

Рецензія

Провідного наукового співробітника відділу молекулярної біофізики
ФТІНТ ім. Б. І. Веркіна НАН України, доктора фізико-математичних наук

ГЛАМАЗДИ Олександра Юрійовича

на дисертаційну роботу **ТРОЦЬКОГО Євгенія Миколайовича**

**«ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕХОДІВ У НИЗЬКОВИМІРНИХ
ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИНАХ»**, яка подається на здобуття наукового ступеня
доктора філософії
за спеціальністю 104 «фізика та астрономія»
(галузь знань 10 «Природничі науки»)

Актуальність обраної теми дисертації

Дослідження фізико-хімічних властивостей низьковимірних органічних систем та вуглецевих наноструктур належить до найбільш динамічних напрямків сучасної фізики конденсованого стану та матеріалознавства. Особливий інтерес до таких об'єктів зумовлений можливістю цілеспрямованого керування їхньою електронною структурою, фазовими станами та міжмолекулярною взаємодією шляхом допування (введення нейтральних чи заряджених допантів) або адсорбції органічних молекул на двовимірних матрицях.

Розуміння механізмів структурних перебудов у квазіодновимірних кристалах на основі молекул TTF-типу (тетратіафульваленив), а також процесів самоорганізації та формування доменних меж при адсорбції бензолу на графені має критичне значення для розробки нових елементів органічної електроніки, молекулярних перемикачів і сенсорних пристроїв. Незважаючи на значну кількість експериментальних праць, розробка наочних та ефективних аналітичних моделей, здатних адекватно описати зміну потенціалу міжмолекулярної взаємодії при появі допантів чи кутових відхилень (θ), залишається високозатребуваною задачею.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів

Загальний обсяг дисертаційної роботи складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, три з яких є оригінальними, загальних висновків і списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 126 сторінок. Робота містить 25 рисунків та список використаних джерел з 131 найменування

У **вступі** наведено обґрунтування актуальності теми дисертаційної та визначено основну мету, завдання, об'єкти, предмети та методи дослідження. Автором сформульовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Наведено відомості про публікації, особистий внесок здобувачки та апробацію результатів дисертації.

Перший розділ дисертаційної роботи присвячено критичному огляду та систематизації наукової літератури й експериментальних даних, що стосуються двох ключових класів низьковимірних органічних об'єктів, досліджуваних у

дисертації: квазіодновимірних і двовимірних молекулярних кристалів та катіон-радикальних солей на основі тетратіафульвалену (TTF) та його похідних; квазідвовимірних систем, утворених шляхом адсорбції та самоорганізації малих органічних молекул (зокрема бензолу) та мономерів-акцепторів на вуглецевих наноструктурах (графені). Детально проаналізовано структурні особливості, мотиви упаковки та електронні властивості провідників на основі TTF, тетратіапенталену (TTP), біс(етилендітіо)тетратіафульвалену (BEDT-TTF) і 2,5-біс(1,3-дитіол-2-іліден)-1,3,4,6-тетратіапентален (BDT-TTP). Здійснено аналіз фізичних чинників, що забезпечують стабілізацію металевого та надпровідного станів в системах на основі TTF за низьких температур (пригнічення пайєрлсівської нестабільності через збільшення електронної вимірності системи за рахунок міжмолекулярних контактів). Особливу увагу приділено впливу допування, хімічного тиску (заміщення аніонів, дейтерування) та геометричного впорядкування/дизпорядкування аніонних підґраток на фазові переходи, розвиток зарядового впорядкування, переходи Мотта та появу електронних фаз зі зниженою симетрією. Для систем типу κ -(BEDT-TTF)₂X наведено огляд термодинамічних властивостей (теплоємності), що свідчать про вузлову надпровідну щілину та фундаментальну роль кулонівських кореляцій (U/W). Поряд із цим розглянуто термодинамічні моделі конденсованого стану та класичні методи комп'ютерного моделювання (Монте-Карло, молекулярна динаміка, потенціал Леннард-Джонса).

Другий розділ дисертаційної роботи присвячено побудові та аналітичному дослідженню моделі міжмолекулярних взаємодій у квазіодновимірних органічних провідниках на основі TTF при їх легуванні атомами, малими молекулами або наночастинками. Актуальність обраного підходу зумовлена необхідністю опису механізмів зарядового та структурного впорядкування, які безпосередньо впливають на електронні, магнітні та транспортні властивості молекулярних кристалів.

Третій розділ дисертаційної роботи присвячено теоретичному моделюванню умов виникнення структурних фазових переходів типу зміщення в шаруватих органічних провідниках на основі молекул TTF-типу (зокрема, катіон-радикальних солей BEDT-TTF). Вивчення механізмів модифікації електронного спектра та кристалічної ґратки під впливом легування та переносу заряду є актуальною задачею фізики конденсованого стану, оскільки саме геометрія відносного розташування молекул (α -, β -, θ -, κ -фази) визначає провідні, апроксимаційні та надпровідні властивості цих систем.

Четвертий розділ присвячено теоретичному опису та геометрії доменних структур і лінійних топологічних дефектів (доменних меж), що виникають у моношарах бензолу, адсорбованих на поверхні графену. Моделювання двовимірних адсорбованих молекулярних систем і вивчення впливу їхньої топології на електронні та фононні властивості підкладки (графену) є актуальним напрямом фізики низьковимірних систем, наноелектроніки та

фононіки. Автор розгортає систему опису доменів, що базується на зміщенні центру молекули бензолу від високосиметричної позиції над центрами графенових шестикутників до енергетично вигідніших позицій. Ураховуючи наявність двох атомних під ґраток графену, домени класифіковано на «ліві» (L) та «праві» (R).

Уперше систематизовано правила дозволу та заборони для утворення меж із кутами орієнтації векторів параметрів порядку 180° , 120° , 60° та 0° залежно від довжини векторів і дзеркальної симетрії суміжних доменів.

Проведено детальний комбінаторний аналіз, який дав змогу зменшити повну кількість можливих пар доменів із 28 (або 66 для розширеного базису) до 8 фізично неповторюваних типів меж із урахуванням симетрії повороту.

Наведено порівняльний аналіз вертикальних та горизонтальних меж. Продемонстровано, що за відсутності кулонівського/магнітного відштовхування (через нейтральність бензолу) 180° -межі є стабільними. Виявлено утворення одновимірних надґраток з точкових контактів між молекулами, які діють як канали тунелювання носіїв та фононів.

За допомогою підрахунку кількості розірваних Ван дер Ваальсових зв'язків знайдено безрозмірну лінійну густину енергії для різних орієнтацій меж ($U_{VL} = 1.15$, $U_{VR} = 0.866$, $U_H = 0.83$). Доведено, що горизонтальна межа є енергетично найвигіднішою.

Апробація та достовірність основних результатів дисертації

Достовірність отриманих наукових результатів забезпечується використанням адекватних математичних моделей і строгих методів фізики конденсованого стану, узгодженістю з експериментальними даними та результатами незалежних авторів. Основні положення дисертації особисто представлені здобувачем у 7 доповідях (усних та стендових) на міжнародних наукових конференціях, зокрема на серії форумів «*Condensed Matter & Low Temperature Physics*» (Харків, 2020–2026), *NANO-2023* (Буковель, 2023) та *Bogolyubov Kyiv Conference* (Київ, 2024). Повноту викладу матеріалів підтверджено 10 науковими публікаціями, серед яких 3 статті у провідних міжнародних фахових виданнях, що індексуються у БД Scopus та Web of Science [1–3], а також 7 тез доповідей у збірниках матеріалів міжнародних конференцій [1*–7*].

Зауваження до дисертаційної роботи

- о Автор використовує фрази «стос», «всіх стоса» та інші, що можуть бути замінені вживанням в українській фізичній термінології словом «стопка».
- о Робота містить ряд стилістичних та орфографічних помилок, наприклад: с. 30 «електронною визмірністю»; с. 77: «дуже близьку до фази β -типу BEDT-TTF, яка показана на рис.» - номер рисунка пропущено); с. 102 «рис. 25 та 26» - не відповідає нумерації рисунків в дисертації, не вказано розмірність енергії та інше.

○ Автору слід було провести порівняння результатів, отриманих у дисертаційній роботі за допомогою модельних потенціалів, із результатами розрахунків з перших принципів (DFT), наведеними в літературі.

○ Оцінка лінійної густини енергії меж (U_{VL} , U_{VR} , U_H) виконується на основі простого підрахунку кількості розірваних Ван дер Ваальсових зв'язків у наближенні $\omega_{vdw} \approx \omega_{180}$. Такий парний підхід є суто якісним. Для повноцінного обґрунтування відносної стабільності меж було б доцільно залучити розрахунки з перших принципів (DFT).

Всі наведені вище зауваження не впливають на високу оцінку даної дисертаційної роботи та мають рекомендований характер, не применшують її наукову новизну, не ставлять під сумнів результати та актуальність роботи.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Підсумовуючи, вважаю що дисертаційна робота Є. М. Троцького **«ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕХОДІВ У НИЗЬКОВИМІРНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИНАХ»** є цілісною, актуальною та завершеною роботою, з використанням як експериментальних методів, так із застосуванням теоретичних підходів для розрахунку. Дана робота відповідає вимогам пп. 7, 8, 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженим Постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 21 січня 2022 року», з поправками № 341, 502, 507, а здобувачка Троцький Є. М. заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 - «Фізика та астрономія», в галузі знань 10 - «Природничі науки».

Рецензент:

провідний науковий співробітник
відділу молекулярної біофізики
ФТІНТ ім. Б. І. Веркіна НАН України,
доктор фіз.-мат. наук

Олександр ГЛАМАЗДА

Підпис О. Ю. Гламазди засвідчую

Т.В.О. Вченого секретаря
ФТІНТ ім. Б. І. Веркіна НАН України,
канд. фіз.-мат. наук



Любов БУРАВЦЕВА