

Голові разової спеціалізованої ради
Фізико-технічного інституту низьких
температур ім. Б.І. Веркіна НАН
України, доктору фіз.-мат. наук
Сергію ШЕВЧЕНКО

РЕЦЕНЗІЯ

доктора фізико-математичних наук, с.н.с., завідувача відділу
молекулярної біофізики Фізико-технічного інституту низьких
температур ім. Б.І. Веркіна НАН України

Степаньяна Степана Григоровича

на дисертаційну роботу

Троцького Євгена Миколайовича

“ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕХОДІВ У НИЗЬКОВИМІРНИХ
ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИНАХ”

подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 – Природничі науки
за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія

Актуальність теми дослідження.

Актуальність теми дисертаційної роботи Троцького Є.М. «Особливості структурних переходів у низьковимірних органічних речовинах» визначається сучасним розвитком фізики низьковимірних систем та необхідністю встановлення фундаментальних закономірностей, що пов'язують структурну організацію молекулярних систем з характером міжмолекулярної взаємодії та їхніми фізичними властивостями.

Особливістю низьковимірних органічних систем є підвищена чутливість їхньої структури до локальних змін міжмолекулярної взаємодії. Введення домішкових атомів або молекул, а також адсорбція молекул на поверхні двовимірного матеріалу можуть змінювати локальне електростатичне оточення, рівноважні відстані між структурними елементами та енергетичні характеристики системи. У результаті можуть виникати структурні перебудови, які супроводжуються зміною взаємного положення молекул та характеру їхньої взаємодії. Встановлення механізмів таких перебудов є важливим завданням для розуміння фізичних властивостей низьковимірних матеріалів.

Особливий інтерес у цьому аспекті становлять органічні шаруваті системи на основі молекул типу TTF, зокрема BEDT-TTF, у яких міжмолекулярна взаємодія відіграє визначальну роль у формуванні структурних та електронних властивостей. Важливим є з'ясування того, яким чином введення нейтральних або заряджених домішок змінює потенціал взаємодії між молекулами, рівноважні міжмолекулярні відстані та просторову конфігурацію молекулярної структури.

Іншим важливим класом низьковимірних систем є адсорбційні структури органічних молекул на поверхні двовимірних матеріалів. Система молекул бензолу на моношаровому графені є зручною модельною системою для дослідження взаємодії адсорбованих молекул, формування різних структурних конфігурацій та виникнення доменних меж. Дослідження потенціальної енергії взаємодії в таких структурах дозволяє встановити енергетичні чинники, які визначають просторову організацію адсорбованих молекул.

Позитивною рисою дисертаційної роботи є використання модельного підходу, що дає змогу безпосередньо простежити залежність потенціальної енергії від структурних параметрів та оцінити вплив домішкових або адсорбованих компонентів на рівноважну конфігурацію системи. Такий підхід має не лише прикладне, а й методологічне значення, оскільки дозволяє виділити основні фізичні чинники, відповідальні за структурні перебудови, без надмірного ускладнення моделі.

Актуальність дослідження посилюється тим, що для низьковимірних молекулярних систем особливого значення набуває аналіз взаємозв'язку між енергетичною стабільністю різних структурних конфігурацій та характером міжмолекулярної взаємодії. Встановлення такого взаємозв'язку є необхідною передумовою для розуміння механізмів структурних переходів і прогнозування поведінки низьковимірних органічних матеріалів під впливом домішок та адсорбованих молекул.

З огляду на зазначене, обрана тема дисертаційного дослідження Троцького Є.М. є актуальною та відповідає сучасним напрямкам розвитку фізики конденсованого стану і низьковимірних молекулярних систем. Поєднання дослідження модельних структур типу BEDT-TTF та систем бензол–графен дозволяє розглянути вплив локальної зміни потенціалу взаємодії на структурну організацію різних низьковимірних систем і спрямоване на поглиблення фізичного розуміння механізмів їхніх структурних перебудов.

Публікації у наукових журналах

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 10 наукових працях: 3 статті у міжнародних фахових виданнях, що індексуються у міжнародних наукометричних базах Scopus та Web of Science та 7 тезах доповідей у збірниках матеріалів міжнародних наукових конференцій.

Структура дисертації та основні результати

Представлена дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел.

У розділі 1 наведено огляд і аналіз літератури за тематикою дисертації. Розглянуто структурні та фазові переходи в низьковимірних органічних системах двох типів: молекулярних кристалах на основі BEDT-TTF та адсорбційних системах органічних молекул на графені. Проаналізовано роль

міжмолекулярних взаємодій, молекулярної упаковки, переносу заряду та структурних перебудов у формуванні фізичних властивостей цих систем, а також основні теоретичні підходи до їх моделювання.

У розділі 2 досліджено модель квазіодновимірної ланцюжка молекул BEDT-TTF та вплив нейтральних і заряджених домішок на його структурні та енергетичні характеристики. За допомогою модельних потенціалів проаналізовано зміну рівноважних відстаней між молекулами, потенціальних бар'єрів та характеру впорядкування системи під дією домішок.

У розділі 3 розглянуто двовимірні моделі молекулярних структур BEDT-TTF β -, α -, θ - та κ -типів. Досліджено вплив легування на рівноважні відстані, орієнтацію молекул та площу їхнього контакту. Для аналізу структурних перебудов використано модельний потенціал, що враховує ван-дер-Ваальсову, квадрупольну та електростатичну взаємодії.

У розділі 4 досліджено доменну структуру молекул бензолу, адсорбованих на моношарі графену. Проаналізовано стабільні адсорбційні конфігурації, можливі типи доменних меж та їхні геометричні й енергетичні характеристики. Запропоновано класифікацію доменних меж і визначено умови їх формування. Окремо проаналізовано межі з відносною орієнтацією 180° та встановлено відмінності їхньої лінійної густини енергії.

Таким чином, у дисертації послідовно розглянуто вплив локальної зміни міжмолекулярної взаємодії на структурну організацію двох типів низьковимірних органічних систем — молекулярних кристалів BEDT-TTF та адсорбційних структур бензолу на графені.

Основні результати дисертаційної роботи полягають у встановленні закономірностей впливу малих домішкових молекул на структурні та енергетичні характеристики низьковимірних органічних систем.

Для модельного стосу молекул BEDT-TTF показано, що введення малих нейтральних і заряджених допantів змінює форму потенціалу міжмолекулярної взаємодії та може призводити до формування потенціалу подвійної ями. Встановлено умови, за яких допанти можуть стабільно розташовуватися між молекулами BEDT-TTF, а також проаналізовано їхній вплив на рівноважні відстані, структурне та зарядове впорядкування. Показано зв'язок структурних перебудов у моделях кристалів BEDT-TTF зі зміною орієнтації молекул, перенесенням заряду та енергією міжмолекулярної взаємодії.

Для системи бензол–графен досліджено структурні конфігурації адсорбованих молекул та доменні межі між ними. Визначено основні типи доменних меж і проаналізовано їхні геометричні та енергетичні характеристики. Показано, що адсорбція молекул бензолу та формування доменних структур можуть впливати на електронні й коливальні властивості графену, зокрема створювати додаткові умови для розсіювання носіїв заряду та фононів.

У цілому результати роботи демонструють, що зміна локального характеру міжмолекулярної взаємодії за рахунок введення домішок або адсорбції молекул може істотно впливати на структурну організацію та фізичні властивості низьковимірних систем. Отримані результати мають теоретичне значення для розуміння механізмів структурних перебудов у модельних органічних системах і можуть бути використані як основа для подальшого дослідження можливостей керування їхніми властивостями.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та їх достовірність.

Обґрунтованість наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації, забезпечується коректним застосуванням методів теоретичної та математичної фізики, а також послідовним використанням модельних підходів для аналізу досліджуваних низьковимірних систем. Використані математичні моделі та потенціали взаємодії дають змогу кількісно досліджувати залежність енергетичних і структурних характеристик систем від параметрів домішок та міжмолекулярної взаємодії.

Достовірність отриманих результатів підтверджується узгодженістю чисельного моделювання з відповідними наближеними аналітичними результатами у граничних випадках. Важливим чинником є також відтворюваність виявлених закономірностей у межах розглянутих модельних систем та їхня фізична інтерпретація на основі характеру міжмолекулярних взаємодій.

Результати теоретичного моделювання, для яких існують відповідні експериментальні дані або результати попередніх досліджень, демонструють задовільну узгодженість із ними. Це свідчить про фізичну обґрунтованість використаних моделей та отриманих на їх основі висновків. Наведені в дисертації розрахунки, графічні залежності та результати аналізу дозволяють простежити зв'язок між вихідними припущеннями моделі та сформульованими науковими положеннями.

Загалом використані методи дослідження, характер проведених розрахунків, узгодження отриманих результатів з аналітичними оцінками та доступними експериментальними даними дають підстави вважати основні наукові положення та висновки дисертації обґрунтованими, а отримані результати — достовірними.

Зауваження та рекомендації до дисертаційної роботи

Поряд із позитивною оцінкою дисертаційної роботи та отриманих у ній результатів, доцільно висловити декілька зауважень і рекомендацій.

1. У дисертації широко використовується поняття «структурний перехід». Водночас у частині розглянутих моделей досліджуються зміни рівноважних міжмолекулярних відстаней, орієнтації молекул та положення домішкових частинок під час зміни параметрів системи. Доцільно було б чіткіше розмежувати власне структурні (фазові) переходи та безперервні

структурні перебудови або деформації рівноважної конфігурації. Таке уточнення сприяло б більш однозначній фізичній інтерпретації отриманих результатів.

2. Значна частина результатів отримана в межах спрощених модельних потенціалів, зокрема потенціалів типу Леннард–Джонса та їх модифікацій. Такий підхід є доцільним для встановлення загальних закономірностей, однак його можливості щодо кількісного опису реальних кристалів BEDT-TTF та адсорбційних систем бензол–графен є обмеженими. У подальших дослідженнях було б корисно перевірити встановлені закономірності за допомогою більш детальних атомістичних методів.

3. Окремі положення дисертації пов'язують встановлені структурні зміни з електричними, тепловими та іншими фізичними властивостями досліджуваних систем. Однак безпосередні розрахунки, наведені в роботі, переважно стосуються потенціальної енергії, рівноважних конфігурацій та структурних характеристик. Тому було б доцільно чіткіше розмежувати безпосередньо отримані результати та фізичні наслідки, які впливають із них як можливі перспективи подальших досліджень.

4. Практичне значення результатів у дисертації у деяких випадках сформульовано дещо ширше, ніж безпосередньо впливає з проведених теоретичних розрахунків. Зокрема, твердження про можливість цілеспрямованої модифікації електричних, теплових і механічних властивостей досліджуваних систем доцільно розглядати як перспективний напрям подальших досліджень, а не як безпосередньо продемонстрований практичний результат роботи.

Проте зроблені зауваження жодним чином не знижують високу наукову якість, достовірність та практичну цінність основних результатів роботи.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Дисертаційна робота Троцького Є.М. «Особливості структурних переходів у низьковимірних органічних речовинах» присвячена актуальній науковій проблемі дослідження закономірностей структурної перебудови та зміни характеру міжмолекулярної взаємодії в модельних низьковимірних органічних системах.

У роботі послідовно розглянуто два класи систем — молекулярні структури на основі BEDT-TTF та адсорбційні структури молекул бензолу на графені. Автором використано модельні підходи для встановлення впливу домішкових молекул, електростатичної та ван-дер-Ваальсової взаємодії на рівноважні структурні характеристики, енергетичну стабільність та формування доменних структур. Отримані результати дозволяють виділити низку закономірностей, важливих для розуміння структурної організації низьковимірних молекулярних систем.

До позитивних сторін роботи слід віднести послідовне поєднання аналітичних та чисельних методів, фізичну інтерпретацію отриманих

результатів, а також аналіз граничних випадків і зіставлення окремих результатів з наявними експериментальними даними. Важливим є також те, що запропоновані модельні підходи дають можливість простежити вплив окремих компонентів міжмолекулярної взаємодії на структурну перебудову досліджуваних систем.

Висловлені у рецензії зауваження та рекомендації мають переважно дискусійний і рекомендаційний характер та не ставлять під сумнів основні результати дисертаційної роботи. Вони можуть бути враховані при подальшому розвитку запропонованих моделей, їхньому кількісному уточненні та розширенні кола досліджуваних систем.

У цілому дисертаційна робота є завершеним теоретичним дослідженням, у якому отримано результати, що мають наукову цінність для фізики низьковимірних молекулярних систем. За актуальністю теми, обґрунтованістю основних наукових положень, достовірністю отриманих результатів, науковою новизною та практичним значенням дисертаційна робота Троцького Є.М. «Особливості структурних переходів у низьковимірних органічних речовинах» подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії, **відповідає вимогам** наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» та постанові КМ України № 44 від 12.01.2022 р. «Про затвердження порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціальної вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», з останніми змінами, внесеними постановою КМ № 341 від 21.03.2022 р., а її автор Троцький Євген Миколайович **заслуговує** на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія.

Рецензент:

Завідувач відділу молекулярної біофізики
Фізико-технічного інституту низьких
температур ім. Б.І. Веркіна НАН України,
доктор фіз.-мат. наук, с.н.с.



Степан СТЕПАНЬЯН

Підпис Степаньяна С.Г. засвідчую:

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




Любов БУРАВЦЕВА