи локальних внутрішньомолекулярних збуджень вносять додатковий домінуючий внесок в теплопровідність молекулярних кристалів. Такими в разі поліморфів 4-бромбензофенона є внутрішньомолекулярні збудження бромної групи, а в разі молекулярних полікристалів пара-хлорнітробензола і пента-хлорнітробензола - локальні збудження нітрої групи.

- термоактиваційний внесок в теплопровідність був також виявлений при дослідженні теплопровідності фреонів R-112 і R-113 в станах орієнтаційного скла і в динамічно орієнтаційно-розупорядкованих (пластичних) фазах. Однак розупорядкування кристалічної решітки знижує теплопровідність за рахунок додаткового розсіювання фононів на межах зерен, дислокаціях і дефектах.

- надійно показано, що термоактиваційний характер сильного збільшення теплопровідності з температурою реалізується в речовинах, що складаються з лабільних молекул і не залежить від їх кристалічного стану.

- встановлено кореляцію між теплопровідністю і кількістю молекул в елементарній комірці. Порівняння дифузних вкладів в теплопровідність в області відносно низьких температур 17 молекулярних кристалів з різним числом молекул в елементарній комірці (від 18 до 2) та з різними кристалічними структурами, включаючи кристали 4-бромбензофенона, показало, що дифузний внесок в теплопровідність обернено пропорційно залежить від кількості молекул в елементарній комірці кристала. Це пов'язано з сильною гібридизацією акустичних фононів та низькочастотних оптичних збуджень фононів впорядкованого кристалу.

Наукова значимість результатів роботи, полягає в тому, що вони розширюють існуючі уявлення про механізми перенесення тепла в молекулярних кристалах зі складною структурою. Інформація про тип теплоносіїв і механізми теплопереносу є необхідною для опису фізичного

процесу; отримані дані можуть бути використані при розробці теорії, яка б зв'язала структуру речовини з її властивостями, а також для прогнозування теплових властивостей матеріалів.

У **практичних застосуваннях** ці результати можуть бути використані для створення матеріалів з високою електропровідністю та низькою теплопровідністю, а також широко застосовані в енергетичній, хімічній, фармацевтичній промисловості та в різноманітних прикладних дослідженнях.

Аналіз дисертаційної роботи дозволяє зробити висновок, що вона є завершеною науковою працею, в якій отримано **обґрунтовани та достовірні результати**, що мають фундаментальний характер.

Матеріали дисертації Ю.В. Горбатенко **повністю висвітлено** в 5 статтях в реєстрових журналах, таких як, "Phys. Rev. Lett."; "AIP Advances"; "J. Phys. Chem. Solids" і т.д., та пройшли **апробацію** на профільних наукових конференціях в Україні і за кордоном, тези доповідей було опубліковано у відповідних збірниках конференцій. Дисертація оформлена згідно стандарту. Текст **автореферату** повністю та вірно викладає зміст дисертації.

Проте, на мій погляд, слід зробити певні **зауваження** щодо змісту дисертації.

1. Вважається, що локалізовані внутрішньомолекулярні збудження, які вивчаються оптичними методами, вносять свій вклад в термодинамічні властивості, однак, їх внесок в теплопровідність є незначним у порівнянні з внеском акустичних збуджень. Яким прямим експериментальним методом можна перевірити що саме внутрішньомолекулярні коливання лабільних молекул відповідають за термоактиваційний механізм теплопровідності?

2. В дисертаційній роботі проводилися дослідження ізобарної теплопровідності молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами. Відомо, що з підвищенням температури, в силу збільшення коефіцієнта теплового розширення, щільність зразка зменшується. Оскільки в роботі не наведено коефіцієнти теплового розширення досліджених речовин, виникло питання: як буде позначатися ефект теплового розширення на температурні залежності теплопровідності і як це може вплинути на термоактиваційний внесок в теплопровідність?

Зазначені зауваження не носять принципового характеру і не знижують загального позитивного враження від роботи.

Підсумовуючи викладене вище, вважаю за можливе стверджувати, що дисертаційна робота **Горбатенко Юлії Вікторівни** є завершеною науковою працею, що містить нові експериментальні факти і теоретичні погляди для фундаментального розуміння процесів теплопереносу в складних системах в області фізики низьких температур.

Вважаю, що за актуальністю вибраного напрямку роботи, обсягом виконаних досліджень, рівнем і кількістю наукових публікацій, новизною та практичною цінністю отриманих результатів дисертаційна робота Ю.В. Горбатенко «Теплопровідність молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами», повністю задовольняє всім вимогам, які ставляться МОН України до кандидатських дисертацій, зокрема, п. 9,11, 12 «Порядку присудження наукових степенів», а її автор Горбатенко Юлія Вікторівна, безумовно, заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур.

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
провідний науковий співробітник
відділу нелінійної оптики
Інституту фізики НАН України



Давидова Надія Олександрівна