

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Куценко Валерії Євгеніївни «Функціоналізація атомно-гладких поверхонь високовпорядкованими органічними плівками», яку подано на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04. – фізична електроніка.

Актуальність теми дисертації

Сучасна електроніка ставить запит на створення «розумних» нанооб'єктів, які здатні певним чином відповідати на зовнішній вплив (світла, електричного поля, окиснення, механічний, тощо). Імобілізація складних молекул, що здатні змінювати свою конформацію під зовнішнім впливом на поверхні твердих тіл зазвичай реалізується через проміжні моношари (n-алканів, тіолів, силанів, тощо), до яких може бути висунута ціла низка вимог. Так, збереження здатності молекул до зміни конформації потребує певного вільного простору (або поверхневої густини адсорбційних центрів у проміжному моношарі), що забезпечується використанням в якості проміжних моношарів – моношарів сумішей молекул різної довжини. Такий підхід має технологічні обмеження, такі як сегрегація молекул у проміжному моношарі за довжинами, або неконтрольована зміна властивостей проміжних моношарів внаслідок взаємодії між функціональними групами або алкільними ланцюгами молекул. Більш того, виникають нові технологічні ускладнення при переході від плоских поверхонь до таких, як наночастинки.

Отже, наразі проектування «розумних» поверхонь потребує достеменного знання взаємодії як між молекулами, так між молекулами та їхніми носіями (підкладками, іншими моношарами, тощо). Саме тому, актуальним та важливим є вивчення закономірностей впорядкування органічних молекул на різних типах субстратів, чому і присвячена дисертаційна робота В.Є. Куценко.

Актуальність теми також підтверджується виконаним комплексом дослідних робіт в рамках бюджетних науково-дослідних тем (№ ДР 0118U006125, 0115U003677, 0117U005074).

Наукова новизна та практична цінність отриманих результатів

1. Отримані моношари молекул $C_{48}H_{98}$, $C_{60}H_{122}$ та $C_{16}H_{34}$, з косокутним пакуванням молекул у ламелях. Показано, що косокутне пакування обумовлено відхиленням головних осей молекул від напрямку $\langle 100 \rangle$ поверхні графіту.

Існують дослідження, у яких було теоретично показано, що для n-алканів глобальний мінімум енергії досягається у разі прямокутного пакування, тоді

як косокутні структури відповідають метастабільним станам. Експериментально метастабільні стани було виявлено на підкладках MoS_2 , MoSe_2 та $\text{Au}(111)$. На графіті метастабільні стани не спостерігались і деякими авторами розглядаються як «заборонені». Отже отримані моношари $\text{C}_{48}\text{H}_{98}$, $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ та $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ є першим відомим експериментальним свідченням існування метастабільних станів для n-алканів на графіті.

2. Виявлено підвищення температури плавлення моношарів $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ на поверхні.

Можливості методу СТМ у рідині суттєво обмежені вимогами не тільки до адсорбатів та підкладок, а і до розчинників. У літературі ряд авторів повідомляють, що у своїх дослідженнях як розчинник використовували $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, оскільки за кімнатної температури він знаходиться у рідкому стані. Однак, звертає на себе увагу той факт, що температура об'ємної кристалізації $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ є дуже близькою до кімнатної ($\sim 19^\circ\text{C}$). Цей факт викликає питання щодо можливості співадсорбції розчинника $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ та його впливу на адсорбцію досліджуваних молекул, а також температуру поверхневої кристалізації молекул $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$. Представлений результат дає відповіді на ці питання.

3. У моношарах бінарних сумішей $\text{C}_{24}\text{H}_{50}/\text{C}_{48}\text{H}_{98}$, $\text{C}_{25}\text{H}_{52}/\text{C}_{50}\text{H}_{102}$ та $\text{C}_{24}\text{H}_{50}/\text{C}_{50}\text{H}_{102}$ на поверхнях графіту та $\text{Au}(111)$ виявлено формування нематичної фази.

До цієї роботи нематична фаза у моношарах n-алканів не спостерігалася. Крім того, отримані моношари бінарних сумішей є несегрегованими, що є важливим з технологічної точки зору, оскільки до цього повідомлялося лише про моношари сумішей з утворенням молекулами різної довжини окремих кристалічних структур.

4. Встановлено вплив полярності хвостових груп та довжини алкільних ланцюгів молекул аліфатичних тіолів на гідрофільні властивості їхніх моношарів на поверхні $\text{Au}(111)$. Встановлені кореляції між структурами моношарів та їхніми гідрофільними властивостями.

До цієї роботи схожі дослідження для моношарів тіолів проводилися. Однак, цей результат є новим, оскільки він стосується моношарів на атомно-гладкому субстраті, що виключає вплив дефектів субстрату на властивості моношару. Також цей результат є технологічно важливим, оскільки проливає світло на причини агрегації наночастинок під час їх функціоналізації моношарами тіолів. Зокрема, він дозволяє пояснити агрегацію наночастинок, функціоналізованих молекулами тіолів з неполярними хвостовими групами гідрофобним притяганням.

5. Виявлено ефект збільшення з часом гідрофобності поверхні Au(111) з адсорбованим на ній моношаром молекул дитіолів, за рахунок здвоювання кінцевих SH-груп.

Новизна цього результату, як і попереднього обумовлюється використанням атомно-гладких субстратів. Водночас цей результат є технологічно важливим, оскільки стосується технологій осадження наночастинок на поверхні твердих тіл.

6. Модифіковано технологію синтезу сферичних наночастинок Au, яка дозволила встановити, що у стабілізуючій цитратній оболонці цих наночастинок присутні молекули води, яка використовувалась як середовище синтезу.

Дослідження компонентного складу та товщини плівок на поверхні наночастинок залишається складним завданням та потребує комбінації зазвичай трудомістких методів, вибір яких залежить від типу молекул, що входять до складу плівки. Аналіз компонентного складу стабілізуючої цитратної оболонки наночастинок до цієї роботи не проводився.

7. Встановлені емпіричні залежності часу заміщення фізадсорбованого стабілізуючого цитратного шару навколо ядра колоїдних сферичних наночастинок Au моношаром молекул аліфатичних тіолів від їх концентрації та функціональної групи.

Найвні у літературі дослідження адсорбції на поверхні наночастинок молекул тіолів обмежуються дослідженнями агрегації наночастинок в цьому процесі.

Обґрунтованість та достовірність одержаних в роботі результатів забезпечені використанням взаємодоповнюючих методів дослідження та їхньою багаторазовою відтворюваністю. Ключові результати, отримані в процесі виконання дисертаційної роботи, відображено в 25 публікаціях. Серед них 8 статей у фахових виданнях і 17 матеріалів конференцій.

Оцінка змісту та завершеності дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів та висновків.

У вступі обґрунтовано актуальність, сформульована мета, визначені предмет і об'єкт досліджень, поставлені основні задачі, визначено наукову новизну та практичне значення результатів, особистий внесок здобувача, надані відомості про апробацію і публікацію результатів дисертаційної роботи.

У **першому розділі** проведено огляд літературних джерел за тематикою дисертації. Показано, що незважаючи на великий обсяг публікацій щодо функціоналізації атомно-гладких поверхонь високовпорядкованими плівками органічних молекул, близьких до об'єктів дослідження залишається відкритою ціла низка принципово важливих питань.

У **другому розділі** представлено опис технологій приготування об'єктів дослідження, а також опис методів та експериментальних установок, які використані у роботі.

У **третьому розділі** досліджені особливості пакування моношарів n -алканів C_nH_{2n+2} та їхніх бінарних сумішей на атомно-гладких поверхнях графіту та Au(111).

У **четвертому розділі** досліджено вплив функціоналізації поверхні графіту алканами на її трибологічні властивості та впливу функціоналізації поверхні Au(111) аліфатичними тіолами на її гідрофільні властивості.

У **п'ятому розділі** проведені дослідження органічних впорядкованих плівок на поверхні сферичних наночасинок Au.

Висновки до розділів, а також загальні висновки відображають основні результати дисертаційної роботи. Аналіз основної частини дисертації виявляє, що мета дисертаційної роботи в ході виконання дослідження була досягнута, а дисертація є завершеною науковою кваліфікаційною роботою.

Публікації та особистий внесок здобувача. 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.

Експериментальні результати роботи отримано здобувачкою спільно з іншими співавторами. Спільно з науковим керівником та іншими співавторами здобувачка брала участь у написанні статей та підготовці їх до публікації. Отже, можна дійти висновку, що особистий внесок здобувачки у отримання та публікацію результатів є суттєвим.

Відповідність змісту автореферату основним положенням дисертації

Зміст автореферату та основні положення дисертації є ідентичними. Автореферат за структурою та змістом відповідає вимогам, що ставляться ВАК України. У тексті автореферату відображено основні положення, зміст, результати і висновки дисертаційного дослідження. Вважаю, що

Дискусійні положення та зауваження щодо дисертаційного дослідження

Позитивно оцінюючи здобутки дисертанта, слід за необхідне зазначити наступні дискусійні положення та зауваження до поданої дисертаційної роботи:

1. Структура дисертації викликає деякі зауваження. Розділ 3 має значний об'єм порівняно з розділами 4 та 5. В ньому представлені результати досліджень однокомпонентних сумішей n -алканів,

двокомпонентних сумішей п-алканів та теоретичне модель, за допомогою якої автор обґрунтовує отримані структури. На мою думку доцільно було розділи розділ 3 на два розділи. У першому поєднати дослідження однокомпонентних сумішей та теоретичне моделювання, у другому – дослідження сумішей.

2. У розділі 3 проведено моделювання деформації та стабільності моношарів п-алканів. Зазвичай, молекули п-алканів моделюються у рамках моделі об'єднаних атомів, яка розглядає алкільний ланцюг як жорсткі зигзагоподібно розташовані центри, що взаємодіють. В дисертації у розрахунках деформації моношарів робиться врахування нежорсткості алкільних ланцюгів молекул. У тексті дисертації зазначено: «Однак, на СТМ-зображеннях часто спостерігаються ефекти, спричинені конформацією молекул (прогином або поворотною конформацією, зумовленою обертанням фрагментів молекул навколо валентного -С-С- зв'язку підрозд. 3.2-3.7)». Водночас, не вказано які саме ефекти спричинені конформацією молекул. Крім того явно не вказується на вплив конформації молекул на деформацію та стабільність моношарів.
3. У підрозділі 3.7 вказано, що: «Нижче, наведені результати СТМ-досліджень двокомпонентних моношарів п-алканів, зокрема C₁₆/C₃₄, C₂₄/C₄₈, C₂₅/C₅₀ та C₂₄/C₅₀. Основну увагу зосереджено на дослідженнях адсорбційних пар кратної довжини з метою отримання несегрегованих структур.» Якщо, у випадку моношарів C₂₄H₅₀/C₄₈H₉₈ здобувачка вказує, що моношари є несегрегованими, то у випадку моношарів C₁₆H₃₄/C₃₄H₇₀ ступінь їхньої сегрегації не вказується.
4. У підрозділі 5.1 додавання дейтерованої води до середовища синтезу запропоновано для дослідження товщини та компонентного складу стабілізуючих наночастинки оболонки. Не зрозумілим залишається вибір методу синтезу наночастинок, для якого проводилася апробація. Чому було обрано саме синтез методом Туркевича?
5. У підрозділі 5.2. Не вказано як проводився контроль структури та товщини шарів тіолів на поверхні колоїдних наночастинок, під час адсорбції молекул тіолів.

Загальний висновок

Тема дисертації, її зміст та отримані результати у повній мірі відповідають спеціальності спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка. Опонент позитивно оцінює дисертаційну роботу Куценко Валерії Євгеніївни та рекомендує її до захисту в спеціалізованій вченій раді Д 26.159.01 Інституту фізики НАН України.

Зауваження до дисертаційної роботи не знижують її наукової та практичної цінності. Дисертація відповідає вимогам п. 11, 9 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567 до кандидатських дисертацій. Зміст автореферату співпадає зі змістом дисертації, а її тема відповідає спеціальності 01.04.04 – фізична електроніка. Куценко В.Є. заслуговує присудження їй ступеня кандидата фізико-математичних наук.

доктор фізико-математичних наук,
професор,
завідувач відділу фізики наноструктур
Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,

В.Л. Карбівський

підпис В.Л. Карбівського засвідчую:
вчений секретар Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
канд. фіз.-мат. наук

Є.В. Кочелаб