

УТВЕРЖДАЮ

и.о. директора КТИ НП СО РАН

к.ф.м.н. Шакиров
Станислав Рудольфович
«26» мая 2022г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию **Немцева Ивана Васильевича** «Исследование микроструктуры и спектральных свойств опалоподобных материалов, синтезированных методом самосборки на основе субмикросфер полиметилметакрилата», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

Актуальность работы

Фотонные кристаллы в виде трёхмерно упорядоченных периодических структур присутствуют и наблюдаются не только в форме геологических образований, но и объектов живой природы. Анализ и воспроизведение свойств, приобретённых за миллионы лет эволюции, должны привести к быстрым технологическим результатам при разработке устройств визуализации различной информации. Изучение научных публикаций показывает все более возрастающий интерес к созданию технологий, основанных на способности монодисперсных сферических частиц к самосборке с формированием новых материалов с иерархической структурой, в частности, искусственных опалоподобных структур. Теоретические и экспериментальные работы позволяют утверждать, что трёхмерные периодические опалоподобные структуры, проявляющие свойства фотонных кристаллов, составят основу микрофотоники и оптоэлектроники. Соответственно технологии получения монодисперсных сферических частиц, а также заполнения межсферических пустот различными материалами будут одним из важнейших направлений в нанотехнологии. Перспективным достижением в этой области является получение искусственных опалов – периодических коллоидных систем – на основе полимерных монодисперсных сферических частиц, синтезированных путём полимеризации стиролов, акрилатов, метакрилатов и др.

Таким образом, *исследования, направленные на получение высококачественных опалоподобных материалов на основе сферических частиц полиметилметакрилата и изучение оптических свойств синтезированных периодических структур,*

представляют большой научный интерес. Это демонстрирует *актуальность* представленной диссертации, которая посвящена развитию методов изготовления и изучению спектральных свойств трёхмерных периодических коллоидных структур – опалов, сформированных из сферических частиц полиметилметакрилата.

***Новизна исследования и полученных результатов и выводов,
сформулированных в диссертации***

Все полученные результаты, несомненно, содержат *научную новизну*, как в выборе объектов исследования, так и в предложенных методах.

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, можно сформулировать в следующем виде:

1. Впервые предложен контролируемый метод синтеза полимерных сферических частиц. Экспериментально показано, что скоростью формирования и размерами получаемых частиц можно управлять, изменяя состав исходных компонентов и условия синтеза.
2. Впервые получены высокомонодисперсные сферические частицы полиметилметакрилата с индексом полидисперсности менее 3%.
3. В диссертационной работе предложен новый гибридный метод самосборки опалоподобных структур. Выявлена высокая степень упорядочения сферических частиц полиметилметакрилата в периодические структуры искусственного опала.
4. С использованием развитой в данной работе методики оценки вязкости дисперсионной среды в режиме динамического наблюдения экспериментально показано, что:
 - а) различные свойства сферических частиц обусловлены в первую очередь двумя факторами: вязкостью дисперсионной среды и взаимной растворимостью компонентов эмульсии;
 - б) используя более сложную дисперсионную среду, удаётся модифицировать классическую методику полимеризации и получать монодисперсные сферические частицы полиметилметакрилата с повышенной стабильностью, в результате чего степень усадки снижается с 27% до 7%;
 - с) уменьшение вязкости дисперсионной среды приводит к образованию более крупных и плотных сферических частиц.
5. ИК-спектроскопия используемых компонентов и полученных коллоидов полиметилметакрилата обнаружила низкую степень остаточных реагентов (непрореагировавших веществ) и позволила определить стереорегулярность – тактичность – результирующего полимера.
6. Экспериментальные спектры отражения под переменным углом падения от поверхности (111) трёхмерных опалов в диапазоне углов 12° – 84° , полученные на ИК-Фурье спектрометре, выявили следующие особенности:
 - а) самый разупорядоченный образец показал наименьший коэффициент

- отражения, в то время как высокоупорядоченный кристалл – максимальную;
- b) длина волны максимума отражения смещается в сторону длинных волн (красное смещение) при уменьшении угла падения;
 - c) в высокоупорядоченном образце опалоподобной структуры на основе сферических частиц полиметилметакрилата наблюдается множественная брэгговская дифракция. Форма полученных спектров и положения пиков свидетельствует о высококачественном трёхмерном опале.
7. Модифицированное соотношение Брэгга-Снеллиуса даёт возможность рассчитать следующие физические параметры из экспериментальных спектров отражения:
- a) середину фотонной запрещённой зоны при прямом падении света на поверхность (111) опала;
 - b) максимальный коэффициент отражения при прямом падении света на поверхность (111) опала;
 - c) диаметр частиц;
 - d) плотность упаковки ГЦК-структуры коллоидных кристаллов.
8. Продемонстрировано, что диаметр частиц, выявленный с использованием оптической спектроскопии, хорошо согласуется с диаметром частиц, измеренным экспериментально с помощью электронной микроскопии.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обуславливается справедливостью использования моделей и методов, базирующихся на общих физических представлениях.

Также необходимая степень достоверности обеспечивается большим количеством экспериментов с применением современного научно-исследовательского оборудования, воспроизводимостью результатов, подтверждаемых статистической обработкой, публикациями в ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых научных журналах, хорошей согласованностью экспериментальных результатов с результатами теоретических расчётов, а также корреляцией с научными работами других авторов.

Связь темы диссертации с научно-техническими программами

Ряд результатов диссертационной работы получен в рамках:

— Междисциплинарного интеграционного проекта №5 СО РАН «Материалы и структурно-организованные среды для оптоэлектроники, СВЧ-техники и нанофотоники», 2009-2011 гг.

— Проекта ФЦП "Кадры России" «Создание и исследование наноструктурированных сред для оптики, нанофотоники и спинтроники». Соглашение с Минобрнауки № 14.В37.21.0730 (научный руководитель – ак. Шабанов В.Ф.), 2012-2013 гг.

— Междисциплинарного интеграционного проекта № 43 СО РАН «Микро- и наноструктурированные среды для оптоэлектроники и СВЧ-техники» (научный руководитель – ак. Шабанов В.Ф.), 2012-2014 гг.

— Проекта № 24.29 Президиума РАН «Физико-химические основы создания и управления свойствами наноструктурированных материалов для оптоэлектроники, нанофотоники и спинтроники» (координатор - ак. Шабанов В.Ф.) программы № 24 фундаментальных исследований Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов», 2013-2014 гг.

Значимость для науки и практики полученных автором диссертации результатов

Работа представляет **научную и практическую значимость** для проведения дальнейших исследований и совершенствования технологий изготовления трёхмерных и плёночных высокоупорядоченных опалоподобных структур на основе субмикросфер полиметилметакрилата.

Результаты работы **могут быть использованы в различных областях науки и техники:** терапии и биологической маркировке, в современных технологиях: биообнаружения и биоизображения, изготовления солнечных батарей, оптических датчиков температуры и трёхмерных дисплеев, многофункциональной люминесценции, разработки аккумуляторных электролитов, в создании поглотителей, оптических и механических фильтров, а также в других областях нанотехнологий.

Оценка содержания диссертации, её завершенность в целом, замечания по оформлению

Диссертация по структуре и содержанию **отвечает требованиям ВАК** к научно-квалификационным работам. Полный объем диссертации составляет 157 страниц машинописного текста, включает 77 рисунков и 4 таблицы, библиография состоит из 238 наименований. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов после каждой главы, списка сокращений и библиографии.

Во введении обосновывается актуальность и значимость исследований, сформулированы цель и задачи работы.

В первой главе приведён литературный обзор работ, посвящённых исследованию природных и синтетических опалов.

Вторая глава даёт описание методов и проблем синтеза монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата, а также методике формирования и трудностям изготовления искусственных опалоподобных структур способом самоорганизации на их основе, в том числе – получение высокоупорядоченной фотонно-кристаллической структуры новым гибридным методом самосборки.

В третьей главе изложена методика получения сферических высокомонодисперсных субмикрочастиц полиметилметакрилата с повышенной стабильностью, используя модифицированный метод синтеза. Приведена методика исследования вязкости дисперсионной среды.

В четвёртой главе представлено исследование оптических свойств трёхмерных

опалоподобных структур в зависимости от степени их упорядочения. Выполнены расчёты длины волны максимума отражения и зависимости максимальной отражательной способности от угла падения. Продемонстрированы оптические спектры множественной брэгговской дифракции, демонстрирующие кристаллическую структуру полученных опалов.

**По итогам ознакомления с диссертационной работой
приятно отметить следующее:**

1. Работа многозадачная, комплексная, и автор продемонстрировал уверенную компетентность и в оптике, и в кристаллографии и кристаллофизике, и в молекулярной физике и химии, и в ряде специальных инженерных разделов.

2. Диссертация написана качественно, профессионально, простым и понятным общезначимым языком, в ряде случаев даже с добавлением доли юмора.

Необходимо также сделать ряд замечаний к тексту диссертации:

1. Не проведен анализ итоговых погрешностей основных измеренных количественных параметров полученных опалоподобных структур на основе сферических частиц полиметилметакрилата, хотя погрешности используемой измерительной аппаратуры автором приводятся.

2. Работа автора по инверсным опалам почему-то отнесена в обзорную часть диссертации.

3. В Списке цитируемой литературы на стр. 135-156 в публикациях 18, 30, 63, 88, 192, 212-214 отсутствуют название журнала или издания.

4. В работе присутствует незначительное количество опечаток, погрешностей компоновки и орфографии. В частности, на стр. 17 в подписи к рис. 1.1 не там расставлены знаки препинания, на стр. 15 – сутевый недосмотр, на стр. 10 – повтор текста в авторской публикации 9, на стр. 25 – пропуск сущестительного, на стр. 38 вводится понятие инверсного опала без расшифровки и без ссылки, что этому будет посвящен весь следующий раздел.

5. В диссертационной работе отсутствуют выводы по работе в целом, хотя в конце каждой главы они приведены достаточно полно. Следует отметить, что в автореферате общие выводы представлены.

Указанные замечания не снижают ценности проделанной автором работы и ее положительной оценки.

Диссертация является *завершённой научно-квалификационной* работой, которая последовательно и логично описывает *оригинальное и самостоятельное* исследование.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат, состоящий из 24-х страниц и включающий 9 рисунков, 2 таблицы

и 4 формулы, *достаточно полно и точно отражает содержание и основные положения диссертации.*

Подтверждения опубликованных основных результатов диссертации в научной печати

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 10-ти научных статьях в изданиях из Перечня ВАК, 6 из которых проиндексированы в наукометрических системах Web of Science и Scopus. Результаты работы прошли апробацию в виде докладов на многих международных и российских конференциях.

Заключение

Диссертационная работа полностью ***отвечает требованиям*** Положения о порядке присуждения учёных степеней, предъявляемых ВАК к кандидатским диссертациям, а её автор, Немцев Иван Васильевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

Настоящая диссертационная работа и данный отзыв на диссертацию **Немцева И. В.** «Исследование микроструктуры и спектральных свойств опалоподобных материалов, синтезированных методом самосборки на основе субмикросфер полиметилметакрилата» заслушаны, обсуждены и утверждены на расширенном заседании научно-технического семинара с приглашением ведущих специалистов КТИ НП СО РАН 26 мая 2022 года, протокол № 2.

Научный руководитель КТИ НП СО РАН
доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ,
Юрий Васильевич Чугуй
E-mail: chugui@tdisie.nsc.ru

✓
✓
✓

Подпись научного руководителя
КТИ НП СО РАН,
д.т.н., профессора Чугуя Ю.В.
удостоверяю:

Заведующий канцелярией КТИ НП СО РАН

Ирина Викторовна Троянова



Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Конструкторско-технологический институт научного приборостроения Сибирского отделения Российской академии наук (КТИ НПО СО РАН)

Адрес: 630058, г. Новосибирск-58,

ул. Русская 41, тел. (383)306-62-08

E-mail: info@tdisie.nsc.ru

<https://www.tdisie.nsc.ru>

***Список основных публикаций сотрудников КТИ НПО СО РАН по теме диссертации
соискателя в рецензируемых научных изданиях
за последние 5 лет***

1. P. S. Zavyalov, S. N. Makarov, A. V. Smirnov, S. D. Fedorchuk, M. F. Stupak, A. G. Verhoglyad, A. G. Elesin, M. A. Zavyalova, M. S. Kravchenko, D. V. Skokov, E. V. Vlasov, and A. V. Ermolenko. Development of a two-channel system for monitoring the mirror elements of the Millimetron space observatory // Appl. Opt. – 2022. – Vol.61. – P.588-596.DOI 10.1364/AO.441372.
2. V.A.Levashov, R.E.Ryltsev, N.M.Chtchelkatchev. Investigation of the degree of local structural similarity between the parent-liquid and children-crystal states for a model soft matter system //Physica A. – 2022. – Vol.585. – P.126387. DOI 10.1016/j.physa.2021.126387.
3. Y.V. Chugui. Forming Images of an Asymmetric Absolutely Reflective Edge of a 3D Object in Coherent Light // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. – 2021. – Vol. 57, № 3. – P. 311-322.DOI 10.3103/S8756699021030080.
4. М.Ф. Ступак, Н.Н. Михайлов, С.А. Дворецкий, С.Н. Макаров, А.Г. Елесин, А.Г. Верхогляд. Высокочувствительная экспрессная нелинейно-оптическая диагностика кристаллического состояния гетероструктур типа сфалерита // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91, вып. 11. – С. 1799-1808.
5. Ю.В. Чугуй. Конструктивный метод расчета дифракционных картин фраунгофера и изображений 3d-отражающего объемного края объекта // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2021. – Т.8. – С.64-73.DOI: 10.33764/2618-981X-2021-8-64-73.
6. A.G. Verhoglyad, A.V. Soldatenko, A.G. Elesin, V.M. Vedernikov, M.F. Stupak, S.A. Kokarev, S.N. Makarov, V.N. Seroshtan, Yu.I. Belousov&E.S. Postnikov. Correction to: Certification of a Two-Channel Automated Infrared Image Synthesis System for Testing Array Photodetectors // Measurement Techniques. – 2021. – Vol.64, Is.2. – P.157.DOI: 10.1007/s11018-021-01912-6.
7. Ю.В. Чугуй. Дифракционные явления в дальней зоне на цилиндрических объектах малого диаметра с учетом их отражающих свойств // Автометрия. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 41-47.DOI: 10.15372/AUT20200405.
8. М.Ф. Ступак, Н.Н. Михайлов, С.А. Дворецкий, М.В. Якушев, Д.Г. Икусов, С.Н. Макаров, А.Г. Елесин, А.Г. Верхогляд. Возможности характеристики кристалли-

ческих параметров структур $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ на подложке из GaAs методом генерации на отражение второй гармоники зондирующего излучения // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – № 2 – С. 214-221. DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48870.601.

9. Yu.V. Chugui. Calculating the images of a volume asymmetric ideally absorbing edge of an object in coherent light. Optoelectronics // Instrumentation and Data Processing. – 2020. – Vol. 56, Is. 6 – P. 623-633. DOI: 10.3103/S8756699020060060.
10. Yu.V. Chugui. Improvement of the accuracy of the Fresnel method of measuring the diameters of circular metallic cylinders with an arbitrary coefficient of light reflection // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. – 2019. – Vol. 55, Is. 6 – P. 108-116. DOI: 10.3103/S8756699019060141.
11. A.S. Yunoshev, S.A. Bordzilovskii, M.S. Voronin, S.M. Karakhanov, S.N. Makarov, A.V. Plastinin. Detonation pressure of an emulsion explosive sensitized by polymer microballoons // Combustion Explosion and Shok Waves. – 2019. – Vol. 55. – Is. 4. – P. 426-433. DOI: 10.1134/S0010508219040087.
12. V.A. Levashov, R. Ryltsev, N. Chtchelkatchev. Anomalous behavior and structure of a liquid of particle interacting through the harmonic-repulsive pair potential near the crystallization transition // Soft Matter. – 2019. – Vol. 15. – P. 8840-8854. DOI: 10.1039/c9sm01475f.
13. V.A. Levashov. Green-Kubo stress correlation function at the atomic scale and a long-range bondorientational ordering in a model liquid // Physical Review E. – 2018. – Vol. 98. – Is. 4. – P. 042904-1 – 042904-15. DOI: 10.1103/PhysRevE.98.042904.
14. K.A. Lokshin, V.A. Levashov, M.V. Lobanov. A new cubic $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ crystal structure observed in a model single component system by molecular dynamics simulation // Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials. – 2018. – Vol. 233, Is. 1. – P. 67-71.

Научный руководитель КТИ НП СО РАН

доктор технических наук, профессор,

заслуженный деятель науки РФ,

Юрий Васильевич Чугуй

E-mail: chugui@tdisie.nsc.ru

Подпись научного руководителя

КТИ НП СО РАН,

д.т.н., профессора Чугуя Ю.В.

Подтверждаю:

Заведующий канцелярией КТИ НП СО РАН

документов

Ирина Викторовна Троянова

26 мая 2022 года