

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
Коваленко Ольги Андріївни

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

### Актуальність теми дисертації

Пошук альтернативи класичним кремнієвим елементам наноелектроніки постійно знаходяться в полі зору дослідників. При цьому особлива увага приділяється розмірам, стабільності, енергоефективності та чутливості альтернативних наноструктур до впливу зовнішніх факторів. З огляду на це великий інтерес викликають розробка і синтез одномолекулярних електронних пристроїв, дослідження механізмів перетворень в них, взаємодія з потенційними матеріалами електродів, встановлення факторів, які здатні впливати на їх фізичні властивості. Значний інтерес в цьому плані представляє молекула спіропірану завдяки здатності її трансформації між двома станами з різною електропровідністю, тобто здатності замикання і розмикання електричних ланцюгів. Поряд з цим слід відзначити, що ряд проблем молекулярної електроніки залишаються не вирішеними, зокрема, механізм трансформації спіропірану з однієї форми в іншу, вплив замісників на фізичні властивості спіропірану, здатність зовнішнього електричного поля ініціювати трансформацію спіропірану, питання стабільності молекули спіропірану у різних зарядових станах.

Узагальнюючи вище сказане, можна зазначити, що тема дисертаційної роботи О. А. Коваленко є актуальною, оскільки в ній проведене комплексне дослідження взаємозв'язку між молекулярною енергетичною структурою та фізичними властивостями спіропірану у контексті побудови молекулярних електронних пристроїв на його основі.

### Загальна характеристика дисертаційної роботи

Мета дисертаційної роботи полягала у вивченні можливості побудови та пошуку оптимальних умов функціонування одномолекулярного електронного перемикача на основі спіропірану.

Відповідно до поставленої мети Коваленко О. А. вирішила такі завдання:

- дослідила енергетичну структуру, у тому числі у високоезбуджених станах, молекули спіропірану та її спектральні характеристики;
- вивчила процес переібридизації молекули спіропірану, який відбувається при трансформації молекули спіропірану у відкриту форму (мероціанін);
- дослідила властивості спіропірану в електронейтральній, катіонній та аніонній формах, визначила вплив зовнішнього електричного поля на фізичні процеси в них;



Аналізуючи дисертацію в цілому, можна вказати найбільш вагомі з фундаментального і прикладного характеру результати, які визначають наукову новизну роботи:

1. Виходячи із досліджень молекулярної структури, уперше встановлено, що використання СІ як замісника в індоліновому фрагменті призводить до зменшення енергетичного бар'єру при трансформації Спіропіран → Мєроціанін на 36%, а при трансформації мєроціанін → спіропіран енергетичний бар'єр зменшився на 42%, що дозволить зробити молекулярну комірку пам'яті більш енергоефективною.

2. Уперше запропоновано та обґрунтовано перелік матеріалів, які доцільно використовувати як електроди молекулярного перемикача на основі спіропірану: Ag, Au, Pt, Pd, Li, Na, K. Встановлено, що при використанні лужних металів (Li, Na, K) система спіропіран-мєроціанін буде знаходитись в аніонній формі, на відміну від випадку використання електродів із Ag, Au, Pt, Pd, коли система зберігає електронейтральність.

3. Уперше встановлені характеристики зовнішнього електричного поля, яке можна використовувати як стимул до трансформації спіропірана, а саме: імпульсом 15 В можна перевести спіропіран у мєроціанін, а імпульсом 7,5 В – мєроціанін у спіропіран.

4. Для системи спіропіран-мєроціанін отримано і досліджено механізм перемикання без впливу випромінювання, а саме: шляхом протонування молекули спіропірана. Встановлено, що швидкість трансформації спіропіран → мєроціанін визначається обертальними процесами в конформерах протонowanego мєроціаніну.

### **Практичне значення результатів і рекомендації щодо їх використання**

Одержані в роботі залежності фізичних властивостей системи спіропіран-мєроціанін від замісників та матеріалів контактних електродів можуть бути використані в лабораторіях та дослідницьких установах як вихідні умови для створення експериментального прототипу одномолекулярного перемикача. Проведені комплексні дослідження впливу зовнішнього електричного поля та протонування на фізичні та структурні властивості молекули спіропірана мають важливе практичне значення для встановлення стимулів, здатних ініціювати оборотну трансформацію молекули.

### **Достовірність результатів та ступінь обґрунтованості наукових положень**

Достовірність отриманих у дисертаційній роботі результатів та ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків забезпечується, в першу чергу, сумісним використанням напівемпіричних методів, які параметризовані за експериментальними результатами, та широко використовуваних у обчислювальних дослідженнях методів теорії функціоналу щільності. Крім

того, достовірність і обґрунтованість наукових результатів та висновків дисертаційної роботи забезпечується систематичністю і повторюваністю даних та узгодженням з результатами інших авторів, отриманих на прикладі аналогічних гетероциклічних систем.

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

1. Тематика дисертаційної роботи сформульована як дослідження фізичних процесів в спіропіранах – елементах молекулярної електроніки. Але при цьому, якщо в літературному огляді автором досить детально розглянуті наукові публікації, присвячені розробці сучасних молекулярних приладів: транзисторів, діодів, перемикачів різних типів, то в Розділах 3 і 4 роботи, де автором встановлюються загальні закономірності протікання фізичних процесів при дії на молекули зовнішніх факторів, увага робочим параметрам і характеристикам майбутніх електронних молекулярних перемикачів приділена лише епізодично.

2. Автором дисертаційної роботи на основі енергетичних характеристик молекул в підрозділі 3.2 наведені результати розрахунку таких показників: глобальної м'якості, глобальної твердості, хімічного потенціалу, індексу електрофільності, але не показаний їх зв'язок із робочими параметрами молекулярного перемикача або іншого електронного приладу, які можуть бути сформовані на основі досліджуваних молекул.

3. Швидкість перемикання є однією з найважливіших експлуатаційних характеристик будь-яких перемикачів, але в дисертації вона згадується лише епізодично без конкретних числових значень.

4. Також слід указати на деякі стилістичні неточності: для характеристики однієї і тієї ж фізичної величини – розподілу електронів в молекулярній системі автором використовуються різні терміни, наприклад, «електронна густина» (стор. 88, 109, 116) або «електронна щільність» (стор. 3, 32, 80, 82, 83, 85, 106, 123).

### **Загальний висновок**

Указані зауваження дещо погіршують враження від роботи, але не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Коваленко О.А. Основні наукові та практичні результати роботи відображені у 19 працях, з яких 6 статей, що обліковуються наукометричною базою Scopus, з яких 2 належать до фахових видань України і 4 статті опубліковані у закордонних спеціалізованих рейтингових періодичних виданнях (3 з яких входять у квартиль Q2 та 1 – у Q3) і 13 тезах доповідей на міжнародних та всеукраїнських науково-технічних конференціях. Результати наукових досліджень автора повністю відображені в наукових публікаціях, а зміст автореферату відповідає змісту дисертації. Дисертаційна робота Коваленко О.А. є завершеною науково-дослідною роботою, в якій отримані нові науково обґрунтовані результати, що дозволяють вирішити питання, пов'язані із фізичними процесами в фотохромній системі спіропіран-мероціанін та можливості її застосування як елемента молекулярних приладів.

Таким чином, за актуальністю і новизною отриманих результатів, їх рівнем, обсягом, обґрунтованістю, науковим і практичним значенням, дисертаційна робота Коваленко О. А. відповідає вимогам ДАК МОН України до кандидатських дисертацій, зокрема, пп. 9, 11-13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», а Коваленко Ольга Андріївна заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем.

Офіційний опонент

Доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
професор кафедри фізичних основ  
електронної техніки Харківського  
національного університету  
радіоелектроніки

Одаренко Є. М.

Підпис Одаренка Є. М. засвідчую

Перший проректор ХНУРЕ  
доктор техн. наук, професор



Рубан І. В.