

## **ВІДГУК**

**офіційного опонента на дисертаційну роботу**

**Хлистюк Марії Валентинівни**

**«Особливості сорбційних властивостей та теплового розширення  
низьковимірних наноструктур», подану на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур**

Дисертаційну роботу Хлистюк М.В. присвячено експериментальному дослідженню впливу квантових ефектів і дефектів структури на теплове розширення, сорбційні властивості і кінетику насичення атомарними і молекулярними домішками низьковимірних наноструктур (зразків оксиду графену, кремнійового аерогелю, пористої матриці із диоксиду кремнію, та органічної надпровідної солі).

**Актуальність теми дисертації.** В останні два десятиліття виявлені нові форми вуглецевих наноструктур: фулерени, вуглецеві нанотрубки і графен. Вони є основою перспективних матеріалів для багатьох галузей науки, промисловості, медицини та екології, оскільки мають унікальні електронні, електромагнітні, теплові, оптичні та сорбційні властивості. Графен є двовимірним кристалом, що складається з одиночного шару атомів вуглецю, зібраних в гексагональну решітку. Його теоретичне дослідження почалося задовго до отримання реальних зразків матеріалу. Графен – перший відомий істинно двовимірний кристал, що має виняткові фізичні властивості: високу електро- і теплопровідність, міцність, які зацікавили не лише вчених, але й технологів, зокрема залучених до виробництва процесорів корпорацій IBM та Samsung. Сорбційна ємність оксидів графену значно перевищує аналогічні показники іонообмінних смол на полімерній основі і інших традиційних сорбентів, що становить суть інтересу до оксидів графена для створення сорбентів нового покоління.

Розглянуті в дисертаційній роботі Хлистюк М.В. мезопористі речовини на основі оксиду кремнію знаходять застосування в якості каталізаторів, сорбентів, сенсорів, матеріалів для оптики, електроніки, медицини. Крім того, мезопористі матеріали використовуються як матриці (нанореактори) для синтезу нанорозмірних ізольованих частинок, нанострижнів і т.п. В свою чергу, досліджені в даній роботі мультишарові органічні солі-магнетики на даний час лише на початковій стадії розробок та вивчення, проте деякі зразки вже проявляють надпровідні властивості

при досить високих температурах, є дуже перспективними для електроніки. Таким чином, тема дисертаційної роботи Хлистюк М.В. є актуальною.

Дослідження, які лягли в основу роботи Хлистюк М.В., виконані в рамках тематичного плану ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України за відомчими тематиками «Елементарні збудження і фазові стани простих молекулярних твердих тіл і наноструктур» (номер державної реєстрації 0112U002639, термін виконання 2012–2016 рр.), а також були підтримані в рамках наукових проектів: «Квантові явища в наносистемах і наноматеріалах при низьких температурах» в рамках наукової програми НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» (номер державної реєстрації 0110U00685, термін виконання 2010–2014 рр.) та «Квантові та розмірні ефекти в сорбційних властивостях і електропровідності оксида графена» (номер державної реєстрації 0113U005495, термін виконання 2013–2014 рр.), «Термодинамічні властивості наноструктурованих систем, композитів, молекулярних твердих тіл в екстремальних умовах низьких температур» (номер державної реєстрації 0117U002290, термін виконання 2017–2021 рр.), що додатково підтверджує актуальність теми дисертації.

Для виконання досліджень у рамках даної роботи, а саме для виявлення квантових ефектів у сорбційних властивостях та тепловому розширенні досліджених наноматеріалів суттєвою складовою є проведення експерименту саме при низьких температурах, тож дисертаційна робота Хлистюк М.В. повністю відповідає спеціальності 01.04.09 – фізика низьких температур.

Мету роботи – експериментальне виявлення внеску квантових ефектів у теплове розширення органічних солей та встановлення впливу неоднорідності на сорбційні властивості вуглецевих та кремнійових наноструктур та кінетику їх насичення атомарними і молекулярними домішками вважаю досягнутою в межах поставлених автором задач.

Дисертаційна робота М.В. Хлистюк складається з шістьох розділів. У першому розділі наведено огляд літературних джерел за темою дисертації, який включає опис досліджених матеріалів та їх структури, методики синтезу, сорбційних властивостей або наявну інформацію щодо теплового розширення та міститься опис практичного застосування досліджених матеріалів. В другому розділі описані експериментальні установки та методики вимірів. У третьому розділі докладно описано характеристику зразків оксиду графену та його сорбційні властивості в температурному інтервалі від 2 К до кімнатної температури. В четвертому розділі наведено дослідження сорбції гелію та водню мезопористою кремнійоксидною

матрицею. В п'ятому розділі описано результати низькотемпературних вимірів сорбційної ємності та теплового розширення зразків аерогелю на основі диоксиду кремнію. В шостому розділі наведено результати досліджень теплового розширення монокристалічних зразків органічних надпровідних солей.

Найбільш важливими **новими результатами** дисертації є наступні:

1. Вперше встановлено, що сорбційна ємність оксиду графена суттєво залежить від термічної обробки, яка дозволяє підвищити сорбційну ємність в десятки разів шляхом відпалу, в процесі якого відбуваються видалення інтеркальованої води і кисневмісних груп, часткове руйнування структури і утворення множинних дефектів графенового матеріалу.

2. Вперше виявлено температурний максимум коефіцієнта теплового розширення кремнієвого аерогелю, який зумовлений конкуренцією двох механізмів у тепловому розширенні, що проявляється при різних температурах. З одного боку – позитивним внеском ангармонізму низькочастотних коливань кремнійоксидних кластерів, з яких складається аерогель, і з іншого – від'ємним внеском поперечних коливань кремнійоксидних ланцюжків, що складають кластери.

3. Показано, що при низьких температурах спостерігається відсутність залежності коефіцієнтів дифузії гелію та водню від температури у процесі сорбції у пори мезопористої силікатної матриці, що зумовлено тунельним характером руху  $^4\text{He}$  і  $\text{H}_2$ . У інтервалі температур до 2 К характер дифузії  $^4\text{He}$  свідчить про наявність гелію у стані квантової гелієвої рідини в порах матриці.

4. Виявлено, що низькотемпературні піки коефіцієнту теплового розширення квазидвовимірних органічних солей-магнетиків  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  та  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  є фазовими переходами цих монокристалів у орієнтаційно-впорядкований стан в інтервалі температур 74-80 К. Виявлено, що у першому кристалі квантові кореляції у електронній підсистемі приводять до особливостей температурної залежності коефіцієнту теплового розширення при температурі, близькій до 28 К. Встановлено, що у другому монокристалі перехід у надпровідний стан супроводжується від'ємним тепловим розширенням.

Всі положення та результати, як вони сформульовані автором в пункті «наукова новизна», є новими, вперше отриманими та описаними автором.

Результати досліджень, що викладені в дисертації, є обґрунтованими та достовірними, оскільки вони базуються на експериментах, які були виконані з

використанням надійних сучасних високоточних установок й методик, а також добре узгоджуються з відповідними літературними даними теоретичних й експериментальних робіт.

Матеріали дисертації М.В. Хлистюк повністю висвітлено в 7 наукових статтях у провідних фахових виданнях, вони доповідались та обговорювались на багатьох міжнародних конференціях та семінарах, опубліковані в збірниках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій і відомі спеціалістам в галузі фізики низьких температур.

Дисертація добре написана і оформлена. Текст автореферату повністю та вірно викладає зміст дисертації.

Отримані результати можуть бути використані в наукових організаціях, які проводять експериментальні та теоретичні дослідження фізичних властивостей низько вимірних наноматеріалів, як на території України, так і закордонних установ. Можна зауважити, що для моїх досліджень в ХНУ ім. В.Н. Каразіна, результати даної дисертації були дуже цікаві та корисні.

Дисертаційна робота М.В. Хлистюк містить деякі недоліки, відносно яких можна зробити наступні зауваження:

1. В другому розділі при описі дилатометричного експерименту не повністю розкрито методика обробки результатів вимірювання теплового розширення.

2. У четвертому розділі «Квантові ефекти у кінетиці сорбції гелію та водню мезопористими матеріалами» не були досліджені сорбційні властивості МСМ-41 відносно інших газових домішок. Вважаю, що більш широке дослідження було б доцільним. Теж саме можна сказати і про п'ятий розділ, де було досліджено лише сорбцію водню зразком аерогелю.

3. В дисертаційній роботі виконані дослідження теплового розширення зразків аерогелю та зразків квазидвовимірних провідних органічних солей. Вважаю, що було б доцільним також дослідити теплове розширення інших зразків, які розглянуті в даній дисертації, таких як МСМ-41 та графеноксид.

4. В тексті дисертаційної роботи є деякі незначні описки.

Зазначені вище зауваження не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Науковий рівень дисертації є високим, отримані результати не викликають сумнівів щодо їх достовірності, а висновки дисертації є обґрунтованими.

Таким чином, дисертація Хлистюк М.В. є завершеною науковою працею, в якій отримано нові результати та вирішено важливу задачу в області фізики низьких температур: встановлено вплив квантових ефектів і дефектів структури на теплове розширення, сорбційні властивості і кінетику насичення низьковимірних наноструктур атомарними і молекулярними домішками.

На основі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота Хлистюк М.В. «Особливості сорбційних властивостей та теплового розширення низьковимірних наноструктур» відповідає всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, зокрема пунктам 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор, Хлистюк М.В., безумовно заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур.

**Офіційний опонент,**

доцент кафедри фізики низьких температур  
Харківського національного університету  
імені В.Н. Каразіна, кандидат  
фізико-математичних наук



**В.І. Білецький**

Підпис доцента Білецького В.І. засвідчую.

Вчений секретар Харківського національного  
університету імені В.Н.Каразіна



**Н.А.Вінникова**