

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

доцента кафедри теоретичної фізики Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, кандидата фізико-математичних наук, доцента Єзерської **Олени Володимирівни** дисертаційну роботу **Троцького Євгенія Миколайовича** «Особливості структурних переходів у низькорозмірних органічних речовинах», яка подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» (галузь знань 10 «Природничі науки»)

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Представлена дисертаційна робота присвячена вивченню дослідженню кристалографічних та динамічних характеристик низькорозмірних речовин під впливом електростатичної взаємодії з боку окремих атомів чи молекул, які введені у структуру речовини. Було використано так званий феноменологічний підхід до опису кристалічних структур.

По-перше, розглянуті структурні переходи в органічних кристалах (біс)етилєн-дітіо-тетратіафульвалєна (BEDT-TTF) при допуванні меншими за розміром молекулами. По-друге, досліджені структурні переходи, які виникають при адсорбції молекул бензолу на моношарі графєну.

Зауважимо, що ці дві різні речовини мають π -електронну систему, яка відповідає за міжмолекулярну взаємодію всередині стопки BEDT-TTF, взаємодію цих молекул з контр-аніонами/допантами та за адсорбцію органічних молекул на графєні.

Вступ складається з обґрунтування актуальності теми дисертації, мети і завдання досліджень. Відображена новизна результатів та їх практичне значення. Також наведені потрібні відомості про творчий внесок дисертанта та апробацію праці.

Актуальність досліджень дисертаційної роботи Троцького Є. М. також підтверджується тим, що три статті, на яких ґрунтується дисертація, були опубліковані в міжнародному журналі Low Temperature Physics із квантилем Q3.

Таким чином, можна зробити висновок, що дисертаційна робота є актуальною одночасно як з теоретичної, так і практичної точок зору.

Повнота викладу основних результатів дисертаційної роботи в опублікованих наукових працях.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у **трьох наукових журналах** (індексованих SCOPUS та Web of Science) квантиля Q3 та представлені на **десяти міжнародних конференціях**. Кількість опублікованих статей є достатньою для присудження ступеня доктора філософії.

Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів.

Необхідно зазначити, що ті теоретичні результати, які було порівняно з експериментальними, мають добре узгодження з ними, що свідчить про

адекватність і доцільність обраних підходів. Результати роботи можна легко відтворити, базуючись на формулах, що наведені у роботі. У процесі дослідження автор використовує методи та підходи теоретичної фізики, які пройшли перевірку багатьма науковцями. Результати дисертаційної роботи опубліковано у рецензованих фахових виданнях і апробовано на низці міжнародних наукових конференцій.

Структура дисертаційної роботи.

Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох оригінальних розділів з рисунками, висновків і списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 126 сторінки. Робота містить 25 рисунків та список використаних джерел зі 131 найменувань на 14 сторінках, є перелік умовних позначень та два доданки.

Кожен розділ є структурованим і завершується висновками.

Анотація дисертації наведена українською та англійською мовами. У ній відображено зміст та основні наукові результати.

У **вступі** автор визначає основні завдання дослідження, мету та стисло описує актуальність вибору теми дослідження, зазначає об'єкт, предмет та методи дослідження.

Перший розділ – традиційно оглядовий. В ньому наведений детальний **огляд** літератури за темою дисертаційної роботи, описано теоретичні та експериментальні основи дослідження. Огляд літератури структуровано за двома основними напрямками: молекулярними кристалами, сформованими на основі BEDT-TTF, та органічними молекулами, розміщеними на поверхні графену.

Спочатку увагу зосереджено на органічних провідниках і надпровідниках, синтезованих із донорних молекул тетратіафульваленового ряду BEDT-TTF. Значний масив досліджень цих сполук свідчить про те, що їхні електричні, магнітні та структурні характеристики визначаються сукупною дією кількох чинників. Серед них особливе значення мають геометрія молекулярного пакування, ступінь утворення молекулярних димерів, будова аніонної підгратки, а також кореляції між електронами.

Матеріали на основі BEDT-TTF розглядаються як зручні об'єкти для дослідження явищ у корельованих електронних системах із низькою розмірністю.

Описаний широкий комплекс експериментальних методик: рентгенівська дифракція монокристалів, визначення електропровідності, спектроскопічні дослідження в раманівському та інфрачервоному діапазонах, ядерний магнітний резонанс, калориметричні вимірювання та експерименти за умов високого тиску. Сукупність отриманих результатів свідчить про тісний взаємозв'язок між перебудовами кристалічної структури, зарядовим упорядкуванням, деформаціями гратки та переходами між різними електронними фазами в органічних молекулярних провідниках.

Окремо розглянуто теоретичні методи та комп'ютерне моделювання, які застосовують для аналізу міжмолекулярних взаємодій і прогнозування фазових перетворень. Застосування таких підходів дає змогу досліджувати енергетичну стабільність структур, термодинамічні характеристики систем і механізми переходів між різними структурними станами. Це особливо важливо для органічних кристалів, оскільки навіть слабкі міжмолекулярні взаємодії можуть суттєво впливати на їхню структуру та поведінку.

Друга частина літературного огляду присвячена системам, у яких органічні молекули адсорбуються на поверхні графену.

У літературі значна увага приділяється взаємодії графену з молекулами, здатними приймати електрони. Як приклади таких акцепторів розглядаються тетраціаноетилен (TCNE) та 2,3,5,6-тетрафторо-7,7,8,8-тетраціаноквінодиметан (F4-TCNQ). Адсорбція подібних сполук може бути використана для контрольованого р-типу легування графену без істотного порушення його структури, а також для зміни його електронних властивостей.

У другому розділі проведено дослідження квазіодновимірного ланцюжка з молекул BEDT-TTF. Запропоновано квазіодновимірну модель, в якій молекули BEDT-TTF утворюють молекулярні стеки та взаємодіють переважно через сили Ван-дер-Ваальса. Взаємодія малих молекул легуючої домішки з сусідніми молекулами BEDT-TTF представлена потенціалом подвійної ями, що дозволяє аналізувати поведінку порядку-безладу, зникнення бар'єру та молекулярне зміщення в кристалічній ґратці.

Окремо проаналізовано вплив нейтральних і заряджених домішок. У випадку нейтральних молекул домішка здатна викликати локальні структурні перебудови, зумовлювати подвоєння трансляційного періоду та сприяти появі флуктуаційних доменів. Враховуються перерозподіл заряду, формування молекулярних диполів та поява далекого зарядового упорядкування. Внаслідок цього система може переходити до більш стабільних об'ємно впорядкованих конфігурацій, а також набувати спонтанної електричної поляризації навіть за відсутності зовнішнього електричного поля.

Подальше дослідження розширює модель до двовимірного випадку, що дає змогу розглянути характерні варіанти пакування молекул BEDT-TTF. Показано, що введення легуючих компонентів істотно впливає на геометричні параметри молекулярного ансамблю. Залежно від типу домішки можуть змінюватися міжмолекулярна відстань, просторове положення та взаємна орієнтація молекул, а також площа їхнього безпосереднього контакту.

Для теоретичного пояснення перебудови структури використовується модифікована потенціальна модель, до якої включено не лише сили Ван-дер-Ваальса, а й внески, пов'язані з квадрупольними та електростатичними взаємодіями. Такий підхід дозволяє комплексно врахувати основні чинники, які визначають геометрію молекулярного пакування та структурні переходи в досліджуваних органічних кристалах.

У **третьому розділі** розглянуто формування та властивості доменної структури бензольних молекул, що адсорбованні на поверхні одношарового графену. Досліджувана система являє собою квазідвовимірний ансамбль Ван-дер-Ваальса, у якому молекули бензолу взаємодіють між собою та з підкладкою. Показано, що бензольні молекули можуть залишати високосиметричне, але нестійке положення та переміщуватися до енергетично вигідніших позицій на поверхні графену. У результаті такого зміщення формується дві взаємопов'язані конфігурації ліво- та правосторонні домени. Для кількісного опису напрямку та величини зміщення молекул використано векторний параметр порядку, що дозволяє однозначно характеризувати різні доменні стани.

У роботі запропоновано підхід до систематизації можливих доменів і доменних меж.

Отримані результати мають значення для розуміння властивостей гібридних органічно-графенових матеріалів. Сформовані домени та їхні межі можуть істотно змінювати умови перенесення заряду, впливати на механічну поведінку системи та визначати особливості її динамічних характеристик.

Основні положення дисертаційного дослідження показують, що введення малих молекул у стек BEDT-TTF є ефективним способом керування міжмолекулярною взаємодією. Зі збільшенням розміру домішкової молекули форма потенціалу Леннард-Джонса змінюється таким чином, що висота потенціального бар'єру зменшується.

За наявності малої молекули між сусідніми молекулами BEDT-TTF формується двоямний потенціал. Така конфігурація створює можливість для просторового впорядкування домішок за зарядовою ознакою. Встановлено, що існує певне граничне співвідношення між розміром допанта та рівноважною відстанню до молекул BEDT-TTF. Після перевищення цього порога система переходить до стану зі збільшеною міжмолекулярною відстанню, що супроводжується посиленням димеризації.

Для системи бензолу, адсорбованого на графені, встановлено, що взаємодія між компонентами приводить до зменшення електропровідності графенового шару, зокрема внаслідок перенесення заряду.

Досліджувані молекулярні та графенові системи становлять значний інтерес для прикладних напрямів сучасного матеріалознавства, зокрема розроблення компонентів наноелектроніки, органічної електроніки та біоелектронних пристроїв.

У **четвертому розділі** була розглянуто закономірності формування доменної організації бензольних молекул, адсорбованих на поверхні графенового моношару. Основну увагу приділено механізмам появи доменів і міждомених меж, а також визначенню умов їх стабільного існування.

Встановлено, що після адсорбції молекули бензолу можуть залишати симетричну, енергетично нестійку позицію та переходити до одного з енергетично

вигідних положень. Унаслідок цього виникають два альтернативні типи локального впорядкування, які відповідають ліво- та правосторонній орієнтації молекул.

Для різних конфігурацій доменних меж досліджено геометричні параметри та енергетичні характеристики. Зокрема, проаналізовано ступінь заповнення межі молекулами та відповідну енергію її утворення.

Одним з важливих результатів дисертаційної роботи є висновок про те, що домішки меншого розміру ніж молекули TTF дозволяють цілеспрямовано змінювати профіль потенціалу Леннард-Джонса. Із підвищенням відношення змінної відстані між домішкою та великою молекулою до відповідної рівноважної відстані висота потенціального бар'єру зменшується.

Дослідження за допомогою квазіодновимірної моделі молекулярного ланцюжка продемонструвало, що стабільне розміщення домішкових молекул усередині стосу можливе лише за певних геометричних умов. Коли мала молекула знаходиться між двома сусідніми молекулами TTF, енергетичний профіль набуває форми двох потенціальних мінімумів. Така структура створює передумови для впорядкованого розташування домішок за низьких температур та зумовлює структурний перехід між впорядкованим і неупорядкованим станами.

Інший напрям досліджень стосувався адсорбції бензольних молекул на графеновій поверхні. Встановлено, що їхнє впорядкування може супроводжуватися формуванням характерних топологічних неоднорідностей типу доменів та меж між ними. За відповідного просторового розташування адсорбатів можуть утворюватися смугові структури, у яких молекулярні області чергуються з доменними стінками.

Порушення локальної симетрії в області доменних меж впливає не лише на електронні, а й на коливальні властивості системи. Фононні моди, які в регулярній графеновій структурі поширюються уздовж певних симетричних напрямків, поблизу доменних стінок можуть переходити в інші типи коливань, зокрема в обертальні молекулярні моди.

Отримані результати мають як фундаментальну, так і прикладну цінність. Вони демонструють, що введення молекул, істотно менших за основні компоненти молекулярної структури, може бути ефективним способом зміни її фізичних характеристик. У стеках BEDT-TTF присутність малих домішок впливає на структурне та зарядове впорядкування, тоді як для системи бензолу на графені адсорбція визначає доменну організацію поверхні та змінює умови перенесення заряду й теплової енергії.

Результати теоретичного моделювання, отримані в роботі, створюють основу для подальшого практичного використання досліджених структур. Їхня актуальність визначається широкими перспективами застосування органічних молекулярних матеріалів і графенових систем у сучасній наноелектроніці, біоелектроніці, а також у пристроях, призначених для накопичення та керування електричним зарядом.

Основні результати роботи висвітлено у розділі **висновки**.

Зауваження до дисертаційної роботи

1). Є зауваження до рис. 2.2.

Не зовсім зрозумілий підпис до цього рисунку. Мабуть було б доцільним навести формулу (2.5) відразу після (2.3) и (2.4).

2). Для рис. (2.6) немає позначень на осях.

3). Викладки у формулах: деталі краще винести в доповнення а у основному тексті наводити тільки результати. Наприклад, див. (2.12).

Зауважень щодо повноти та достовірності викладення результатів, що суттєво вплинули б на оцінку дисертаційної роботи немає.

Загальні висновки

Дисертаційна робота є цілісною завершеною науковою працею, що повністю відповідає заявленій спеціальності 104 «Фізика та астрономія». Отримані результати повністю відповідають заявленій меті дослідження.

Таким чином, оцінивши актуальність, зміст, наукову новизну, обґрунтованість і достовірність результатів, відповідність вимогам МОН України до робіт на здобуття ступеня доктора філософії вважаю, що дисертаційна «Особливості структурних переходів у низькорозмірних органічних речовинах» відповідає всім вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разово, спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженому постановою Кабнету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 зі змінами від 21.03.2022 р. №341, від 19 05 2023 р. № 502, від 03.05.2024 р № 507. На мій погляд, Троцький Євгеній Миколайович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

кандидат фізико-математичних наук,
доцент кафедри теоретичної фізики
імені академіка І. М. Ліфшиця
фізичного факультету
Харківського національного університету
імені В. Н. Каразіна

Олена ЄЗЕРСЬКА

Підпис Олени Єзерської засвідчую
Начальник відділу кадрів
Харківського національного
університету імені В. Н. Каразіна



Олена ГРОМИКО