

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

старшого наукового співробітника відділу теорії конденсованого стану речовин Інституту монокристалів Національної академії наук України, кандидата фізико-математичних наук, стар-

шого дослідника **Бродського Романа Євгенійовича**

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 теми дисертаційної роботи.

Робота присвячена дослідженню низьковимірних молекулярних структур, тобто одно- та двовимірних, розглядаються матеріали двох типів – кристали на основі ТТФ та структури з органічних молекул на підкладці графену. Такі матеріали зараз викликають зацікавленість у зв'язку з їх електронною структурою та термодинамічними властивостями, які роблять їх перспективними для застосування в електроніці, медицині та ін. Причому властивості кристалів на основі ТТФ регулюються у широкому діапазоні додаванням тих чи інших допантів, вплив таких домішок є однією з тем, яким присвячена дисертаційна робота.

Системи, про які йде мова, викликають інтерес з практичної точки зору, тому їх експериментальному дослідженню присвячена помітна кількість робіт, також подібні системи активно вивчаються за допомогою чисельного моделювання, але кількість теоретичних досліджень невелика, що робить їх затребуваними та актуальними. Саме такому теоретичному аналізу присвячена дана робота.

Таким чином, робота є актуальною як з наукової, так і з прикладної точки зору.

Повнота викладу основних результатів дисертаційної роботи в опублікованих наукових працях.

Результати дисертаційної роботи опубліковані у **трьох наукових статтях** у журналі, що індексується SCOPUS та Web of Science та представлені на **семи, у тому числі, міжнародних конференціях**. Кількість опублікованих статей є достатньою для присудження ступеня доктора філософії.

Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів.

Результати отримані автором шляхом послідовних аналітичних розрахунків, починаючи з ясно сформульованих вихідних принципів, та аналізу чисельно отриманих даних, а також

шляхом геометричних побудов досліджуваних структур. Усі результати можуть бути прослідковані від закладених принципів до фінальних висновків та узгоджуються з експериментально знайденими явищами у літературних джерелах. Результати дисертаційної роботи опубліковано у рецензованих фахових виданнях і апробовано на декількох міжнародних наукових конференціях.

Структура дисертаційної роботи.

Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів з підрозділами, висновків та бібліографії. Кожен розділ завершується висновками. Також наявні два додатки – "Список публікацій здобувача за темою дисертації" та "Відомості про апробацію результатів дисертації" та Перелік умовних позначень. Загальний обсяг дисертації - 126 сторінок. Дисертація містить 25 рисунків, список використаних джерел включає 131 роботу на 14 сторінках.

Анотація подана українською та англійською мовами, у анотації коротко сформульований зміст роботи та описана структура роботи по розділах. Наведений список ключових слів.

У **Вступі** обґрунтовується актуальність теми дослідження, формулюються мета та задачі дослідження, об'єкт, предмет та методи дослідження. Сформульовано наукову новизну результатів з сьомя пунктів, описане практичне значення отриманих результатів. Наведені відомості про публікації здобувача за темою дисертаційної роботи та апробацію результатів роботи на конференціях. Чітко указаний особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** надається огляд робіт, присвячених системам, що досліджуються у дисертації. А саме, низьковимірних кристалів на основі TTF (tetrathiafulvalene) та органічних молекул на поверхні графену. У частині, присвяченій системам на основі TTF описана структура таких кристалів й їх солей. Вказані роботи, присвячені синтезу таких речовин та дослідженню їх властивостей, таких як: наявність металевого стану, зарядово-впорядкованого діелектричного стану, можливість отримати надпровідний стан, термодинамічних властивостей, фазових переходів, теплоємності і т.д. Вказані й роботи обчислювального характеру. Показано, що подібні системи є зручними моделями для вивчення одно- та двовимірних систем у тому числі з точки зору електронної структури.

У частині, присвяченій органічним молекулам, адсорбованим на графені, обговорюються роботи, що описують зміну електронних властивостей графену при адсорбції таких молекул, у тому числі – бажаних модифікацій його електронної структури з точки зору практичних задач. Згадані роботи, що досліджують вказану систему чисельно за допомогою методів теорії функціоналу густини DFT, ван-дер-ваальсовій функції густини vdW-DF та інших, а також ек-

спериментальні роботи. Також згадані роботи, присвячені адсорбції на фторграфен. Вказана користь виготовлення сенсорів з таких сполук.

Для обох типів структур огляд літератури показує, що наявна значна кількість експериментальних та розрахункових робіт, але кількість аналітичних досліджень обмежена, що визначає актуальність даної дисертації.

У **другому розділі** досліджується виникнення структур у квазіодновимірному кристалі типу TTF з частинками допantu. Кристал розглядається як стос великих плоских молекул, між якими розміщується допant. Знайдений вид залежності потенціальної енергії (потенціалу) допantu від положення між молекулами кристалу. Показано, що при різних значеннях параметру рівноважної відстані, вид потенціалу може бути двоямним або одноямним, тобто має місце біфуркація при зміні параметру. Дана оцінка значення параметру для точки біфуркації. Досліджений перехід порядок-безлад при зміні температури при наявності двоямного потенціалу. Досліджена зміна рівноважної відстані між молекулами кристалу при наявності допantu. Показана наявність подвоєння періоду. Проаналізоване формування доменів з різним розташуванням частинок допantu та формування міждоменних меж. Досліджений випадок обміну заряду між допantom і молекулами кристалу, тобто формування диполів. Встановлений зсув потенціальної енергії при різному рівноважному розташуванні заряджених молекул допantu, показано формування доменів, знайдені енергії доменних меж. Проаналізоване розташування диполів у сусідніх стосах при їх упаковці у кристал.

У **третьому розділі** робиться подальший крок у моделі кристалу плоских молекул й розглядається формування сталих структур з молекулами, вісі яких відхиляються від вісі стосу. У залежності від взаємного розташування молекул у сусідніх стосах визначаються різні фази кристалу. Показано, що такі фази формуються при допуванні кристалу такими молекулами, що між ними та молекулами кристалу відбувається перенос заряду. Поява нового сталого положення молекул з відхилом від осі стосу є проявом квадрупольної та кулонівської взаємодії на додаток до сил ван дер Ваальса. Записаний вираз потенціальної енергії, що включає перераховані взаємодії. Молекули розглядаються у наближенні паралелепіпедів із закругленими, з радіусом атома, краями. Побудовані графіки потенціальної енергії від двох змінних (ρ , θ) – відстані між центрами молекул та куту нахилу. Показана наявність кількох локальних мінімумів таких залежностей, тобто кількох сталих або метастабільних станів – нових фаз. Те, яка фаза реалізується, залежить від температури та перенесеного заряду.

Четвертий розділ присвячений виникненню доменних структур у квазідвовимірній системі молекул бензолу, адсорбованих на поверхні графену. На початку розділу детально перераховуються можливі типи доменів, вказані відповідні трансляційні вектори від позиції "кіль-

це над цільцем" у позиції, що відповідають кожному типу. Вказано, що існують два класи доменів – "ліві" та "праві", згідно з розташуванням центру молекул над "лівим" або "правим" атомом комірки графену. Перераховані можливі типи доменних меж, 66 штук, з них відібрані принципово різні 8 типів. Дані правила відбору можливих меж для різних типів доменів. Детально описуються 180-градусні межі, "горизонтальні" й "вертикальні". Описана структура кожної межі, обчислений ступінь заповнення. Прокоментований зв'язок структури межі з фізичними властивостями матеріалу. Згідно описаним структурам межі, обчислена лінійна густина енергії для кожного типу межі, показано, що "горизонтальна" межа має найменшу густину енергії.

Результати дисертаційної роботи викладені у **Висновках**.

Зауваження до дисертаційної роботи.

1. Робота містить одруки та граматично неузгоджені обороти, наприклад:

- Анотація: "що дозволяє описати (...) типів доменів" - замість "типи доменів"
- Прізвище Girifalco перекладається і як Джіріфалко, і як Жіріфалько
- Стор. 81: "квадратна частина (3.5) зменшується..." – замість "квадрупольна"
- Стор. 86: "Дія сингулярності $1/r$ проявляється на значно більших відстанях, ніж $1/r$ для квадрупольної взаємодії." – для квадрупольної $1/r^5$
- Стор. 90: "Червоні стрілки (s_1, s_3, s_5) вказують на зміщення бензолу" – на рис. присутні помітки s_1, s_4, s_6
- Стор. 102: "Розподіл порожніх просторів на межах, показаний на рис. 25 та 26" – таких рис. у дисертаційній роботі немає, очевидно, номери залишилися з публікації
- У формулі (4.3) другий знак "=" правильніше було б замінити на " $\approx$ ".

2. При переході від (2.7) до (2.8) відбувається перевизначення змінної ρ , воно більше не відповідає (2.5), що явно не вказується.

3. Величина $w'(\rho)$, для якої побудовані графіки нижнього ряду рис. 2.3, називається у тексті "силою", але це протилежна за знаком, тобто фізично – напрямком, величина, що заплутає при фізичному аналізі графіку.

4. Величини $U_{\max}, U_{\min}$ у (2.10) вказані з аргументом r , хоча від r не мають залежити

5. У тексті сказано: "У діапазоні параметра s від значень, близьких до нуля до $s \approx 0,2$ висота потенціального бар'єра h є незмінною", це формулювання не точне, насправді h не константа, просто зміна є повільною.

6. При розгляді системи з допантом майже завжди розглядається випадок рівно однієї молекули допанту на одну молекулу стосу, тобто молярна концентрація 1:1, що у тексті явно не проголошується.

7. Також явно не проголошується, хоча й зрозуміло з контексту, що для молекул стосу розглядається тільки взаємодія найближчих.

8. У розділі 4, присвяченому доменам бензолу на графені, зображення власне домену з'являється лише на рис. 4.5, до того показане тільки положення окремої молекули домену. Більш рання поява ілюстрації домену покращила б сприйняття тексту.

Усі зауваження стосуються викладення або оформлення, зауважень щодо наукового змісту – достовірності чи повноти – що вплинули би на оцінку дисертаційної роботи, немає.

Загальні висновки.

Представлена дисертаційна робота є завершеною науковою працею, що відповідає спеціальності 104 «Фізика та астрономія». Отримані у роботі результати стосуються фундаментальних властивостей низьковимірних молекулярних структур. Результати викладені у роботі послідовно та зрозуміло. Подані усі необхідні аналітичні викладки, чисельно отримані дані проілюстровані графіками та прокоментовані, досліджувані геометричні структури показані послідовно, від правил побудови до фінального вигляду. Робота коректно структурована та містить усі необхідні для дисертаційної роботи відомості, у тому числі про мету й задачі дослідження, об'єкт дослідження, предмет дослідження, наукову новизну. Результати опубліковані у рецензованих наукових виданнях відповідної предметної області, що індексуються у наукових базах даних.

Таким чином, робота "Особливості структурних переходів у низьковимірних органічних речовинах" задовольняє вимогам Порядку присудження ступеня доктора філософії. Автор роботи Троцький Євгеній Миколайович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія», галузь знань 10 «Природничі науки».

Офіційний опонент:
старший науковий співробітник
відділу теорії конденсованого стану речовин
Інституту монокристалів НАН України,
кандидат фізико-математичних наук,
старший дослідник

Підпис Бродського Р. Є. засвідчую:
вчений секретар Інституту монокристалів НАН України,
кандидат фізико-математичних наук



Бродський Р. Є.

Кулик К. М.