

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертацію **Дмитрука Андрія Миколайовича**

«Структура субнанометрових неорганічних кластерів і її прояв
у макрофізичних властивостях наносистем»,

поданої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

За визначенням кластери – це атомарні або молекулярні агрегати мезоскопічного масштабу, структурні елементи яких повторюються з певною закономірністю. За своїми розмірами вони займають проміжне положення між молекулами та об'ємною речовиною. Властивості кластерів відрізняються як від властивостей великих молекул, так і від властивостей невеликих об'ємних частинок твердої речовини. Таким чином можна сказати, що фізика кластерів лежить на межі між молекулярною фізикою і фізикою твердого тіла.

Представлена дисертаційна робота присвячена вивченню структури і властивостей субнанометрових неорганічних атомарних кластерів. Сформульована тема дисертації, мета роботи та наукова новизна дозволяє зробити висновок про актуальність та практичну цінність проведених досліджень, зумовлених необхідністю розуміння механізму переходу особливої структури кластерів у кристалічну будову макроскопічних тіл. Актуальність роботи пов'язана передусім з вибором об'єктів дослідження – неорганічних матеріалів Si, Ge, ZnO, CdSe та інших, які сьогодні є важливими для багатьох практичних застосувань, зокрема в наноелектроніці, фотоніці, спінтроніці, квантових технологіях, медицині.

Дисертація складається із вступу, шести розділів основної частини, висновків та списку використаних джерел, що містить 385 найменувань. Загальний обсяг дисертації становить 344 сторінки. У вступі обґрунтовано актуальність і доцільність обраної теми дослідження, сформульовано мету і задачі дисертаційної роботи, визначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів. У першому розділі описано основні

методики отримання субнанометрових неорганічних кластерів та методи їх дослідження. Основна увага зосереджена на методах, за допомогою яких отримані ключові результати роботи: імпульсна лазерна абляція, часопрольотна мас-спектроскопія та квантово-хімічне моделювання. Другий розділ присвячено дослідженням кластерів оксиду цинку, які формувались методом лазерної абляції. Завдяки використанню пероксиду цинку як прекурсором та додаванню додецидаміну як каталізатора було виявлено кластери ZnO підвищеної стабільності – так звані «магічні» кластери, причому деякі з них взагалі вдалося виявити вперше. Запропоновано модель для опису їхньої структури – серію вкладених оболонок ZnO. У третьому розділі описані дослідження структури кластерів кремнію та германію, в четвертому – селеніду кадмію. Результати досліджень дещо іншого класу об'єктів – нанопластинок CdSe – представлені в розділі 5, а в розділі 6 йдеться про застосування металічних наночастинок та виготовлення прозорого провідного пористого нанокompозиту SnO₂@SiO₂.

В результаті проведених досліджень отримано ряд нових і принципово важливих результатів. Серед них необхідно відзначити наступні, які в першу чергу мають велике практичне значення:

- запропоновано і використано пероксид цинку як прекурсор для формування кластерів оксиду цинку;
- виявлено «магічні» кластери (ZnO)_n при n = 34, 60, 78, 168;
- запропоновано модель структури стабільних кластерів ZnO у вигляді вкладених оболонок;
- передбачено існування досі не виявлених «магічних» кластерів оксиду цинку при n = 360, 660 і т.д.;
- розроблено новий метод синтезу наночастинок CdSe у водному розчині;
- виготовлено прозорий провідний пористий нанокompозит SnO₂@SiO₂, перспективний для застосування у фотоелектрохімії та фотоелектричних пристроях;

- виготовлено концентровані колоїди наночастинок, які можуть використовуватись як контрастні агенти для рентгенівських досліджень біологічних об'єктів.

Наукові результати, представлені в дисертації, опубліковані в 26 статтях у реферованих міжнародних журналах з високими індексами цитування і пройшли апробацію на 23 міжнародних конференціях. Кількість публікацій, обсяг, якість, повнота висвітлення результатів та розкриття змісту дисертації відповідає вимогам ДАК України та «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника». Зазначені публікації повною мірою висвітлюють основні наукові положення дисертації. Деякі з представлених результатів та запропонованих підходів вже знайшли своє застосування в дослідженнях інших вчених і широко цитуються в літературі: згідно наукометричної бази Scopus індекс Гірша дисертанта дорівнює 11, а кількість цитувань його публікацій досягає 491.

Хотілось би відмітити великий обсяг проведених досліджень, результати яких винесено на захист. Окрім широкого набору вивчених об'єктів – атомарні кластери неорганічних матеріалів Si, Ge, ZnO, CdSe, нанопластинки CdSe, наночастинок металів Ag, Au, Pt, нанокompозити SnO₂@SiO₂ та Cu@SiO₂ – справляє враження також різноманітність використаних методів дослідження – від лазерної абляції і часопрольотної мас-спектроскопії, оптичної і коливальної спектроскопії і електронної мікроскопії до методів аналітичної хімії та квантово-хімічного моделювання величезної кількості різноманітних кластерних структур.

Таким чином, представлена на відгук дисертація є ґрунтовним науковим дослідженням, що свідчить про вирішення важливої проблеми у галузі фізики твердого тіла об'єктів гранично малих розмірів. Робота виконана на високому науковому рівні і вдало поєднує експериментальні дослідження та теоретичні розрахунки. Отримані результати є достовірними, результати теоретичних розрахунків і комп'ютерного моделювання підтверджені експериментально і схвалені науковою спільнотою на міжнародних конференціях та опубліковані в провідних наукових журналах.

Поряд з високим рівнем проведених експериментальних і теоретичних досліджень та цінністю отриманих результатів, мушу зазначити і деякі зауваження щодо дисертаційної роботи, що розглядається (проте, здебільшого вони пов'язані виключно з оформленням та викладенням матеріалу):

1. У розділі 1 (підпункт 1.2.1, стор. 49 - 54) детально описано практику проведення квантово-хімічних обчислень з використанням ресурсів Українського національного гріду – об'єднаних обчислювальних кластерів кількох університетів та інститутів НАН України. Безумовно, досвід автора щодо отримання сертифіката користувача гріду в українському центрі сертифікації, вступу до віртуальної організації та інших кроків, необхідних для отримання доступу до обчислювальних кластерів, буде корисним для інших науковців, які вирішують подібні задачі. Проте, викликає сумнів доцільність включення такого опису (в об'ємі 5 сторінок) саме в текст дисертаційної роботи.
2. У висновках до Розділу 2 (стор. 116, 3-й абзац) зазначено: «Запропоновано серію вкладених оболонок для опису “магічних” кластерів». Це ж речення повторюється і в анотації до роботи (стор. 3 дисертації), і в авторефераті (стор. 5). Такий вислів видається не зовсім коректним, оскільки в дійсності автор пропонує не оболонки, а модель для опису структури кластерів як серії вкладених оболонок ZnO. У розділі 1 (стор. 58) також зустрічаються не зовсім точні вислови на кшталт: «Методика XRD використана в Розділах 3 та 4». На мою думку, коректніше було б написати: «Приклади використання методики описані в Розділах 3 і 4».
3. На деяких рисунках (зокрема, рис. 2.19, 2.20, 2.21 і 2.22) написи зроблені англійською мовою, хоча на інших рисунках все підписано українською.
4. В тексті подекуди зустрічаються друкарські помилки (стор. 3, 4, 65), однак їх кількість незначна, враховуючи загальний обсяг дисертації.

Проте, зроблені зауваження не є суттєвими і ніяким чином не впливають на високу оцінку рівня виконаної роботи.

В цілому дисертація добре структурована, написана гарною літературною мовою, матеріал викладено логічно, зрозуміло і послідовно. Дослідження, результати яких представлені в дисертації, мають повний і завершений характер та доповнені прикладами кількох успішних застосувань досліджених наноструктур. Автореферат дисертації та наведені в ньому публікації в достатньо повній мірі передають зміст дисертації.

Беручи до уваги усе вищесказане, вважаю, що дисертаційна робота Дмитрука Андрія Миколайовича «Структура субнанометрових неорганічних кластерів і її прояв у макрофізичних властивостях наносистем» задовольняє усім вимогам МОН України до докторських дисертацій, зокрема, пп. 9, 10 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів і наукового звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 №567, а її автор, безумовно, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
старший науковий співробітник
фізичного факультету Київського
національного університету імені Тараса Шевченка,
доктор фізико-математичних наук, ст. дослідник

І.Ю. Дорошенко

22 травня 2019 р.