

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Лопатіної Ярослави Юріївни «Дослідження самоорганізації органічних молекул на атомно-гладких поверхнях», подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка

Ефективним методом отримання високовпорядкованих молекулярних структур є метод нанесення з рідини. При цьому молекули самоорганізуються в упорядковані ансамблі (моношари). На сьогодні явище самоорганізації молекул використовується як одна з технологічних стадій при створенні різного роду приладів молекулярної електроніки. Саме тому дослідження самоорганізації цільових молекул на поверхні є вкрай важливим як з прикладної, так і з фундаментальної точок зору. Незважаючи на велику кількість робіт у цьому напрямку, все ще лишаються відкритим питання щодо процесів і особливостей самоупорядкування молекул залежно від їх внутрішньої структури, функціональних груп та поверхонь, на які вони наносяться. Саме цим питанням і присвячена дана робота.

Дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку літератури і додатку. Додаток містить список публікацій здобувачки за темою дисертації та відомості про апробацію результатів. Основні результати роботи опубліковано у 6 спеціалізованих наукових журналах та 12 матеріалах і тезах конференцій. Всі представлені в роботі результати СТМ-досліджень отримані дисертанткою особисто. Авторка приймала участь у постановці задач, інтерпретації результатів та написанні статей. Результати роботи були представлені на Всеукраїнських та міжнародних конференціях у форматі як стендових, так і усних доповідей.

Перший розділ містить огляд досліджень моношарових органічних плівок методом сканувальної тунельної мікроскопії у рідині. У *другому* розділі описано методику проведення експерименту та технології приготування зразків і атомно-гладких підкладок.

Третій розділ присвячено СТМ-дослідженням довголанцюжкового алкану $C_{60}H_{122}$, які є продовженням вивчення адсорбції гомологічного ряду n -алканів. На підкладці $Au(111)$ дисертанткою виявлено поліморфізм (співіснування двох структур пакування – косокутного і прямокутного). На графіті структура моношарів $C_{60}H_{122}$ не відрізняється від описаних в літературі для «коротких» алканів з $n < 60$, однак неочікувано виявлено, що, незважаючи на порівняно велику масу, молекули $C_{60}H_{122}$ мають підвищену мобільність, завдяки чому їх моношари можуть перебудовуватись в латерально протяжному масштабі, що не спостерігається для «коротких» n -алканів. Явище перебудови пов'язано зі зростаючою з довжиною проявою несумірності алкільного ланцюга і підкладки та, відповідно, меншою енергією зв'язку на один атом ланцюга алкану.

Окремої уваги заслуговують представлені в цьому розділі дослідження кластерів другого шару $C_{60}H_{122}$. Подібна фрагментація другого шару n -алканів була передбачена у кількох теоретичних роботах, а експериментальне

підтвердження описано тільки для молекул $C_{48}H_{98}$ та $C_{50}H_{102}$ при адсорбції на графіт. Здобувачкою встановлено умови СТМ-візуалізації кластерів другого шару та вплив параметрів сканування на стабільність кластерів. Фрагментація пояснюється несумірністю періодів першого та другого шарів молекул *n*-алкану. Дослідження проводились на поверхні графіту і Au(111), що дало змогу встановити вплив підкладки на кластероутворення.

У *четвертому* розділі описані структури моношарів трьох похідних алкілоксибензену. Молекули відрізняються положенням функціональних груп. Показано, що, на відміну від алканів, структура моношарів визначається не підкладкою, а системою водневих зв'язків між аміно- та нітро-групами молекул. Несподіваним є результат щодо структури моношару молекули 2-аміно-1-додещилокси-5-нітробензену, в якому спостерігається чергування рядів.

Враховуючи відмінності пакування та попередні результати, висунуто припущення щодо відмінностей адсорбційних властивостей моношарів досліджених молекул. Окремий параграф стосується динаміки перебудови моношару 2-аміно-1-додещилокси-5-нітробензену та впливу параметрів сканування на стабільність моношару.

У *п'ятому* розділі досліджені структури хемосорбованих плівок алкан- та діамантан-тіолів. Важливість цих експериментів підкреслюється технологічним значенням тіолів для модифікації поверхонь.

Відмінності від класичної гексагональної структури пакування алкантиолів на Au(111) виявлені для молекул з карбоксильною групою та дитіолів. Спостережувана рядкова структура пояснена взаємодією термінальних груп. Дисертанткою висунуто припущення, що зниження адсорбційних властивостей моношарів дитіолів також пов'язано з асоціацією вільних SH-груп. Слід зазначити, що утворення дисульфідних зв'язків у моношарах дитіолів передбачалось раніше, проте пряме підтвердження методом СТМ отримано вперше.

У роботі вперше встановлена структура пакування молекул похідних діамантантіолу на Au(111). Наявність поліморфізму в моношарі діамантан-1-тіолу пояснена стисненням моношару та формою молекули. Описана динамічна перебудова у моношарі.

У *шостому* розділі наведені результати дослідження самоорганізації ароматичних сполук. На прикладі ароматичних тіолів показано, що зміна розмірів π -електронної системи може кардинально змінити характер адсорбції.

Основна частина розділу присвячена адаптації триазатриангулену та сабфталоціаніну як потенційних молекулярних платформ для фотохромних молекул (діарилетенів). Показано, що при нанесенні з 1,2,4-трихлорбензену в моношарах триазатриангулену спостерігається поліморфізм. При цьому можливе як планарне розташування молекул, так і розташування у вигляді стопок. Відсутність впорядкування плівки сабфталоціаніну пояснена несумірністю моношару з підкладкою Au (111). Незважаючи на невдалу спробу адаптації, отримані результати є важливими для подальшого розвитку концепції молекулярних платформ. В останньому підрозділі описано СТМ та СТС-дослідження вакуумно напоршених плівок рубрену.

В цілому, слід відзначити значний об'єм отриманих дисертанткою експериментальних результатів. Оскільки переважна більшість об'єктів досліджувались за допомогою СТМ вперше, наукова новизна роботи не викликає сумнівів. Достовірність та надійність результатів забезпечена відтворюваністю при багаторазових вимірюваннях на різних зразках і підкладках, та з різними вістрями.

При загальній позитивній оцінці роботи, в ній мають місце окремі неточності, а саме:

1. Вибір розчинників для адсорбції речовин які досліджувалися майже не розглянутий. Єдина фраза згадує меншу енергію зв'язування з поверхнею розчинника в порівнянні з використаних речовин. Як зазначено, робота продовжує дослідження адсорбції алканів для більших розмірів. В той же час короткі алкани, як $C_{14}H_{30}$ використовуються як розчинники, а можливість спільної адсорбції чи впливу такої можливості на структури, що утворюються зовсім не згадується.

2. На мою думку, у розділі 3.2. для пояснення зміни СТМ-контрасту борозенок між ламелями було б доречно додати схематичну ілюстрацію.

3. На початку розділу 4 було зазначено, що використовувались чотири різні розчинника – тетрадекан, гексадекан, етанол і фенілоктан. З усіх чотирьох розчинів отримувались моношари молекули М3. Для молекули М1 згадується про два розчинника (етанол і тетрадекан), а для М2 – тільки етанол. Доцільно було б зазначити наступне: чи були отримані моношари М1 при нанесенні з фенілоктану і гексадекану?; моношари М2 з інших розчинів, крім етанолу?; якщо ні, то чим може бути пояснений вибір розчинників в кожному випадку?

4. Деякі твердження в дисертації є незрозумілими. Наприклад в підрозділі 4.3 фраза: «У випадку, коли молекули зміщуються на сусіднє адсорбційне місце, відстань між рядами має лишатись постійною (як у випадку, схематично показаному на рис. 4.8), проте відстань між ними досягає $\approx 2,5$ нм у межах сканованої області», залишає незрозумілим чи відстань залишається постійною, чи досягає 2,5 нм.

5. В підрозділі 4.3 висунуто гіпотезу, що на відміну від іншого розчинника алкан $C_{14}H_{30}$ запобігає переорієнтації адсорбованих молекул при підвищенні потенціалу зонду. В той же час висновок про «консервуючу» властивість цього розчинника виглядає надто загальним, а сам використаний термін – жаргонним.

6. На рисунку 5.4, в (розділі 5.1.1) надструктура $c(4 \times 2)$ трактується як наслідок конформацій алкільних ланцюгів молекул алкантиолу. Однак відомо, і в огляді літератури про це згадувалось, що наразі існує три моделі, які пояснюють появу надструктур (подібну зміну СТМ-контрасту) в моношарах тіолів. Залишається незрозумілим вибір саме цієї. Так само лишається відкритим питання появи надструктур в моношарах діамантантіолу.

7. Результати дослідження адсорбції BDT описані лише на словах (єдиний випадок в усій роботі). На мою думку варто було б навести отримані зображення.

Висловлені зауваження мають дискусійний або технічний характер та не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Характеризуючи роботу в цілому, слід зазначити, що дисертація виконана на високому експериментальному, науковому та методологічному рівні і оформлена у відповідності до діючих вимог МОН України. Автореферат відповідає змісту дисертаційної роботи і розкриває основні її положення.

Вважаю, що Лопатіна Ярослава Юріївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка.

Доктор фізико-математичних наук,
завідувач лабораторії оптоелектронних
молекулярно-напівпровідникових систем
Інституту фізики напівпровідників
ім В.Є. Лашкарьова НАН України

Є.Г. Борщаківський

Підпис Є.Г. Борщаківського засвідчую:
вчений секретар
Інституту фізики напівпровідників
ім В.Є Лашкарьова НАН України,
доктор хім. наук

В.М. Томашик