

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Коваленко Ольги Андріївни**

«Фізичні процеси в спіропіранах як елементах молетроніки»  
на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

### **Актуальність теми дисертації та її зв'язок із науковими програмами**

Одним із основних напрямків сучасної електроніки є мініатюризація електронних компонентів з метою збільшення їх швидкодії і зменшення енергоспоживання. Серед широкої номенклатури електронних компонентів особлива увага приділяється перемикачам, які є основними функціональними блоками комп'ютерних процесорів. Розрахункові дослідження з елементами комп'ютерного моделювання як сучасна альтернатива високозатратних експериментальних досліджень дозволяють якісно описати фізичні процеси, які відбуваються при функціонуванні молекулярного перемикача.

На сучасному етапі розвитку наноелектроніки і спінтроніки одномолекулярні електронні пристрої на основі фотохромних молекул мають широкі перспективи їх використання. Значний інтерес представляє один із представників фотохромних молекул – спіропіран, який має дві форми, здатні до зворотної трансформації і, відповідно, два стабільні енергетичні стани.

Таким чином, встановлення закономірностей, які обумовлюють зв'язок між молекулярною енергетичною структурою та механізмами перетворень молекули спіропірана, вивчення можливостей і умов формування молекулярних пристроїв на їх основі є важливою та актуальною задачею наноелектроніки.

Дисертаційна робота Коваленко О.А. виконана за держбюджетними тематиками Міністерства освіти і науки України (2013 – 2021 рр.) та у рамках проекту Eminence II програми Erasmus Mundus Європейської комісії (2016-2017 рр.), де дисертантка брала участь як виконавець наукових досліджень.

### **Загальна характеристика і структура роботи**

У дисертаційній роботі розв'язана актуальна задача фізики приладів, пов'язана із вивченням взаємозв'язку молекулярної структури і фізичних властивостей молекули спіропірану з урахуванням впливу зовнішніх факторів у контексті функціонування молекулярного перемикача.

Мета дисертаційної роботи полягла у встановленні закономірностей, які обумовлюють зв'язок між молекулярною енергетичною структурою та формуванням механізмів перетворень у системі Сп-Мц, вивченні можливостей та умов формування електронних молекулярних пристроїв на їх основі.



Відповідно до поставленої мети автором були вирішені ряд важливих дослідницьких задач: проведені дослідження енергетичної структури молекули спіропірану; визначені конформаційні перетворення «відкритої» форми молекули спіропірану – мероціаніну; досліджено процеси перегібридизації молекули спіропірану при трансформації молекули та протонування молекули спіропірану; розраховано енергії електронної системи спіропірану в електронейтральній, катіонній та аніонній формах та досліджено вплив зовнішнього електричного поля на фотофізичні процеси; вивчено властивості системи спіропіран-мероціанін при контакті з різними матеріалами електродів.

До найбільш вагомих результатів, які визначають **наукову новизну** роботи можна віднести:

- показано, що використання С1 як замісника в індоліновому фрагменті призводить до зменшення енергетичного бар'єру при прямому перетворенні на 36%, а при зворотньому – на 42%, що дозволяє зробити молекулярний перемикач більш енергоефективним;

- уперше показано, що імпульсом у 15 В можна ініціювати перемикання  $\text{NH}_2$ -спіропірану в  $\text{NH}_2$ -мероціанін, а імпульсом 7,5 В – зворотнє перемикання;

- вивчено взаємодію системи Спіропіран-Мероціанін із різними матеріалами електродів (благородні та лужні метали). Показано, що електроди з Ag, Au, Pt, Pd зберігають електронейтральність та утворюють стабільні хімічні зв'язки з системою; при використанні лужних металів (Li, Na, K) як електродів система має постійний відємний заряд;

- уперше обгрунтовано N(11) та O(30) як найбільш вірогідні центри протонування Спіропірана та Мероціаніна відповідно. Показано, що енергетичний бар'єр при опосередкованому перенесенні протона на 13,4% нижче, ніж при прямому.

Результати роботи значно розширюють уявлення про можливості та умови функціонування одномолекулярних перемикачів.

Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел.

Одержані в роботі результати досліджень властивостей системи Спіропіран-Мероціанін представляють **практичний науковий інтерес**, що пов'язано із можливістю використання даних матеріалів як базових для розроблення одномолекулярних перемикачів для функціональних наноелектронних систем. Зокрема, результати дослідження взаємодії різних замісників молекули та різних матеріалів електродів вказують на найбільш ефективні комбінації електрод-молекула-електрод для формування молекулярних перемикачів, а отримані значення імпульсної напруги та орієнтація зовнішнього електричного поля – як стимул для ініціювання перемикання електронних приладів.

**Достовірність отриманих у дисертаційній роботі результатів та ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків** забезпечується, в першу чергу, комплексним використанням сучасних обчислювальних методів з елементами комп'ютерного моделювання та напівемпіричних методів досліджень. Крім того, достовірність і обґрунтованість наукових результатів та висновків дисертаційної роботи забезпечується систематичністю і повторюваністю даних та узгодженням з результатами інших авторів.

### **Зауваження щодо змісту і оформлення роботи**

1. У меті та завданні дисертаційної роботи недостатньо чітко вказано, яка важлива задача фізики приладів була вирішена в даній роботі.

2. У дисертаційній роботі детально описані обчислювальні методи з використанням програмних продуктів, але не чітко виділені теоретичні методи досліджень, які використовувались для опису фізичних процесів в молекулярних перемикачах. Вважаю необґрунтованою класифікацію методів дослідження на теоретичні та напівемпіричні (стор. 23), оскільки напівемпіричні методи слід трактувати як теоретичні і не виділяти в окрему групу.

3. Оскільки практична цінність дисертаційної роботи сформульована як розробка моделі молекулярного перемикача на основі системи спіропіран-мероціанін як функціонального елемента комірки пам'яті, в якому при зміні електронної конфігурації геометрія системи залишається незмінною, то вважаю доцільним було б визначення робочих параметрів і характеристик перемикача таких як, наприклад, молекулярна електрична провідність, вольт-амперна характеристика, напруга перемикання, швидкодія, ресурс роботи і т.д. У роботі ж наведені тільки величина імпульсної напруги ввімкнення та орієнтація зовнішнього електричного поля, при яких функціонує система спіропіран-мероціанін.

4. У тексті дисертаційної роботи (стор.5, 23, 104, 126, 128) та підписах до рисунків, на яких наведені потенціальні енергетичні поверхні (рис.2.2, 2.6, 3.4, 3.6, 3.9, 4.2, 4.4) автором використовується термін «координати реакції», але більш точнішим по суті був би термін «шлях реакції», який також зустрічається в тексті роботи (стор. 65, 66, 104, 106). Бажано було дотримуватись єдиної термінології.

### **Загальний висновок**

Указані зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Коваленко О.А. Результати роботи відображені у 19 працях, у т.ч. 6 статтях у виданнях, що обліковуються наукометричною базою Scopus, 2 з яких опубліковані у провідних фахових журналах, 4 – у зарубіжних спеціалізованих рейтингових періодичних виданнях, 3 з яких входять у квартиль Q2 та 1 – у Q3, та 13 тез доповідей на наукових конференціях. Результати наукових досліджень автора повністю освітлені у наукових роботах, автореферат відображає зміст дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Коваленко О.А. є завершеною науково-дослідною працею, в якій отримані нові науково обґрунтовані результати для вирішення



питань, пов'язаних із структурними та електронними перетвореннями в молекулярній системі Сп-Мц з точки зору можливості її застосування як елемента наноперемикача.

Автореферат відповідає змісту дисертаційної роботи, результати досліджень повністю відображені в публікаціях. Враховуючи актуальність тематики, обґрунтованість і новизну результатів та практичну цінність, вважаю, що дисертаційна робота «Фізичні процеси в спіропіранах як елементах молетроніки» задовольняє встановленим вимогам ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук, а саме, пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», а її автор, Коваленко Ольга Андріївна, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем.

Офіційний опонент:

завідувач відділом фізичної електроніки  
Інституту фізики НАН України,  
доктор фізико-математичних наук  
професор,  
член-кореспондент НАН України

Марченко О.А.

Підпис Марченка О.А. засвідчую

Вчений секретар Інституту фізики НАНУ к.ф.-м.н.



Манжара В.С.