

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу ГОРБАЧУКА Миколи Петровича "Термодинамічні властивості силіцидів та германідів рідкісноземельних металів", подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність даної дисертаційної роботи пов'язана з тим, що багато сполук силіція і германія з рідкісноземельними металами демонструють цікаві фізичні властивості, такі як питома провідність, коефіцієнт Холла, терморушійна сила, магнітна сприйнятливність та анізотропічне термічне розширення. Все це робить цей клас сполук перспективним для застосування у електронних елементах, різномінітних пристроях і детекторах, що потребує визначення широкого кола фундаментальних фізичних і фізико-хімічних властивостей цих сполук. Важливо відзначити, що науковці України завжди мали пріоритет в систематичному дослідженні цього класу сполук. Так структура силіцидів і германідів РЗМ була досліджена вченими Львівського державного університету. Термодинамічні властивості рідких сплавів силіцію і германію з рідкісноземельними металами були досліджені науковцями Київського державного університету. Тому актуальність і сучасність питань даної дисертаційної роботи, спрямованої на визначення термодинамічних властивостей силіцидних і германідних фаз, також не викликає сумнівів.

За поставленою метою та характером вирішених задач, а саме, дослідженням термодинамічних параметрів речовин, термодинамічних параметрів перетворень в них, розрахунків термодинамічних параметрів для експериментально недосліджених сполук на підставі визначених кореляційних залежностей, робота без сумніву відповідає спеціальності 02.00.04 – фізична хімія.

Наукова новизна одержаних результатів. Дисертантом вперше проведено систематичне дослідження теплоємності і ентальпії 29 сполук. За результатами цих досліджень розраховано їх основні термодинамічні функції в широкому інтервалі температур. Одержані результати дозволили визначити

кореляційні залежності, за допомогою яких в цілому було генеровано термодинамічні характеристики для 71 фази. У переважній більшості експериментальні і розрахункові результати були одержані вперше.

В роботі використано широкий спектр сучасних експериментальних методів досліджень: хімічний, металографічний та рентгенівський фазовий аналізи для атестації зразків, метод адіабатичної калориметрії для вимірювання низькотемпературної теплоємності речовин, два калориметри для вимірювання ентальпії методом змішування, метод диференційного термічного аналізу для визначення ентальпії поліморфних перетворень. Саме використання такої низки калориметричних методів досліджень визначає достовірність одержаних результатів. Тому наукові результати роботи та зроблені на їх підставі висновки не викликають сумніву.

Отримані в роботі термодинамічні дані мають практичне значення, яке визначається тим, що:

загальні закономірності зміни термодинамічних властивостей, визначені внаслідок систематичного дослідження, значно розширюють уявлення про взаємодію рідкісноземельних металів з силіцієм та германієм;

первинні експериментальні результати являють собою безсумнівний інтерес для довідникової літератури і для їх залучення до термодинамічних розрахунків, включаючи розрахунки фазових перетворень в багатокомпонентних системах;

результати роботи розширюють можливості наукового прогнозу термодинамічних властивостей речовин в інших гомологічних рядах систем

Дисертаційна робота Горбачука Миколи Петровича складається з переліку умовних позначень, вступу, восьми розділів, висновків та списку використаних джерел, який містить 242 найменування. Робота викладена на 366 сторінках, включає 48 рисунків та 122 таблиці.

У першому розділі наводиться опис методики адіабатичного методу вимірювання теплоємності, методики дослідження ентальпії методом змішування при середніх та високих температурах, методика обробки первинної експериментальної інформації, та методика визначення ентальпії поліморфних перетворень методом диференційного термічного аналізу.

У другому розділі наведені результати літературного огляду термодинамічних властивостей сполук складу $R_3M_5Si_3$ та результати

експериментального дослідження силіцидів церію, ербію та лютецію. Розраховані термодинамічні функції для недосліджених речовин цього ряду.

У третьому розділі наведені результати літературного огляду термодинамічних властивостей моносиліцидів рідкісноземельних металів та результати експериментального дослідження, а також розраховані термодинамічні функції для недосліджених речовин цього ряду.

Четвертий розділ присвячений термодинамічним властивостям сполук ряду R_3MSi_{2-n} . В розділі наведені літературні дані, результати експериментального дослідження сполук з неодимом, самарієм, диспрозієм, гольмієм та ербієм, розраховані термодинамічні характеристики недосліджених речовин.

У п'ятому розділі охарактеризовано стан досліджень термодинамічних властивостей германідів $R_3M_5Ge_3$, наведені експериментальні дані для сполук з лантаном, празеодимом, гадолінієм, диспрозієм, гольмієм, ербієм та лютецієм, надані розраховані термодинамічні характеристики недосліджених систем ряду.

Шостий розділ присвячений обзору літературних даних, експериментальним дослідженням, та розрахункам термодинамічних властивостей моногерманідів рідкісноземельних металів.

У сьомому розділі наведені літературні дані з термодинамічних властивостей германідів ряду R_3MGe_{2-n} , представлені експериментальні дані з дослідження сполук з лантаном, празеодимом, гадолінієм, диспрозієм, гольмієм та лютецієм, і розраховані термодинамічні характеристики недосліджених систем ряду.

У восьмому розділі проаналізовано зміну термодинамічних характеристик в рядах досліджених сполук із температурою, обговорені окремі аспекти впливу характеру хімічного зв'язку на їх термодинамічні характеристики, представлені кореляційні рівняння, що пов'язують термодинамічні властивості досліджених речовин з термодинамічними параметрами їх плавлення.

Відзначу, що дисертаційна робота Горбачука М.П. є великим і систематичним дослідженням, яке поєднує в собі результати узагальнення великого обсягу літературних і власних експериментальних даних, містить в собі результати аналізу причин, що впливають на одержані величини та

характер їх зміни, надає можливість генерувати нову інформацію.

У своїх зауваженнях вважаю за необхідне зупинитись на таких моментах.

1. При описі методики обробки експериментальних даних і при подальшому представленні результатів в тексті дисертації автор надає перевагу в наведенні параметрів розсіювання через матрицю коваріації. Такий спосіб утруднює розуміння того, якими є похибки вимірювань, похибки апроксимації і, взагалі, якими є параметри розсіювання при визначенні певних величин. Як результат, більшість величин в таблицях і тексті наведені без величин похибок, що не дозволяє визначити навіть коректність в округленні результатів досліджень і розрахунків. В тексті дисертації не наведено жодного прикладу опису первинних експериментальних даних апроксимуючими рівняннями. Слід зауважити, що така ситуація, хоча б частково, виправлена в тексті автореферату.

2. Висновки до розділів 2–6 мають формальний характер, у значній мірі повторюють друг друга і в переважній більшості відповідають загальним висновкам 1–4. Тому виникає сумнів в доцільності їх наведення після відповідних розділів.

3. Розміркування щодо внесків різних складових до теплоємності сполук в більшості випадків мають загальний якісний характер і не підкріплені належними розрахунками відповідно до відомих квантово-механічних моделей та моделей молекулярної динаміки. Як наслідок, в тексті дисертації зустрічаються незрозумілі ствердження. Наприклад, на стор. 101 автор стверджує, що «Для силицидов La_5Si_3 , Gd_5Si_3 и Lu_5Si_3 вклад в теплоємность по Шоттки отсутствует ...», не надаючи при цьому будь яких пояснень.

4. При обговоренні характеру зміни термодинамічних властивостей і природи хімічного зв'язку в досліджених гомологічних рядах сполук не залучені широко відомі дані для відповідних рядів двохкомпонентних розплавів. Також можна зауважити, що при аналізі одержаних результатів недостатньо висвітлений характер взаємодії компонентів в відповідних двокомпонентних системах

5. У тексті дисертації містяться технічні похибки. Наприклад: величину мультиплетної компоненти $C_{f,m}$ для моносилицидів пропонується брати з

роботи [88] (стор. 128), яка присвячена сульфідам; навряд чи в рівнянні (3.15) дробині вирази мають стояти у показнику ступеню; стор. 201 пропущена, а разом з нею і початок таблиці 5.8; при обговоренні літературних даних сполук $PZMGe_{2-n}$ на стор. 279 виникають дані з термодинамічних властивостей моногерманіду гадолінію; та ін.

Зроблені зауваження в своїй більшості носять елемент побажань, або можуть бути віднесені до недосконалості технічного оформлення роботи, тому не змінюють загального позитивного враження від неї.

Основні результати, положення та висновки, сформульовані автором в дисертаційній роботі, викладені у 52 опублікованих працях, в тому числі у 37 наукових статтях у фахових виданнях за переліком ВАК України, в 1 довіднику і 14 тезах наукових доповідей на міжнародних конференціях. Публікації і автореферат повно і адекватно відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Горбачука Миколи Петровича "Термодинамічні властивості силіцидів та германідів рідкісноземельних металів" за обсягом експериментальних даних та теоретичних узагальнень повністю відповідає вимогам пп. 9, 10, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затверджених постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 (із змінами) щодо докторських дисертацій. Вона містить нові обґрунтовані результати, які в сукупності є суттєвими для розвитку фізичної хімії та суміжних з нею наук, а її автор, Горбачук Микола Петрович заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Проректор з наукової роботи, управління
розвитком та міжнародних зв'язків
Донбаської державної машинобудівної академії,
професор, доктор хімічних наук



М.А. Турчанін