

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу 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

Дисертація Куценко В.Є. присвячена дослідженням процесів самозбірки молекул аліфатичних сполук та їх похідних у органічні моношарові плівки, а також встановленню залежностей між структурою та фізичними властивостями таких плівок. Об'єктами дослідження є одно- і двокомпонентні моношарові плівки п-алканів на атомно-гладких поверхнях високоорієнтованого піролітичного графіту та моношарові плівки похідних від п-алканів молекул тіолів на атомно-гладких поверхнях Au(111) та гранях наночастинок Au.

Актуальність тематики роботи обумовлена тим, що відносно проста структура п-алканів та їх похідних робить ці молекули ідеальними модельними системами для досліджень міжмолекулярних сил, які обумовлюють процеси самозбірки. Однокомпонентні моношари п-алканів є об'єктом значної кількості наукових досліджень. Однак, практичний інтерес представляє адсорбція багатоконпонентних сумішей п-алканів різної довжини (таких як нафтопродукти), які широко розповсюджені у природі. Саме тому знання та розуміння відмінностей між адсорбційними поведінками сумішей молекул та окремими компонентами цих сумішей має не тільки фундаментальне, а і прикладне значення. Важливість та доцільність роботи підсилюється ще і тим, що у ній значна увага приділяється встановленню впливу функціоналізації поверхні моношаровими плівками на її трибологічні та гідрофільні властивості, що є важливим для створення наноструктурованих об'єктів (зокрема функціоналізованих моношарами аліфатичних тіолів наночастинок Au, яким присвячено п'ятий розділ дисертаційної роботи) з контрольованими властивостями. В свою чергу такі наноструктуровані об'єкти можуть використовуватися при розробці наноконтактів та у технологіях інкорпорації в біологічні клітини.

Дисертаційна робота складається із вступної частини та п'яти розділів, з яких у трьох представлені основні результати роботи.

У літературному огляді наведені результати дослідження моношарів органічних молекул на атомно-гладких поверхнях близьких до тих, що є об'єктами дослідження.

У другому розділі проведено опис технологій приготування об'єктів дослідження та методів, які використовувалися у роботі. Структура моношарів встановлювалася методом сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ) на

інтерфейсах рідина-тверде тіло, поверхня-тверде тіло, який можна вважати основним у роботі. Трибологічні властивості функціоналізованих поверхонь досліджувалися за допомогою лабораторно виготовленого магнітного левітаційного трибометра (МЛТ). Для дослідження гідрофільних властивостей використовувався метод статичного крайового кута змочування. Надтонкі плівки на поверхні наночастинок Au досліджувались методами атомно-силової (АСМ) та сканувально-електронної (СЕМ) мікроскопії, УФ-вид спектроскопії, малокутового розсіювання нейтронів (МРН).

Третій розділ найбільший за обсягом та наповненням присвячений дослідженням структур пакування моношарів n-алканів та їх бінарних сумішей. Умовно його можна поділити на дві частини. Перша містить у собі результати СТМ-дослідження, друга – їх інтерпретація.

У першій частині представлені результати СТМ-дослідження однокомпонентних $C_{16}H_{34}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{34}H_{70}$, $C_{48}H_{98}$, $C_{50}H_{102}$, $C_{60}H_{122}$ та бікомпонентних $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$, $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$, $C_{24}H_{50}/C_{50}H_{102}$, $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$.

Незважаючи на те, що структури, отриманих однокомпонентних моношарів $C_{24}H_{50}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{34}H_{70}$, $C_{50}H_{102}$ не відрізняються від описаних у літературі, порівняно з роботами попередників здобувачка зробила основний акцент на аномаліях СТМ-контрасту структур. Важливим та новим результатом є отримання моношарів $C_{48}H_{98}$, $C_{60}H_{122}$ та $C_{16}H_{34}$, у яких молекули відхилені від кристалографічного напрямку $\langle 100 \rangle$ графіту, що є нетиповим для n-алканів і спостерігається вперше. За допомогою моделі у другій частині розділу здобувачка пояснює нетипове пакування стиском моношарів.

Окремої уваги у цьому блоці досліджень заслуговують дослідження динаміки у моношарах $C_{50}H_{102}$, $C_{60}H_{122}$. Безпосереднє спостереження кінетики процесів самовпорядкування в реальному часі обмежено швидкістю приладів, що реєструють процес. Незважаючи на це, у дисертаційній роботі на молекулярному рівні зареєстровано перебудови у моношарах $C_{50}H_{102}$ та $C_{60}H_{122}$, що поглиблює уявлення про кінетику самовпорядкування.

В цілому дослідження адсорбції бісумішей n-алканів обмежуються менш ніж десятком робіт. На прикладі моношарів $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ показано випадок співадсорбції молекул обох довжин з утворенням спільної кристалічної ґратки. Дослідження з цими моношарами демонструють як окремі компоненти суміші впливають на впорядкування. Наприклад, однокомпонентні моношари $C_{34}H_{70}$ мають прямокутне пакування молекул, тоді як моношари $C_{16}H_{34}$ – косокутне. Водночас, у моношарах $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ молекули $C_{34}H_{70}$ нав'язують прямокутне пакування молекулам $C_{16}H_{34}$.

У наукову новизну роботи винесено результати досліджень моношарів $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$. Новизна полягає у тому, що ці моношари мають не традиційну

сметичну ламелеподібну структуру, а нематичну, яка до цього для n-алканів не спостерігалася. На основі моделі із другої частини розділу здобувачка робить висновок, що формування нематичного моношару обумовлене впливом підкладки та некрatним відношенням довжин молекул.

Четвертий розділ присвячено встановленню залежності між структурою і компонентним складом моношарів n-алканів та їх трибологічними властивостями, а також встановленню гідрофільних властивостей моношарів аліфатичних тіолів. Зниження коефіцієнтів тертя у бінарних моношарах пов'язано зі стиском та підвищеною рухливістю молекул внаслідок взаємодії з підкладкою. Встановлені гідрофільні властивості моношарів аліфатичних тіолів на поверхні Au(111). Атомна гладкість підкладки дозволила відокремити вплив довжини алкільного ланцюга, хімічного складу та структури моношару, тоді як шорсткі поверхні у попередніх дослідженнях не дозволяють цього зробити.

Останній п'ятий розділ присвячено наночастинкам Au. Ідея додавання дейтерованої води у середовище синтезу для дослідження товщини шарів, які залишаються на наночастинках для їх стабілізації є простою та оригінальною. Проведено дослідження кінетики адсорбції молекул аліфатичних тіолів для цих наночастинок

Загальні висновки дисертації висвітлюють основні наукові результати. Задачі роботи були вирішені мета дослідження досягнута. Більшість з результатів були отримані вперше, тому наукова новизна роботи не викликає сумнівів. Результати дисертаційної роботи, відображено у 8 статтях у фахових виданнях, з яких 7 входять до переліку баз даних Scopus та Web of Science в галузі фізико-математичних наук. Включені в дисертацію оригінальні результати були одержані здобувачкою. Автореферат повною мірою та об'єктивно відображає зміст, структуру, основні результати і висновки дисертації.

Водночас, при загальній позитивній оцінці дисертації Куценко В.Є., слід зазначити, що в ній є певні недоліки та відкриті питання, а саме:

1. У розділі 3 виникає питання щодо вибору молекул. Чому були обрані саме пари $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$, $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$, $C_{24}H_{50}/C_{50}H_{102}$, $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$?
2. Очевидно, дослідження однокомпонентних моношарів n-алканів значною мірою обумовлено їх використанням як компонентів бінарних сумішей. Однак, у роботі не представлені результати досліджень однокомпонентних моношарів $C_{25}H_{52}$. Також відсутні дослідження моношарів пари $C_{30}H_{62}/C_{60}H_{122}$?
3. Нематична фаза моношарів $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$ є єдиною можливою у таких моношарах? Чи можуть різні домени моношару знаходитися у різних фазових станах? Що є критерієм виникнення сметичної чи

нематичної фази? Незрозумілою також є орієнтація молекул відносно підкладинки. На рис. 3.27.а спостерігаються три домени з різною орієнтацією молекул відносно кристалографічних напрямків графіту.

4. Нанесення моношарів n-алканів проводилось осадженням молекул із краплі розчину у n-тетрадекані. Чому саме n-тетрадекан використовується як розчинник. Відомо, що розчинник впливає на структуру моношарів. Чи не відбувається у вашому випадку співадсорбція досліджуваних молекул та тетрадекану, зокрема у нематичних моношарах $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$?
5. В авторефераті є невідповідність з текстом в розділі 5. Зокрема, в авторефераті говориться: «встановлено, що час повного покриття молекул моношаром залежить від концентрації молекул МНА», а в роботі йдеться про те, що факт повного покриття, тобто формування моношару, залежить від концентрації.
6. Не зрозуміло, з якою метою проводилось заміщення цитратного шару на тіоли на наночастинках золота.

Проте, зазначені недоліки та дискусійні положення не є принциповими та не знижують позитивну оцінку дисертаційної роботи Куценко В.Є, оскільки вони не змінюють висновків про достовірність, новизну, наукову та практичну важливість отриманих результатів. Вважаю, що дисертація Куценко В.Є. “Функціоналізація атомно-гладких поверхонь високовпорядкованими органічними плівками” є самостійною завершеною науково-дослідною роботою, яка виконана на високому науковому рівні та відповідає усім вимогам до кандидатських дисертацій, а здобувачка Куценко Валерія Євгеніївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка.

Офіційний опонент:
кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

З.І. Казанцева

Підпис З.І. Казанцевої засвідчую.
Вчений секретар
Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
доктор хімічних наук, професор

В.М. Томашик