

ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б. І. ВЕРКІНА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Троцький Євгеній Миколайович

УДК 534.1, 534.01, 539.21

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕХОДІВ У НИЗЬКОВИМІРНИХ
ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИНАХ**

104 – фізика та астрономія

10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Є. М. Троцький

Науковий керівник: **Сиркін Євген Соломонович**

доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2026

АНОТАЦІЯ

Троцький Є. М. Особливості структурних переходів у низьковимірних органічних речовинах. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 — «Фізика та астрономія» (10 — Природничі науки). — Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України, Харків, 2026.

Дисертацію присвячено дослідженню кристалографічних та динамічних характеристик низьковимірних органічних речовин під впливом ван-дер-ваальсової та електростатичної взаємодії з боку окремих атомів/молекул, введених у структуру речовини. Було проведено аналіз з розробкою порівняно простих та наочних, але ефективних моделей для опису допованих органічних кристалів типу тетратіафульваленів (ТТФ) та органічних молекул (бензол) на моношарі графену. Відповідно, дисертаційне дослідження охоплює два напрями: 1) структурні переходи в органічних кристалах типу ТТФ при допуванні меншими за розміром молекулами; для опису міжмолекулярної взаємодії використано формулу для усередненого потенціалу Леннард-Джонса, а також електростатичної та квадрупольної взаємодії; 2) структурні переходи молекул бензолу на графені з введенням векторів трансляції молекули бензолу, що дозволяє описати напрямки руху бензольного кільця у енергетично вигідні положення, типів доменів, які виникають після трансляції, переходів між доменами та визначенням можливих типів доменних меж. Ці дві різні речовини характеризуються наявністю π -електронної взаємодії, яка відповідає за міжмолекулярну взаємодію всередині стопки із молекулами типу ТТФ, взаємодію цих молекул з допантами та за адсорбцію органічних молекул на графені.

У вступі коротко обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету та основні завдання дослідження, об'єкт, предмет та методи дослідження. Сформульовано наукову новизну та описано практичне значення отриманих результатів. Також у цьому розділі наведено інформацію про публікації, особистий внесок здобувача та апробацію результатів дисертації. Наведено інформацію про структуру та обсяг дисертації.

Розділ 1 присвячено огляду та аналізу літератури за темою дисертації. В огляді викладено відомі результати, які стосуються структурних переходів в органічних речовинах; огляд поділено на дві частини, кожна з яких присвячена одній з двох груп низьковимірних систем: молекулярних кристалів на основі TTF та органічних молекул, адсорбованих на графені. У першій частині огляду розглядаються органічні провідники та надпровідники, отримані при хімічному з'єднанні з π -електронними донорними молекулами тетратіафульваленового (TTF) типу. Існує багато робіт з дослідження солей на основі TTF, зокрема BEDT-TTF, фізичні властивості яких сильно визначаються молекулярною упаковкою, димеризацією, структурою аніонної підґратки та електрон-електронними взаємодіями. Раніше було отримано дані щодо різних структурних типів, включаючи α -, β -, δ -, κ - та θ -фази. Було описано приклади того, як невеликі зміни в молекулярному розташуванні можуть створювати металеві, діелектричні, зарядово-впорядковані, моттівські, магнітні або надпровідні стани.

У першій частині огляду підкреслюється, що матеріали на основі TTF, зокрема BEDT-TTF, є важливими модельними системами для вивчення низьковимірної корельованої електронної фізики. Сильно димеризовані солі κ -типу обговорюються як системи, в яких можуть виникати моттівська ізолююча поведінка, антиферомагнетизм, квантові спин-рідкі стани та надпровідність. Обговорюються роботи, де показано, що слабо димеризовані системи є більш сприятливими для зарядового упорядкування, ніж сильно димеризовані.

Узагальнено кілька експериментальних методів, що використовуються для вивчення цих сполук, включаючи рентгенівську дифракцію монокристалів, вимірювання електропровідності, раманівську та інфрачервону спектроскопію, ядерний магнітний резонанс, вимірювання теплоємності та експерименти під високим тиском. Ці дослідження показують, що структурні перебудови, впорядкування зарядів, спотворення решітки та електронні фазові переходи тісно пов'язані в органічних молекулярних провідниках.

Також обговорюються теоретичні та обчислювальні підходи, що використовуються для опису міжмолекулярних взаємодій та фазової поведінки в таких системах. Потенціал Леннард-Джонса, моделювання методом Монте-Карло та молекулярна динаміка представлені як корисні інструменти для моделювання взаємодій ван дер Ваальса та термодинамічних властивостей. Ці методи є актуальними, оскільки слабкі міжмолекулярні сили відіграють важливу роль у визначенні стабільності та структурних переходів в органічних кристалах.

Друга частина огляду стосується адсорбції органічних молекул на графені. Графен описується як двовимірний матеріал з нульовою шириною забороненої зони та високою рухливістю носіїв заряду, але практичні електронні застосування вимагають контролю над типом носіїв, концентрацією носіїв та шириною забороненої зони. Існують роботи, присвячені адсорбції електроно-акцепторних молекул, таких як тетраціаноетилен (TCNE) та 2,3,5,6-тетрафторо-7,7,8,8-тетраціаноквінодиметан (F_4 -TCNQ), обговорюється як можливий неруйнівний метод легування р-типу та модифікації електронної структури графену. В цій частині також розглядаються перенос заряду, спінова поляризація, молекулярне покриття та ентальпія адсорбції у системі молекула-графен.

Розділ 2 присвячено дослідженню моделі квазіодновимірного ланцюжка з молекул типу TTF. Дослідження починається з розгляду одновимірного ланцюжка,

у який потім вбудовуються атоми/молекули, значно менші за розміром, ніж молекула типу TTF. Далі представлено теоретичний опис структурних переходів в органічних молекулярних кристалах на основі TTF під впливом малих молекул легуючої домішки. Представлено квазіодновимірну модель, де молекули типу TTF утворюють молекулярні стоси та взаємодіють переважно через сили ван дер Ваальса. Показано, що у таких системах взаємодію між цілими молекулами можна описати за допомогою формули для усередненого потенціалу Леннард-Джонса. Взаємодія малих молекул легуючої домішки з сусідніми молекулами TTF представлена потенціалом з подвійним мінімумом, що дозволяє аналізувати поведінку переходу порядок-безлад, зменшення потенціального бар'єру та зміщення молекул в кристалічній ґратці.

Після цього порівнюється поведінка системи при додаванні нейтральних та заряджених допантів. Нейтральні домішки можуть призвести до локального впорядкування, подвоєння періоду ґратки та утворення флуктуаційних доменів, які інтерпретуються за допомогою моделі, подібної до Ізінга. Заряджені домішки роблять внесок в електростатичну взаємодію, призводять до переносу заряду, утворення диполів та впорядкування зарядів на великих відстанях. Ці ефекти можуть стабілізувати тривимірні впорядковані структури та створювати спонтанну поляризацію без зовнішнього електричного поля.

У розділі 3 розглядається двовимірна модель кристалів BEDT-TTF для опису декількох структурних типів: це структури β -, α -, θ - та κ -типу. У цьому розділі показано, що легування може змінювати рівноважну відстань, орієнтацію молекул та площу контакту між молекулами BEDT-TTF. Для пояснення переходу від паралельного вирівнювання молекул до нахилених структур використовується модифікований потенціал типу Леннард-Джонса, що включає сили ван дер Ваальса, квадрупольну та електростатичну взаємодії.

Розділ 4 присвячено вивченню особливостей доменної структури молекул бензолу на моношарі графену. У цьому розділі досліджуються домени та доменні межі в квазідвовимірній системі ван дер Ваальса, утвореній молекулами бензолу, адсорбованими на графені. У дослідженні описується, як молекули бензолу зміщуються з симетричного нестабільного положення до стабільних місць адсорбції, утворюючи ліві та праві домени, пов'язані з двоатомною елементарною коміркою графену. Ці зміщення описані за допомогою векторного параметру порядку. Вперше введено класифікації цих доменів та ідентифікації можливих доменних меж з відносною орієнтацією 180° , 120° , 60° та 0° . Сформульовано топологічні правила відбору для визначення критеріїв існування конкретних типів доменних меж. У розділі також аналізуються геометричні властивості, де визначено ступінь заповнення та енергія різних конфігурацій меж. Введено класифікацію 180° доменних меж на вертикальні, де лінія межі ділить навпіл сторони графенових шестикутників, та горизонтальні, де діляться навпіл кути. Згідно отриманих результатів розрахунків, горизонтальні 180° межі мають найнижчу лінійну густину енергії потенціальної взаємодії і тому є найбільш стабільними. Ці доменні структури можуть впливати на електронні, механічні та динамічні властивості органічних гібридних матеріалів на основі графену.

Основні результати дисертаційної роботи: за допомогою легування стосу молекул типу ТТФ меншими за розміром домішками можна керувати формою потенціалу Леннард-Джонса, понижуючи висоту потенціального бар'єру зі збільшенням відношення варійованої відстані між допантом та великою молекулою до рівноважної відстані. Використовуючи квазіодновимірну ланцюгову модель з потенціальною взаємодією типу Леннард-Джонса, показано, що міжмолекулярні допанти можуть існувати лише тоді, коли відношення варійованої відстані між допантом та великою молекулою до рівноважної відстані, а також їхній розмір, достатньо малі. Якщо допant розташовано між великими молекулами

TTF, то виникає двоямний потенціал, що призводить до впорядкованої структури стосу за низьких температур, тобто до структурного переходу «порядок-безлад». При досягненні критичного значення співвідношення відстані до рівноважної відстані від допанта до молекули типу TTF та подальшому перевищенні відбувається вихід допанта за межі стосу. Структурні переходи типу зміщення, які полягають у зміні рівноважної відстані між молекулами та кута орієнтації відносно осі стосу, призводять до зміни структурних фаз BEDT-TTF та і пов'язані з міжмолекулярною електростатичною і квадрупольною взаємодією відповідно.

У випадку адсорбції молекул бензолу на графені, молекули бензолу при адсорбції здатні утворювати топологічні дефекти розташування – домени та міждоменні межі. Адсорбція у вигляді смуг з молекул, які чергуються з так званими «доменими стінками», утворює керовані потенціальні бар'єри або ями для носіїв заряду з налаштовуваною шириною та глибиною. Порушена симетрія на доменних межах може трансформувати фонони, що поширюються вздовж симетричних напрямків, в обертальні молекулярні моди, роблячи ці межі ефективними лініями розсіювання фононів, якими можна керувати.

Представлені у дисертації результати мають фундаментальне та прикладне значення, що полягає у зміні фізичних властивостей органічних речовин за рахунок додавання у їхню структуру значно менших за розміром молекул. Додавання допантів призводить до зміни структурного та зарядового впорядкування у стосі з молекул BEDT-TTF та адсорбованих молекулах бензолу на графені. Зміна впорядкування веде до суттєвої зміни характеристик та властивостей усього молекулярного комплексу — від структурних переходів у органічних молекулярних кристалах на основі BEDT-TTF до змін електро- та теплопровідних властивостей графену, що можна використовувати це для модифікації електронних та механічних властивостей досліджуваних систем.

Результати цього теоретичного дисертаційного дослідження можуть стати розширенням до практичного використання розглянутих структур, особливо з огляду на те, що ці структури широко застосовуються у нано- та біоелектроніці та пристроях для акумуляції зарядів.

Ключові слова: низькі температури, система ван дер Ваальса, молекулярний кристал, міжмолекулярна взаємодія, квазіодновимірна модель, домішки, геометрія молекул, структурні переходи, зарядове упорядкування, домени, доменні межі, бензол, адсорбція на графені, матеріали на основі вуглецю.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. V. A. Lykah, V. A., E. S. Syrkin, and E. N. Trotskii. "Heavy doped organic crystals ordering." *Low Temperature Physics* 47.5 (2021): 406-411, DOI: 10.1063/10.0004235, Q3.
2. E. M. Trotskii, E. S. Syrkin, and V. O. Lykah. "Phase structures and interaction of BEDT-TTF molecules." *Low Temperature Physics* 49.5 (2023): 568-574, DOI: 10.1063/10.0017818, Q3.
3. Yevhenii M. Trotskyi , Evgeniy S. Syrkin , and Victor O. Lykah. "Benzene on graphene: Types of domain boundaries" *Low Temperature Physics* 52.8 (2026): 1028-1034, DOI: 10.1063/10.0044470, Q3.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів:

4. International Advanced Study Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2020” (June 8 – 14, 2020), Kharkiv, Ukraine “Structural transitions of complex organic crystals BEDT-TTF”, /Oral presentation, Section 7 – Materials science.
5. III International Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2023” (June 5 – 11, 2023), Kharkiv (online) “Structural and phase transitions in BEDT-TTF” /Poster presentation, Section 7 – Materials science.
6. 11th International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2023” (August 16 – 19, 2023), Bukovel (online) “BEDT-TTF molecular structural phases in dependence of doping molecule characteristics” /Poster presentation, Section "Physico-Chemical Nanomaterials Science.

7. IV International Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2024” (June 3 – 7, 2024), Kharkiv (online)
“Conditions for the formation of new structural phases in BEDT-TTF” /Oral presentation, Section 7 – Materials science.
8. Bogolyubov Kyiv Conference “Problems of Theoretical and Mathematical Physics” (September 24 – 26, 2024), Kyiv
“Domains and domain boundaries structure of benzene adsorbed on graphene” /Oral presentation, Section 4 – Condensed matter physics.
9. V International Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2025” (June 2 – 6, 2025), Kharkiv (online)
“Dynamics and structure of quasi-2D hybrid materials” /Oral presentation.
10. VI International Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2026” (June 1 – 5, 2026), Kharkiv (online)
“Benzene on graphene surface: domains and domain boundaries” /Poster presentation.

ABSTRACT

Trotskyi Y. M. Characteristics of structural transitions in low-dimensional organic materials. — Qualification scientific paper printed as a manuscript.

Dissertation for the Ph. D. degree in the branch 104 — “Physics and Astronomy” (10 — Natural Sciences). — B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2026.

This dissertation is devoted to the study of crystallographic and dynamic characteristics of low-dimensional organic materials under the influence of the van der Waals and electrostatic interactions from individual atoms/molecules introduced into the structure of the material. An analysis was performed with the development of relatively simple and clear, but effective models for description of doped organic crystals of the TTF type and organic molecules (benzene) on a graphene monolayer. Accordingly, the dissertation research covers two areas: 1) structural transitions in organic crystals of the tetrathiafulvalene (TTF) type when doped with smaller molecules; to describe the intermolecular interaction, the formula for the averaged Lennard-Jones potential, as well as electrostatic and quadrupole interactions, was used; 2) structural transitions of benzene molecules on graphene with the introduction of translation vectors of the benzene molecule, which allows describing the directions of movement of the benzene ring to energetically favorable positions, types of domains that arise after translation, transitions between domains and determining possible types of domain boundaries. These two different materials are characterized by the presence of π -electron interaction, which is responsible for the intermolecular interaction within the stack with TTF-type molecules, the interaction of these molecules with dopants and the adsorption of organic molecules on graphene.

The **introduction** briefly justifies the relevance of the topic of the dissertation, defines the goal and main objectives of the research, the object, subject and methods of

the research. The scientific novelty is formulated and the practical significance of the results obtained is described. This section also provides information on publications, the applicant's personal contribution and the approval of the dissertation results. Information on the structure and scope of the dissertation is provided.

Section 1 is devoted to a review and analysis of the literature on the topic of the dissertation. The review presents known results related to structural transitions in organic materials; the review is divided into two parts, each of which is devoted to one of two groups of low-dimensional systems: molecular crystals based on the tetrathiafulvalene (TTF) and organic molecules adsorbed on graphene. The first part of the review discusses organic conductors and superconductors obtained by chemical coupling with π -electron donor molecules of the TTF type. There exist a lot of papers on TTF-based salts, in particular BEDT-TTF, whose physical properties are strongly determined by molecular packing, dimerization, anionic sublattice structure and electron-electron interactions. Previously, data have been obtained on different structural types, including α -, β -, δ -, κ - and θ -phases. Examples have been described of how small changes in molecular arrangement can create metallic, dielectric, charge-ordered, Mott, magnetic or superconducting states. The first part of the review emphasizes that TTF-based materials, in particular BEDT-TTF, are important model systems for studying low-dimensional correlated electron physics. Strongly dimerized κ -type salts are discussed as systems in which Mott insulating behavior, antiferromagnetism, quantum spin-liquid states, and superconductivity can occur. The papers were discussed showing that weakly dimerized systems are more favorable for charge ordering than strongly dimerized ones. Several experimental methods used to study these compounds are summarized, including single-crystal X-ray diffraction, electrical conductivity measurements, Raman and infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, heat capacity measurements, and high-pressure experiments. These studies show that structural rearrangements, charge

ordering, lattice distortion, and electronic phase transitions are closely coupled in organic molecular conductors.

Theoretical and computational approaches used to describe intermolecular interactions and phase behavior in such systems are also discussed. Lennard-Jones potential, Monte Carlo simulations and molecular dynamics are presented as useful tools for modeling van der Waals interactions and thermodynamic properties. These methods are relevant because weak intermolecular forces play an important role in determining the stability and structural transitions in organic crystals.

The second part of the review concerns the adsorption of organic molecules on graphene. Graphene is described as a two-dimensional material with zero band gap and high charge carrier mobility, but practical electronic applications require control over the type of carriers, carrier concentration and band gap. There are papers devoted to the adsorption of electron-withdrawing molecules, such as tetracyanoethylene (TCNE) and 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄-TCNQ), which are discussed as a possible non-destructive method for p-type doping and modification of the electronic structure of graphene. This part also considers charge transfer, spin polarization, molecular coverage, and adsorption enthalpy in the molecule-graphene system.

Section 2 is devoted to the study of a model of a quasi-one-dimensional chain of TTF-type molecules. The study begins with a consideration of a one-dimensional chain, into which atoms/molecules that are much smaller in size than a TTF-type molecule are then embedded. Next, a theoretical description of structural transitions in organic molecular crystals based on TTF under the influence of small dopant molecules is presented. A quasi-one-dimensional model is presented, where TTF-type molecules form molecular stacks and interact mainly through van der Waals forces. It is shown that in such systems the interaction between whole molecules can be described using the formula for the averaged Lennard-Jones potential. The interaction of small dopant

molecules with neighboring TTF molecules is represented by a potential with a double minimum, which allows us to analyze the behavior of the order-disorder transition, the reduction of the potential barrier, and the displacement of molecules in the crystal lattice.

The behavior of the system upon addition of neutral and charged dopants is then compared. Neutral impurities can lead to local ordering, doubling of the lattice period, and formation of fluctuation domains, which are interpreted using an Ising-like model. Charged impurities contribute to electrostatic interactions, lead to charge transfer, formation of dipoles, and long-range charge ordering. These effects can stabilize three-dimensional ordered structures and create spontaneous polarization without an external electric field.

In **Section 3**, a two-dimensional model of BEDT-TTF crystals is considered to describe several structural types: β -, α -, θ -, and κ -type structures. This section shows that doping can change the equilibrium distance, molecular orientation, and contact area between BEDT-TTF molecules. To explain the transition from parallel alignment of molecules to tilted structures, a modified Lennard-Jones type potential is used, which includes van der Waals forces, quadrupole and electrostatic interactions.

Section 4 is devoted to the study of the features of the domain structure of benzene molecules on a graphene monolayer. This section investigates the domains and domain boundaries in a quasi-two-dimensional van der Waals system formed by benzene molecules adsorbed on graphene. The study describes how benzene molecules shift from a symmetrical unstable position to stable adsorption sites, forming left and right domains associated with the diatomic unit cell of graphene. These shifts are described using a vector order parameter. For the first time, classifications of these domains and identification of possible domain boundaries with relative orientations of 180° , 120° , 60° and 0° are introduced. Topological selection rules are formulated to determine the criteria for the existence of specific types of domain boundaries. The section also analyzes the

geometric properties, where the degree of filling and energy of different boundary configurations are determined. A classification of 180° domain boundaries is introduced into vertical, where the boundary line bisects the sides of graphene hexagons, and horizontal, where the corners are bisected. According to the obtained calculation results, horizontal 180° boundaries have the lowest linear potential interaction energy density and are therefore the most stable. These domain structures can affect the electronic, mechanical and dynamic properties of organic hybrid materials based on graphene.

The main results of the dissertation research: by doping a stack of TTF-type molecules with smaller impurities, the shape of the Lennard-Jones potential can be controlled, lowering the height of the potential barrier with an increase in the ratio of the varied distance between the dopant and the large molecule to the equilibrium distance. Using a quasi-one-dimensional chain model with a Lennard-Jones type potential interaction, it is shown that intermolecular dopants can exist only when the ratio of the varied distance between the dopant and the large molecule to the equilibrium distance, as well as their size, are sufficiently small. If the dopant is located between large TTF molecules, a double-well potential arises, which leads to an ordered structure of the stack at low temperatures, i.e. to an order-disorder structural transition. When the critical value of the ratio of the distance to the equilibrium distance from the dopant to the TTF-type molecule is reached and further exceeded, the dopant escapes from the stack. Structural transitions of the displacement type, which consist in a change in the equilibrium distance between molecules and the orientation angle relative to the stack axis, lead to a change in the structural phases of BEDT-TTF and are associated with intermolecular electrostatic and quadrupole interactions, respectively.

In the case of adsorption of benzene molecules on graphene, benzene molecules during adsorption are able to form topological defects of location - domains and interdomain boundaries. Adsorption in the form of stripes of molecules alternating with the so-called "domain walls" forms controllable potential barriers or wells for charge

carriers with adjustable width and depth. Broken symmetry at domain boundaries can transform phonons propagating along symmetric directions into rotational molecular modes, making these boundaries effective phonon scattering lines that can be controlled.

The results presented in the dissertation have a fundamental and applied significance, which consists in changing the physical properties of organic materials by adding much smaller molecules to their structure. The addition of dopants leads to a change in the structural and charge ordering in the stack of BEDT-TTF molecules and adsorbed benzene molecules on graphene. The change in ordering leads to a significant change in the characteristics and properties of the entire molecular complex - from structural transitions in organic molecular crystals based on BEDT-TTF to changes in the electrical and thermal conductivity properties of graphene, which can be used to modify the electronic and mechanical properties of the studied systems.

The results of this theoretical dissertation research can be an extension to the practical use of the considered structures, especially given that these structures are widely used in nano- and bioelectronics and charge storage devices.

Keywords: low temperatures, van der Waals system, molecular crystal, intermolecular interaction, quasi-one-dimensional model, impurities, molecular geometry, structural transitions, charge ordering, domains, domain boundaries, benzene, adsorption on graphene, carbon-based materials.

LIST OF APPLICANT'S PUBLICATIONS ON THE DISSERTATION TOPIC

Scientific papers in which the main dissertation results have been published:

1. V. A. Lykah, V. A., E. S. Syrkin, and E. N. Trotskii. "Heavy doped organic crystals ordering." *Low Temperature Physics* 47.5 (2021): 406-411, DOI: 10.1063/10.0004235, Q3.
2. E. M. Trotskii, E. S. Syrkin, and V. O. Lykah. "Phase structures and interaction of BEDT-TTF molecules." *Low Temperature Physics* 49.5 (2023): 568-574, DOI: 10.1063/10.0017818, Q3.
3. Yevhenii M. Trotskyi , Evgeniy S. Syrkin , and Victor O. Lykah. "Benzene on graphene: Types of domain boundaries" *Low Temperature Physics* 52.8 (2026): 1028-1034, DOI: 10.1063/10.0044470, Q3.

Approbation of dissertation results:

4. International Advanced Study Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2020” (June 8 – 14, 2020), Kharkiv, Ukraine “Structural transitions of complex organic crystals BEDT-TTF”, /Oral presentation, Section 7 – Materials science.
5. III International Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2023” (June 5 – 11, 2023), Kharkiv (online) “Structural and phase transitions in BEDT-TTF” /Poster presentation, Section 7 – Materials science.
6. 11th International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2023” (August 16 – 19, 2023), Bukovel (online) “BEDT-TTF molecular structural phases in dependence of doping molecule characteristics” /Poster presentation, Section "Physico-Chemical Nanomaterials Science.

7. IV International Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2024” (June 3 – 7, 2024), Kharkiv (online)
“Conditions for the formation of new structural phases in BEDT-TTF” /Oral presentation, Section 7 – Materials science.
8. Bogolyubov Kyiv Conference “Problems of Theoretical and Mathematical Physics” (September 24 – 26, 2024), Kyiv
“Domains and domain boundaries structure of benzene adsorbed on graphene” /Oral presentation, Section 4 – Condensed matter physics.
9. V International Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2025” (June 2 – 6, 2025), Kharkiv (online)
“Dynamics and structure of quasi-2D hybrid materials” /Oral presentation.
10. VI International Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2026” (June 1 – 5, 2026), Kharkiv (online)
“Benzene on graphene surface: domains and domain boundaries” /Poster presentation.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	21
ВСТУП	22
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОВИМІРНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН	29
РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРНІ ПЕРЕХОДИ ТИПУ «ПОРЯДОК-БЕЗЛАД» У КРИСТАЛІ НА ОСНОВІ TTF	53
2.1. Аналіз квазіодновимірної моделі органічного кристалу TTF-типу.....	53
2.2. Зменшення періоду ґратки при введенні електронейтральних допантів. .	62
2.3. Флуктуаційні домени при взаємодії електронейтральних допантів	64
2.4. Флуктуаційні домени при зарядовому упорядкуванні	66
2.5. Висновки.....	72
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ ПЕРЕХОДИ ТИПУ ЗМІЩЕННЯ І СТРУКТУРНІ ФАЗИ В МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСАХ TTF.....	73
3.1. Структурні фази кристалів BEDT-TTF	73
3.2. Квадрупольна взаємодія	81
3.3. Електростатична взаємодія.....	82
3.4. Міжатомна взаємодія в стопці з відхиленням молекул.....	83
3.5. Висновки	87
РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНІ ПЕРЕХОДИ МОЛЕКУЛ БЕНЗОЛУ НА МОНОШАРІ ГРАФЕНУ	88
4.1. Ліві та праві домени	89
4.2. Опис доменних меж	90
4.3. Число неповторюваних доменних меж	94
4.4. Правила відбору доменних меж	96
4.5. 180-градусні доменні межі. Ступінь заповнення.....	97
4.6. Оцінка енергії взаємодії молекул бензолу на доменній межі	102

4.7. Висновки.....	104
ВИСНОВКИ	107
БІБЛІОГРАФІЯ.....	110
Додаток А. Список публікацій здобувача за темою дисертації	124
Додаток Б. Відомості про апробацію результатів дисертації.....	126

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

TTF-тип: молекулярний комплекс із плоских молекул тетратіафульваленового типу;

BEDT-TTF: біс(етилендітіо)тетратіафульвален;

ВПП: векторний параметр порядку;

ДМ: доменна межа;

s : відношення відстані між допантом і молекулою TTF-типу до їхньої рівноважної відстані;

r_{1s} : відстань між допантом і молекулою TTF-типу;

r_0 : рівноважна відстань;

ε : глибина потенціальної ями;

Q : квадрупольний момент;

q : величина заряду;

θ : кут відхилення;

$\mathbf{A}$: вектор трансляції;

$\mathbf{s}_k$: вектор переходу в домен k ;

$\mathbf{b}$: вектор міждоменного переходу.

ВСТУП

Обґрунтування актуальності теми дослідження. Вивчення фізичних характеристик органічних речовин з π -електронною взаємодією, якими є структури, які складаються з органічних складних катіонів та неорганічних аніонів (приклад: молекулярні солі на основі тетратіафульваленів або TTF) або неорганічної підкладки з адсорбцією органічних молекул (бензол, нафталін, пентацен та ін. на графеновій підкладці), нині викликають значний інтерес з точки зору фундаментальних досліджень і технічного застосування. Інтерес до даної тематики викликаний перш за все особливостями кінетичних, електричних та термодинамічних властивостей органічних речовин, які вивчаються у фізиці конденсованого стану. Існує багато експериментальних робіт, присвячених вивченню систем такого класу, але теоретичних робіт за цією самою тематикою наразі мало.

Молекулярні структури на основі TTF переважають чисті зразки за такими характеристиками, як електропровідність та механічна стійкість. При цьому, адсорбція будь-яких неметалічних молекул на поверхні графена погіршує провідні властивості матеріалу. Але графен має специфічні електронні властивості, що дозволяють використовувати адсорбовані органічні молекули у нанoeлектроніці, а також у медичних цілях для збереження та транспортації деяких видів ліків. Також адсорбуючі властивості графену використовуються для очищення середовищ від небезпечних матеріалів. Відомо, що наявність структурних переходів обумовлена наявністю таких положень адсорбованих/аніонних молекул, які відповідають найнижчому рівню їхньої енергії взаємодії з речовиною, яка є акцептором/катіоном.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано у відділі теоретичної фізики Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України в рамках тематичного плану інституту за науково-дослідною роботою відомчої тематики «Теоретичні дослідження квантових явищ у складних низьковимірних конденсованих середовищах» (номер державної реєстрації 0122U00150, шифр Ф 26-5, термін виконання 2022 – 2026 рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є теоретичний опис динаміки структурних переходів в низьковимірних органічних речовинах при додаванні легуючих атомів або молекул, демонстрація та опис міжмолекулярної взаємодії після структурних переходів, аналітичний та графічний опис зміщення молекул під впливом допантів у структурі ТТФ-типу, а також графічний опис різних конфігурацій структури бензолу на графені та їхній вплив на взаємодію молекул бензолу. Для опису було використано порівняно прості та наочні моделі, за допомогою яких можна визначити потенціальну енергію взаємодії молекул типу ТТФ одна з одною, з домішками та міжмолекулярної взаємодії молекул бензолу, адсорбованих на графені. Для досягнення мети роботи необхідно було вирішити наступні завдання:

- Побудувати модельний потенціал взаємодії молекул типу ТТФ;
- Порівняти вид потенціальної взаємодії молекул чистого зразка та після додавання нейтральної і зарядженої домішок;
- Визначити зміну рівноважної відстані між молекулами типу ТТФ після допування;
- За умови, якщо додавання домішки або утворення хімічного зв'язку призводить до відхилення молекул, визначити зміну потенціальної взаємодії молекул після відхилення на кут θ .

- Визначити типи структурних переходів молекул бензолу на графені: визначити та класифікувати типи доменних меж;
- Відібравши один тип меж, визначити потенціальну енергію молекул бензолу на доменній межі.

Об'єкт дослідження. Органічні шаруваті кристали типу BEDT-TTF та молекули бензолу на моношарі графену. Це дві різні речовини, але вони пов'язані між собою тим, що це системи ван дер Ваальса з π -електронною взаємодією та переносом заряду від органічної молекули до неорганічної. В дисертаційній роботі графен розглядається як одна молекула, значно більша за бензол.

Предмет дослідження. Модель та метод порівняльного опису ван-дер-ваальсової та електростатичної взаємодії між молекулами у ван-дер-ваальсових допованих системах.

Методи дослідження. Дослідження структурних переходів молекул типу TTF використовує прості моделі для опису міжмолекулярної взаємодії з використанням усередненого потенціалу типу Леннард-Джонса з додаванням електростатичної та квадрупольної взаємодії. Для опису структурних переходів молекул бензолу на графені використовується векторний аналіз, що дозволяє описати напрямки руху бензольного шестикутника у енергетично вигідні положення, трансляцію бензольного шестикутника на поверхні графіту, можливі типи доменних меж та міждоменний перехід.

Наукова новизна отриманих результатів.

- *Вперше* показано, що в стосах органічних шаруватих кристалів типу TTF атоми або малі молекули легуючої домішки знаходяться в полі подвійного потенціалу. За таких умов при низьких температурах з'являються структурні переходи типу порядок-безлад.

- *Вперше* показано, що введення електронейтральних допантів у кристал типу TTF призводить до утворення специфічного типу упорядкування молекул у стосі за низьких температур: малі молекули групуються парами поблизу великої молекули, подвоюючи період кристалічної ґратки. Пояснено, що таке упорядкування відбувається через ван-дер-ваальсове притягання допантів.
- Показано, що за температур, більших за абсолютний нуль, у допованому кристалі типу TTF утворюються флуктуаційні домени, розмір яких зменшується при зростанні температури. *Вперше* визначено структуру межі між флуктуаційними доменами. У випадку заряджених допантів урахування дипольної взаємодії між стосами робить систему тривимірною; заряджений допант призводить до сегнетоелектричного впорядкування в межах стоса та антисегнетоелектричного між стосами;
- *Вперше* було показано, що при введенні домішки у стос із молекулами TTF рівноважна відстань між донорними молекулами в стосі збільшується через електростатичне відштовхування всередині стосу, а кут відхилення плоских молекул відносно осі стосу збільшується разом із значенням квадрупольної взаємодії, що призводить до утворення нових рівноважних станів;
- *Вперше* показано, що для системи молекул бензолу, адсорбованих на графені за низьких температур, існує усього чотири типи доменних меж для відносної орієнтації векторів зміщення бензольного шестикутника: це 180° , 120° , 60° та 0° доменні межі;
- *Вперше* показано, що опис доменних меж системи молекул бензолу на графені вимагає урахування топології сусідніх доменів (лівий або правий), напрямку та довжини відносного вектора зміщення;
- *Вперше* показано, що серед вищевказаних типів меж системи молекул бензолу на графені найбільш зручною для подальших досліджень є стовосьмидесятиградусна (180°) межа. Такі доменні межі з протилежними

або висхідними від межі напрямками векторів параметру порядку є аналогічними до доменних меж, які розділяють домени з протилежними напрямками вектору магнітного моменту у феромагнетиках або вектору поляризації у сегнетоелектриках.

Практичне значення отриманих результатів. Результати досліджень, які представлені у дисертаційній роботі, мають як фундаментальне, так і прикладне значення. По-перше, на основі розрахунків виявлено умови впливу допantu – атома або молекули малого розміру – на великі молекулярні структури на основі вуглецю. По-друге, показано, що цей вплив призводить до суттєвої зміни властивостей усієї молекулярної системи. Структурні переходи в органічних кристалах TTF-типу та адсорбція атомів або молекул на графені ведуть до змін електро- та теплопровідності цих речовин, що можна використовувати для модифікації механічних та електронних властивостей досліджуваних систем.

Отже, додавання навіть малих домішок може суттєво вплинути на функціональні властивості досліджуваних структур. Врахування отриманих результатів має зробити значний внесок у практичне застосування розглянутих систем, беручи до уваги те, що ці системи вже широко застосовуються у нано- та біоелектроніці, а також у пристроях, що акумулюють заряд.

Внесок здобувача. Наукові праці, в яких представлені основні результати дисертаційної роботи, було виконано здобувачем у співавторстві. Постановка задач здійснювалась науковим керівником Сиркіним Є. С. (робота [1]) та за активної участі здобувача (роботи [2] і [3]). Особистий внесок здобувача полягає у проведенні розрахунків, побудові моделей та залежностей, фізичній інтерпретації та обговоренні результатів, участі у підготовці та написанні статей та апробації результатів. Отже, особистий внесок здобувача в розв'язання наукових задач, що досліджувалися в дисертації, є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Основні результати, які містяться в дисертації, були представлені здобувачем особисто на наступних 7 міжнародних наукових конференціях:

- International Advanced Study Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2020” (June 8 – 14, 2020), Kharkiv, Ukraine “Structural transitions of complex organic crystals BEDT-TTF”, /Oral presentation, Section 7 – Materials science.
- III International Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2023” (June 5 – 11, 2023), Kharkiv (online) “Structural and phase transitions in BEDT-TTF” /Poster presentation, Section 7 – Materials science.
- 11th International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2023” (August 16 – 19, 2023), Bukovel (online) “BEDT-TTF molecular structural phases in dependence of doping molecule characteristics” /Poster presentation, Section «Physico-Chemical Nanomaterials Science.
- IV International Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2024” (June 3 – 7, 2024), Kharkiv (online) “Conditions for the formation of new structural phases in BEDT-TTF” /Oral presentation, Section 7 – Materials science.
- Bogolyubov Kyiv Conference “Problems of Theoretical and Mathematical Physics” (September 24 – 26, 2024), Kyiv “Domains and domain boundaries structure of benzene adsorbed on graphene” /Oral presentation, Section 4 – Condensed matter physics.
- V International Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2025” (June 2 – 6, 2025), Kharkiv (online) “Dynamics and structure of quasi-2D hybrid materials” /Oral presentation.

- VI International Conference “CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2026” (June 1 – 5, 2026), Kharkiv (online) “Benzene on graphene surface: domain and domain boundaries” /Poster presentation

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 10 наукових працях: 3 статті у провідних міжнародних фахових виданнях, що індексуються у міжнародних наукометричних базах Scopus та Web of Science [1–3] та 7 тезах доповідей у збірниках матеріалів міжнародних наукових конференцій [1*–7*].

Структура дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, три з яких є оригінальними, загальних висновків і списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 126 сторінок. Робота містить 25 рисунків та список використаних джерел з 131 найменування на 14 сторінках.

РОЗДІЛ 1.

СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОВИМІРНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

У цьому розділі представлено огляд статей за тематикою дисертації. Огляд складається переважно з приведення експериментальних даних, що стосуються вивчення цих структур. Огляд стосується двох класів органічних речовин, розглянутих в дисертаційній роботі: 1) квазіодновимірні та двовимірні молекулярні кристали на основі TTF; 2) квазідвовимірна структура – органічні молекули на графеновій підкладці.

Органічні кристали на основі TTF (tetrathiafulvalene) побудовані з великої кількості атомів та мають складну структуру. Елементарна комірка кристалів цього типу містить декілька молекул, зазвичай розташованих паралельно одна одній. У межах елементарної комірки та у кристалі загалом молекули завжди стикаються широкими площинами. Площини молекул паралельні між собою, а самі молекули утворюють стоси з віссю, перпендикулярній цим площинам. Із робіт, присвячених органічним TTF-типовим провідникам, можна відзначити працю Й. Місакі «Tetrathiapentalene-based organic conductors» [4]. У цій праці було досліджено методи синтезу, кристалічні структури та фізичні властивості органічних провідників на основі тетратіапенталену (TTP). Серед різних π -електронних катіон-радикальних донорів TTP-типу, існують похідні тетратіафульвалену, зокрема 2,5-біс(1,3-дитіол-2-іліден)-1,3,4,6-тетратіапентален (BDT-TTP), які здатні утворювати велику кількість катіонно-радикальних солей, які зберігають нормальну провідність аж до низьких температур, з порівняно слабкою залежністю від розміру та структури аніона або допованих атомів/молекул. Більшість провідників на основі BDT-TTP демонструють молекулярну структуру β -типу, що характеризується майже однорідними донорними стосами. Однак введення

відповідних допантів може призвести до утворення нових типів упаковки, які суттєво відрізняються від звичайної структури β -типу [4].

Одна з похідних TTF, яка називається 2-(1,3-дитіол-2-іліден)-5-(2-етандііліден-1,3-дитіол)-1,3,4,6-тетратіапентален (DTEDT), утворює численні солі металевих катіон-радикальних солей, а також дозволяє отримати органо-металічний надпровідник $(DTEDT)_3Au(CN)_2$. Утворення металевих станів у цих матеріалах є відносно нечутливим до типу аніона. Тіопіранові та піранові аналоги TTF, що позначаються разом як (T)PDT-TTP та їхні похідні, також утворюють молекулярні провідники з різними особливостями розташування молекул. Крім того, існує аналог TTF зі зниженою π -електронною системою, 2,5-біс(1,3-дитіан-2-іліден)-1,3,4,6-тетратіапентален (BDA-TTP), що дав змогу отримати кілька органічних надпровідників. Високопровідні молекулярні метали зі ступенями окислення, включаючи +1 та +5/3, а також електронейтральні провідні системи, були розроблені з використанням похідних BDT-TTP та аналогічних металевих комплексів $M(BDT-TTP)_2$, де $M = Ni$ або Au [4].

Похідні BDT-TTP та структурно споріднені сполуки дали численні катіон-радикальні солі та комплекси з переносом заряду, які зверігають нормальну провідність приблизно до 4,2 К. Повідомлялося про понад 100 органо-металічних структур типу TTP, стабільних при температурах рідкого гелію. Стабілізація металевого стану в провідниках на основі TTP в першу чергу пояснюється їх підвищеною електронною визмірністю, яка виникає внаслідок бічних міжмолекулярних взаємодій [4].

З моменту першого повідомлення про металеву провідність у комплексі переносу заряду тетрагіафульвален-тетраціанохінодиметану (TTF-TCNQ) [5], та подальшого відкриття першого органічного надпровідника, $(TMTSF)_2PF_6$, де TMTSF означає тетраметилтетраселенафульвален [6], тетрагіафульвален та його

похідні відіграли центральну роль у розвитку молекулярних металів та надпровідників [7, 8]. Було сказано, що головною метою розробки молекулярних органічних надпровідників є стабілізація металевого стану до температур порядку або нижче за 4 К. Цього можна досягти шляхом збільшення вимірності електронної структури. Підвищена вимірність пригнічує нестабільність Пайєрлса, яка зазвичай виникає в квазіодновимірних провідниках, таких як TTF-TCNQ [8].

Після відкриття квазідвовимірних сполук металів та надпровідників на основі біс(етилендітіо)тетратіафульвалену (BEDT-TTF), введення конденсованих або «закритих» алкілен-діхалкогенових груп у двовимірний каркас TTF стало важливим методом створення двовимірних молекулярних провідників [9–11]. Поширення цього підходу на π -електронні каркаси, відмінні від TTF, вимагало введення подібних алкілен-дихалькогенових груп в альтернативні донорні системи. Згідно [11] ця вимога обмежує діапазон молекулярних каркасів, які можна досліджувати в пошуках нових провідних компонентів, здатних зберігати металеві властивості аж до низьких температур.

Зарядово упорядковані шаруваті органічні солі на основі донорної молекули BEDT-TTF демонструють різноманітні конкуруючі основні стани, що визначаються деталями їх молекулярних структур та відносною силою кулонівських взаємодій на вузлі та між вузлами, що було показано в роботах [12–15]. Солі $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$, де X – одновалентний аніон, демонструють широкий спектр димеризованих упаковок у провідних шарах BEDT-TTF. Структури цих солей зазвичай класифікуються за допомогою грецьких літер: загалом існують такі типи структур: α , β , δ , κ та θ [14, 16–18].

Сильно димеризовані сполуки, які зазвичай описуються з точки зору ефективних наполовину заповнених зон провідності, зазвичай демонструють магнітно впорядковані стани Мотта – діелектричні при низьких температурах

згідно [19]. На противагу цьому, слабо димеризовані матеріали з на чверть заповненими зонами та значним міжвузловим кулонівським відштовхуванням, як правило, демонструють зарядово-впорядковані діелектричні стани. Також було виявлено, що впорядкування зарядів сприяє виникненню сегнетоелектричної поведінки в структурах κ -(BEDT-TTF)₂X [20–22].

Серед слабо димеризованих солей з переносом заряду існує окрема група, яка характеризується δ -типовим розташуванням молекул донорів. В δ -конфігурації молекули скручені відносно напрямку стосу, як було показано у [18]. β -(BEDT-TTF)₂PF₆, який класифікується як β -фазний матеріал з історичних причин, був одним із найдавніших виявлених членів цієї структурної групи [18, 23, 24]. У цих роботах показано, що солі BEDT-TTF, які належать до відносно невеликої структурної родини δ -типу, демонструють зарядово-впорядковані стани при низьких температурах [25–28]. Аналогічно, δ -фазні структури на основі BPDT-TTF (біс-пропілендітіо-тетратіафульвален) демонструють зарядово упорядковані діелектричні стани [29].

Сполуки типу δ -(BEDT-TTF)₂X належать до ширшого класу органічних провідників [30, 31]. Цей клас привернув значну увагу тим, що його аніони можна хімічно модифікувати перед електрокристалізацією, що забезпечує можливість контролю структурних та електронних властивостей отриманих матеріалів. Ці сполуки на основі катіон-радикальних солей були досліджені як можливий приклад надпровідності, опосередкованої флуктуаціями зарядового впорядкування [10, 32–34].

Також відомо, що структури типу β' -(BEDT-TTF)₂X можуть бути димер-моттівським діелектриком з квазіодновимірною електронною структурою та переходить у незвичайну міжшарову фазу з зарядовим упорядкуванням, що супроводжується суттєвим спотворенням решітки [35]. У дослідженні [36] було

використано рентгенівську дифракцію монокристалів катіон-радикальних солей на прикладі δ' -(BEDT-TTF)₂CF₃CF₂SO₃; також у [36] було проведено вимірювання електропровідності, інфрачервону та раманівську спектроскопію, розрахунки електронної структури для дослідження фізичних властивостей вищевказаного зразка. Хоча ця сполука має той самий хімічний склад, що й її поліморф β' -типу, вона демонструє інше молекулярне розташування в катіонному шарі. Було виявлено, що у сполуці δ' -(BEDT-TTF)₂CF₃CF₂SO₃ структурний перехід відбувається приблизно при 200 K і призводить до стабілізації зарядово-впорядкованого стану всередині провідного шару BEDT-TTF [36].

У роботі [37] було показано, що сіль β'' -(BEDT-TTF)₂ClC₂H₄SO₃ зазнає фазового переходу приблизно при 210 K під час охолодження та приблизно при 260 K під час нагрівання, що було інтерпретовано як перехід з нелегованого до легovanого стану. Також у [38] було повідомлено, що при синтезі β'' -(BEDT-TTF)₂ClC₂H₄SO₃ як побічний продукт можна отримати сіль, яку назвали β'' - β'' -(BEDT-TTF)₂ClC₂H₄SO₃. Вона має той самий хімічний склад, але не демонструє фазового переходу.

Високотемпературна фаза у β'' демонструє обертальний розлад груп SO₃. Натомість аніони у β'' - β'' не демонструють обертального розладу, а натомість демонструють орієнтаційний розлад. Приблизно 13% аніонів у фазі β'' - β'' мають просторову орієнтацію, протилежну орієнтації решти аніонів. З припущенням, що сусідні групи SO₃ можуть вільно обертатися, у роботі [37] геометрично розраховували мінімальну відстань між атомами кисню та отримали 2,24 Å. Ця відстань виявилась приблизно на 1,1 Å меншою за суму ван-дер-ваальсових радіусів двох атомів кисню і тому занадто короткою, щоб дозволити необмежене обертання, що пояснювало відсутність обертального розладу.

Термодинамічні властивості димеризованих структур BEDT-TTF було досліджено у роботі [38] на прикладі органометалічних солей типу κ -(BEDT-TTF)₂X, де X позначає контр-аніонну металічну сполуку. У даній роботі розглядаються вимірювання теплоємності солей κ -(BEDT-TTF)₂X, які класифікуються як двовимірні (2D) димер-моттівські системи. У роботі [38] було описано структурні та електронні особливості, що виникають внаслідок сильної димеризації донорних молекул у 2D провідних шарах. Антиферромагнітна моттівська діелектрична фаза демонструє зникаючий коефіцієнт електронної теплоємності γ , що узгоджується з відкриттям зарядової щілини в діелектричному стані. Потім у роботі [38] обговорюють систематичну еволюцію параметру γ поблизу моттівської фазової межі стосовно склоподібного (швидкого) заморожування динаміки етиленових кінцевих груп. Нормалізовані стрибки теплоємності, надпровідників κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ та κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br з температурою приблизно 10 К вказують на відносно велику надпровідну щілину та відповідно сильну надпровідність. Однак за низьких температур дані теплоємності чітко свідчать про наявність вузлової щілини, пов'язаної з анізотропним спарюванням молекул. Також представлено порівняння зі сполуками κ -типу, що мають нижчі значення температури фазового переходу, для пояснення загальних характеристик надпровідників κ -типу. Вимірювання теплоємності систем, легованих дірками, що містять контр-аніони на основі ртуті, виявляють аномальне посилення γ , що узгоджується зі швидкістю спін-ґраткової релаксації ядерного магнітного резонансу (ЯМР) та іншими експериментальними результатами. Також обговорюються вимірювання теплоємності, проведені під високим тиском.

Органічні солі з переносом заряду, що складаються з донорних (великих) молекул та аніонів, дозволяють створити універсальні модельні системи для дослідження електронних властивостей, характерних для молекулярних

матеріалів. У цих солях складові донорні молекули утворюють окремі шари або колонки, просторово відокремлені від підґратки аніонів. Тому вони вважаються матеріалами, придатними для вивчення одновимірних та двовимірних електронних систем. Поєднання сильних електронних кореляцій та електрон-фононних взаємодій з низькою розмірністю призводить до появи різних електронних фаз за низьких температур. Відомо, що фази хвилі спінової густини, хвилі зарядової густини, антиферромагнітно-діелектричні, зарядово-впорядковані та надпровідні фази зустрічаються поблизу металевої фази та часто тісно пов'язані одна з одною. Було синтезовано численні солі з простими стехіометріями, такі як сполуки 2:1 (D_2X) та сполуки 1:1 (DX), де D позначають донорні молекули, а X позначають відповідні їм (контр-)аніони. Їхні фізичні властивості були ретельно вивчені, як узагальнено в попередніх оглядах [8, 12, 39].

Серед цих органічних солей з переносом заряду, солі 2:1, що складаються з донорних молекул BEDT-TTF та полімерних, лінійних, тетраедричних або октаедричних аніонів, демонструють різноманітні схеми молекулярної упаковки в межах своїх 2D донорних шарів. Ці структури характеризуються відносно великими діагональними інтегралами переносу, що виникають внаслідок перекриття електронних орбіталей атомів сірки між сусідніми молекулами BEDT-TTF через міжмолекулярні контакти між атомами сірки (S–S), на додаток до інтегралів переносу грань до грані між сусідніми молекулами вздовж напрямку укладання.

Ступінь димеризації забезпечує корисну основу для класифікації електронних структур солей $(BEDT-TTF)_2X$. У недимеризованих солях, включаючи ті, що мають структури типу α -, θ - та β'' , зона провідності номінально заповнена на три чверті, а нормальна провідність може залишатися стабільною аж до відносно низьких температур. Коли димеризація сильна, як це зазвичай спостерігається в солях κ -, λ -, β - та β' -типу, систему можна приблизно описати як ефективну

наполовину заповнену зону, і ефекти електронної кореляції стають вираженими. Надпровідність з відносно високими температурами переходу, антиферромагнетизм, що включає локалізовані спіни, та різні спін-рідинні стани були широко вивчені в сильно димеризованих солях κ -(BEDT-TTF)₂X [40, 41].

Зв'язок з роботою [40] полягає у тому, що електронні фази, що утворюються в результаті хімічного заміщення та тиску в κ -(BEDT-TTF)₂X, розкривають кілька фундаментальних аспектів двовимірної фізики Мотта, а саме, перехід «метал-діелектрик», що переважно зумовлений електронними кореляціями при фіксованому заповненні зони. При низьких температурах перехід Мотта є переходом першого порядку та закінчується на критичній кінцевій точці температури цього переходу. Вище цієї кінцевої точки перехід переходить у кросовер. Поблизу критичної точки провідність демонструє критичну поведінку, яка задовольняє вимоги теорії масштабування. Отримані критичні показники свідчать про те, що взаємодіючі електрони, обмежені двовимірними площинами, можуть утворювати окрему багаточастинкову систему, яку не можна звести до звичайних спінових моделей [40].

З наближенням до переходу Мотта ефективна маса електрона не збільшується, а навпаки зменшується, що супроводжується розвитком псевдощілини. Поперек переходу Мотта однорідні спінові флуктуації розвиваються плавно, незважаючи на виражені зміни ступенів свободи заряду. У діелектричному стані Мотта спіни можуть утворювати або магнітно впорядкований, або квантово неупорядкований основний стан, залежно від геометрії решітки. Коли π -d-гібридизація незначна, основний стан є діелектричним і супроводжується конкуруючими нестабільностями, що порушують симетрію в секторі ґратки або в секторі заряду. Вони відповідають, відповідно, спін-пайєрлсівському стану та стану кристала Вігнера, причому реалізована фаза залежить від заданих параметрів зони. Під тиском кристал

Вігнера плавиться і перетворюється в незвичайну тривимірну електронну рідину, питомий опір якої демонструє кубічну температурну залежність. Гібридизація з d-орбіталями металу створює π -d-гібридний багатозонний метал, що характеризується сильно зонно-залежними спіновими флуктуаціями, які можуть бути як феромагнітними, так і антиферомагнітними. Подальше збільшення гібридизації індукує фазовий перехід першого порядку до діелектричного стану з потрібною надструктурою, що включає ступені свободи як ґратки, так і заряду [40].

Електронна кореляція тісно пов'язана з виникненням порушення симетрії. Молекулярні кристали κ -(BEDT-TTF)₂X мають поверхні Фермі і, як очікується, залишаються металічними за відсутності достатньо сильних електронних кореляцій. Коли кореляції слабкі, їхній основний ефект полягає в перенормуванні електронних збуджень у квазічастинки. Цей режим відповідає металевій фазі κ -(BEDT-TTF)₂X, рідині, індукованій тиском, утвореній шляхом плавлення кристала Вігнера [40].

Однак, зі збільшенням ступеню кореляції, електронна система може стати нестабільною через зв'язок з додатковими ступенями свободи. У двовимірній, наполовину заповненій зоні, де електронна густина сумірна з ґраткою, перехід Мотта може відбуватися без звичайного порушення симетрії. У цьому переході основні зміни пов'язані з ймовірностями подвійного заповнення та утворення порожніх зон, а не з появою нового просторового порядку. Така поведінка характерна для κ -(BEDT-TTF)₂X [40].

Таким чином, дослідження κ -(BEDT-TTF)₂X суттєво поглибили розуміння фундаментальної фізики переходу Мотта, тоді як дослідження (DCNQI)₂M розширили діапазон кореляційно-орієнтованих явищ, доступних у молекулярних матеріалах.

У роботі [41] було сказано, що молекули BEDT-TTF дозволяють синтезувати численні двовимірні метали, відмінні від квазіодновимірних систем, таких як сполуки тетраметилтетраселенафульвалену (TMTSF). Було показано, що синтез та дослідження широкого спектру солей BEDT-TTF суттєво покращили розуміння ролі топології поверхні Фермі в молекулярних провідниках. Згідно досліджень ЯМР κ -(BEDT-TTF)₂X, вказаних у роботі [41], було зроблено наступні висновки: 1) солі κ -(BEDT-TTF)₂X є сильно корельованими електронними системами, що характеризуються вираженими антиферромагнітними спіновими флуктуаціями. Їхні металеві та діелектричні фази можна зрозуміти в рамках переходу Мотта з контрольованою смугою пропускання; 2) надпровідний стан, що виникає при переході з металевої фази при низьких температурах, має переважно симетрію спаровування d-електронів; 3) антиферромагнітно впорядкований стан, що розвивається в діелектричній фазі при низьких температурах, має відповідну спінову структуру; 4) Надпровідна та антиферромагнітна фази безпосередньо примикають одна до одної на фазовій діаграмі та розділені фазовим переходом першого роду; 5) Поблизу переходу Мотта металева фаза демонструє псевдощілинну поведінку при температурах вище температури надпровідного переходу T_c [41].

Вимірювання теплоємності є важливим інструментом для дослідження фундаментальних властивостей органічних провідників, включаючи їх низькоенергетичні електронні стани. Різні типи фазових переходів можна виявити, вимірюючи теплоємність як функцію температури та магнітного поля. Визначення ентропії та ентальпії переходу надає пряму інформацію про впорядкування мікроскопічних ступенів свободи, пов'язаних з молекулами та електронами провідності [42].

Солі κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl та дейтерований (який містить атоми дейтерію) κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br демонструють зменшення параметра

теплоємності γ при моттівському переході. Така поведінка узгоджується з відкриттям зарядової щілини в діелектричному стані Мотта. Поблизу межі фаз Мотта на γ сильно впливає склоподібне замерзання етиленових кінцевих груп. Вимірювання залежності швидкості охолодження в поєднанні з точним контролем хімічного тиску шляхом часткової дейтерації виявили систематичні зміни термодинамічних параметрів [42].

Сильнозв'язковий характер надпровідності в κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ та κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, ймовірно, є невід'ємною рисою надпровідників κ -типу зі значеннями T_c приблизно 10 К. Їхня низькотемпературна теплоємність узгоджується з вузловою надпровідною щілиною. Порівняння зі сполуками κ -типу, що мають нижчі значення T_c , свідчить про те, що сила зв'язку зменшується зі зменшенням співвідношення U/W у надпровідній фазі, де U та W позначають ефективну кулонівську взаємодію та електронну ширину смуги пропускання відповідно [42].

Робота [43] містить обчислювальні результати, отримані за допомогою методу опису двох підкритичних ізотерм рідини Леннарда-Джонса – модельної системи, яка складається з частинок, що знаходяться у відносно вільному русі, які взаємодіють між собою через короткодіюче відштовхування та далекодіюче притягання. Розраховані величини у [43] – це тиск переходу, густини та певна кількість теплоти. Узгодження з відповідними значеннями для аргону досить добре, за винятком критичної області, де моделювання є нереалістичним, оскільки воно не враховує великих коливань густини, та для властивостей газу при дуже низьких температурах, де потенціал Леннарда-Джонса, як сказано у [43], є недостатнім.

Для системи Леннарда-Джонса термодинамічні властивості твердого тіла обчислюються вздовж трьох різних ізотерм методом Монте-Карло. Але при

наднизьких температурах відбуваються великі коливання тиску, і метод Монте-Карло стає незастосовним. Для цього випадку у [43] представлено модель комірки для потенціалу Леннарда-Джонса з видаленим притягувальним хвостом, у діапазоні густини, що простягається до густини фактичного твердого тіла. Притягувальна частина потенціалу потім поступово відновлювалася. Це знову забезпечує оборотний ізотермічний шлях, який дозволяє визначити вільну енергію твердого тіла [43].

В однофазній області термодинамічні властивості системи Леннарда-Джонса показані як досить добре відомі. Коли густина занадто висока для застосування віріального розкладу або результатів інтегральних рівнянь, ці властивості отримують за допомогою обчислень методом Монте-Карло або молекулярної динаміки [44–51]. Ці результати було найбільш детально розглянуто та обговорено в роботі [49].

Крива тиск-об'єм, отримана у роботі [46], демонструє петлю ван дер Ваальса в перехідній області. Однак кількості точок даних недостатньо для виконання точної побудови рівних площ Максвелла і, таким чином, для визначення тиску фазового переходу.

В області температур плавлення у [46] було виявлено в кількох випадках, що крива тиск-густина складається з двох гілок. Одна гілка відповідає однорідному твердому стану, а інша – чистій рідині. Для системи з 32 частинок в перехідній області спостерігаються випадкові стрибки з одного стану в інший. Однак ці стрибки рідкісні, тому простір конфігурації не може бути адекватно дискретизований. Отже, тиски переходу системи з 32 частинок не можуть бути визначені точно. Для більших систем, таких як система з 864 частинок, єдині спостережувані переходи відбуваються з рідини в тверде тіло, і тиск переходу неможливо визначити безпосередньо [46].

Також було показано, що рівноважні властивості системи атомів Леннард-Джонса дуже схожі на властивості аргону [52]. Згідно [52] багаточастинкові системи атомів Леннард-Джонса мають розділятися на дві фази, що призводить до великих коливань і дуже повільного наближення до рівноважного стану. Також, було заявлено про труднощі з вибірконим охопленням всіх відповідних областей конфігураційного простору. Як результат, досі отримано лише обмежену кількість кількісних результатів.

В області конденсації система з великої кількості частинок демонструє великі флуктуації густини через свою схильність до розділення на області різної густини. З подібною проблемою раніше зіткнувся Ротенберг у своєму дослідженні системи з 256 твердих сфер, кожна з яких вбудована в притягувальну яму [53]. Ротенберг спостерігав петлю ван дер Ваальса в перехідній області, що супроводжувалось флуктуаціями настільки великими, що неможливо було зробити жодних кількісних висновків.

З сучасних досліджень, що стосуються BEDT-TTF та солей на його основі, варто відмітити роботу з надпровідності [54]. Згідно роботи [54], надпровідність, що виникає поблизу нестабільності впорядкування зарядів, привертає значний інтерес з ранніх стадій досліджень надпровідності. В останні роки можливе співіснування впорядкування зарядів та надпровідності в купратах та металах ще більше стимулювало інтерес до цієї теми. У цьому посиланні було описано особливості органічних надпровідників на основі BEDT-TTF з молекулярною упаковкою типу β'' , в яких перехід впорядкування зарядів відбувається поблизу надпровідного переходу. При температурі впорядкування зарядів ультразвукові вимірювання виявляють розм'якшення кристалічної решітки, тоді як вимірювання за допомогою ^{13}C -ЯМР показали збільшення швидкості ядерної спин-граткової релаксації, поділеної на температуру, $1/T_1T$. Ці результати свідчать про те, що низькоенергетична динаміка заряду активується поблизу переходу впорядкування

зарядів, що підтверджує механізм надпровідного спарювання, опосередкований флуктуаціями заряду за низьких температур [54].

У роботі [55] сказано, що більшість органічних надпровідників мають відповідні заповнення зон, зазвичай на половину або на чверть. На противагу цьому, неорганічні надпровідники, включаючи купрати з високою T_c та надпровідники на основі заліза, часто вивчалися шляхом систематичної зміни концентрації носіїв.

У 1990-х роках почали визнавати, що органічні провідники підходять для вивчення сильно корельованих електронних систем [56–61]. Хоча кристалічні структури молекулярних матеріалів є складними, зони провідності мають просту структуру, яка добре відтворюється перекриваючими граничними орбіталями молекул, як це відтворюється за допомогою розширених наближень Хюккеля та сильного зв'язку [59–62]. На додаток до простоти зонної структури, настроюваність постійних решітки за тиском є сприятливою для дослідження фізичних властивостей, що залежать від параметрів. Тиск змінює перекриття орбіталей разом з параметрами решітки, і, отже, впливає на ключові параметри корельованої електронної фізики, такі як кінетична енергія електронів провідності та сила взаємодії між електронами. Таким чином, дослідження тиску на сполуках BEDT-TTF типу к виявили конкретну картину переходу Мотта, контрольованого смугою пропускання, у наполовину заповнених системах, а саме в нелегованих системах [62].

У 2000-х роках експериментальні ознаки квантової спінової рідини у κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ призвели до подальшого інтересу до сполук κ -типу BEDT-TTF. Сполуки κ -BEDT-TTF мають рівнобедрені трикутні ґратки та демонструють антиферромагнітні порядки в ізолюючих станах Мотта, однак, було виявлено, що κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$, ізолятор Мотта з майже прямою трикутною ґраткою, не має

магнітного впорядкування, і було припущено, що він має безщільні збудження, що нагадують виродження Фермі при низьких температурах; результати, які стосуються основних станів, обговорюються у роботах [63–69].

Існує інший клас систем ван дер Ваальса – квазідвовимірні органо-неорганічні низьковимірні речовини, які характеризуються ван-дер-ваальсівською взаємодією молекул, подібно до органічних солей BEDT-TTF, але не може бути моттівським діелектриком. Такі речовини відомі, як адсорбовані органічні молекули на поверхні двовимірного шару графіту (графену). Адсорбція органічних атомів та молекул на графені призводить до зміни електронної структури графену, що дозволяє змінювати величину його електричної провідності. Однією з робіт, присвячених електронній конфігурації графену, можна відмітити [70]. Показано, що електронну структуру молекули-акцептора електронів, тетраціаноетилену (TCNE), на графені було досліджено за допомогою методу перших принципів, що базується на теорії функціоналу густини. Теоретично було продемонстровано, що графен р-типу може бути отриманий шляхом переносу заряду між органічною молекулою та графеном. Як концентрацію носіїв заряду, так і ширину забороненої зони в точці Дірака можна контролювати шляхом покриття органічних молекул. Спінове розщеплення та частково заповнені π^* -орбіталі аніон-радикала TCNE індукують спінову густину в шарі графену. Модифікація поверхні графену органічними молекулами може бути простим та ефективним методом контролю електронної структури графену в широкому діапазоні [70].

Робота [71] базується на тому, що графен як двовимірний кристал демонструє високу кристалічну якість, дозволяючи носіям заряду переміщатися на тисячі міжатомних відстаней без розсіювання [72, 73]. У [73] теоретично продемонстрували, що хіральні безмасові ферміони Дірака в графені поширюються анізотропно в періодичному потенціалі. Це відкриття свідчить про можливість створення електронних схем на основі графену з використанням

відповідно розроблених періодичних структур поверхневого потенціалу без необхідності різання або витравлення з тривимірного графіту. Таким чином, очікується, що пристрої на основі графену матимуть багато переваг порівняно з традиційними пристроями на основі кремнію [70–73].

Однак точний контроль типу та концентрації носіїв у графені залишається складним завданням, особливо для легування р-типу [74]. На сьогоднішній день більшість зразків графену або були нанесені на підкладки SiO_2 , або вирощені на поверхнях SiC , і такий епітаксійний графен зазвичай легований електронами на підкладці [74]. Атоми лужних металів можуть бути нанесені на графен для вибіркового контролю концентрації носіїв n-типу в шарах графену. Однак розподіл атомів металу на поверхні графену зазвичай неоднорідний, і отримані заряджені домішки значно знижують рухливість носіїв [75]. Легування заміщення бором або азотом також є ненадійним, оскільки воно зазвичай вносить дефекти, які погіршують перспективні електронні властивості графену. Отже, розробка нових методів точного контролю типу та концентрації носіїв заряду в графені є як бажаною, так і вирішальною для подальшого розвитку наноелектроніки на основі графену. Крім того, чистий графен є напівпровідником без забороненої зони, рівень Фермі якого точно перетинає точку Дірака; однак, енергетична заборонена зона є важливою для практичного застосування пристроїв [75].

У [76] модифікували поверхню графену, використовуючи органічну молекулу $\text{F}_4\text{-TCNQ}$. При цьому було виявлено, що електрони переносяться з графену на адсорбовані молекули, що призводить до отримання графену, легovanого р-типом. Це відкриття дало можливість точного контролю типу та концентрації носіїв заряду в графені з використанням органічних молекул з різними електронними властивостями [76].

На основі вищевказаної інформації у [70] показано результати дослідження адсорбції тетраціаноетилену (TCNE) на графені з перших принципів та результуючу електронну структуру системи. TCNE – це молекула, в якій усі чотири атоми водню заміщені ціаногрупами, і вона є добре відомим компонентом молекулярних магнітів з високими температурами Кюрі [77]. Вона також є сильним акцептором електронів з великою спорідненістю до електрона та легко утворює молекулярні комплекси з переносом заряду, витягуючи електрони з сусідніх атомів або молекул [78, 79]. Хоча нейтральна молекула TCNE сама по собі не проявляє магнітних властивостей, її порожні молекулярні орбіталі є спин-поляризованими, що призводить до спин-поляризованої електронної густини, коли ці орбіталі заповнюються електронами [70].

Адсорбція атомів та молекул на графені відбувається через π -електронну взаємодію, тобто через перекриття р-орбіталей. У [80] досліджується процес адсорбції малих молекул на графені за допомогою розрахунків та показано наявність двох основних механізмів переносу заряду. Який з них є домінуючим, залежить від магнітних властивостей молекул, що адсорбуються. Ці механізми було пояснено через густину станів системи та орбіталі адсорбованих молекул. Результат, який було продемонстровано у [80], полягає у існуванні двох різних типів механізмів переносу заряду, коли молекули адсорбуються на графені. Один з них пов'язаний з орбітальною гібридизацією та відбувається для всіх молекул. Це призводить до невеликого переносу заряду у випадку процесів адсорбції, і він не залежить від розміру суперкомірок, коли вони достатньо великі, щоб знехтувати дипольною взаємодією (між сусідніми суперкомірками). Другий механізм переносу заряду відбувається, коли молекули є парамагнітними, і зумовлений положенням LUMO (найнижча вільна молекулярна орбіталь) та HOMO (найвища зайнята молекулярна орбіталь) молекули відносно точки Дірака на графені. Ці переноси заряду можуть бути дуже великими та сильно залежать від розміру

суперкомірки, що використовувалась в розрахунках, показаних у [80]. Було зроблено акцент на важливості розуміти різницю між різними механізмами під час розрахунку переносу заряду, щоб отримати кількісно надійні результати.

Стосовно адсорбції малих органічних молекул на графені, то, згідно роботи [81], графен р-типу можна отримати шляхом модифікації графену молекулами-акцепторами електронів, що отримано через електронну структуру тетраціаноетилену (TCNE), адсорбованого на графені. Стабільність адсорбції TCNE на графені змінюється залежно від молекулярного покриття через конкуренцію між міжмолекулярними відштовхувальними електростатичними взаємодіями та взаємодіями молекула-підкладка. Зі збільшенням покриття TCNE рівень Фермі зміщується вниз відносно точки Дірака, забезпечуючи простий та неруйнівний спосіб контролю концентрації дірок у графені [81].

Адсорбцію малих окремих молекул на графені можна оцінити за допомогою квантово-механічних розрахунків, заснованих на теорії функціоналу густини (DFT) [82, 83]. За допомогою методів DFT може легко враховувати періодичні граничні умови, необхідні для моделювання графенового листа, і може бути використаний для розрахунку адсорбційних властивостей довільної молекули. Однак надійність результатів, отриманих за допомогою найбільш широко використовуваних обмінно-кореляційних функціоналів DFT, таких як локальне наближення густини (LDA) та узагальнене градієнтне наближення (GGA) [85, 86] часто є недостатньою. Зокрема, виключення нелокальних електронних кореляцій може сильно вплинути на розраховані адсорбційні властивості, оскільки взаємодія гостьових молекул з графеном містить великий внесок від сил дисперсії Лондона нелокального походження.

Нещодавно було розроблено кілька методів дослідження, починаючи від емпіричних корекцій та включення нелокальних кореляційних членів, таких як у

ван-дер-ваальсовій функції густини (vdW-DF), до повністю нелокальних, але обчислювально громіздких методів, таких як наближення випадкових фаз [85–88].

Для дослідження адсорбції малих органічних молекул на графені з метою визначення як величини, так і характеру взаємодії у [81] використовували зворотну газову хроматографію для визначення ентальпій адсорбції молекул у газовій фазі на графені. Показано, що цей метод дозволяє безпосередньо вимірювати ентальпії адсорбції летких органічних сполук на заданій поверхні та раніше використовувався для визначення поверхневих та взаємодіючих властивостей різних матеріалів на основі вуглецю, включаючи графіт, вуглецеві нанотрубки та активоване вугілля [89–92].

У іншій роботі, присвяченій адсорбції як органічних, так і неорганічних молекул на графені розглядаються сучасні дослідження, що стосуються концентрації носіїв заряду та електронних заборонених зон на графені з адсорбованими молекулами [93]. Основна увага приділяється взаємодії між поверхнею графену та адсорбованими молекулами, включаючи малі молекули газу, такі як H_2O , H_2 , O_2 , CO , NO_2 , NO та NH_3 або органічні молекули, такі як $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ [94].

У [93] сказано, що дослідження впливу молекулярної адсорбції на графен показують, що сильна маніпуляція електронною структурою графену, включаючи легування р- та n-типу, може бути досягнута за допомогою адсорбованих молекул. Далі показано, що модифікація електронної структури графену шляхом простої молекулярної адсорбції є очевидною. Отримані зміни в електронній структурі сильно залежать від характеру міжмолекулярних взаємодій та взаємодій молекула-графен. Одним зі способів зміни електронної конфігурації графену є перенесення заряду до графену або з нього до молекули. Залежно від їхнього потенціалу, адсорбати можуть викликати легування р-типу або n-типу [93].

Відкриття забороненої зони в графені принципово вимагає зниження симетрії точкової групи, щоб зони провідності та валентні зони більше не вироджувалися в точці Дірака в зарядово-нейтральному графені. Цей принцип лежить в основі кількох широко обговорюваних підходів до інженерії забороненої зони в графені, включаючи інженерію деформації [94, 95], просторове обмеження, наприклад, шляхом виготовлення графенових нанострічок [96, 97] та контроль електронної густини за допомогою гібридизації адсорбатів, описаної, наприклад, у [98].

Однак усі ці підходи мають значні обмеження, коли метою є відкриття забороненої зони, зберігаючи при цьому напівпровідні властивості графену. Наприклад, експериментально було зареєстровано ширину забороненої зони 0,26 еВ для адсорбованих частинок графену на підкладці SiC [99]. Потім у цій самій роботі було сказано, це не є справжньою забороненою зоною, оскільки графен сильно легований n-типом, а хімічний потенціал, або рівень Фермі, не лежить у межах цієї забороненої зони. Сказано, що застосування перпендикулярного електричного поля відкриє заборонену зону до 0,25 еВ у гетероструктурах графену [100]. У [100] було додано, що зусилля щодо відкриття забороненої зони без суттєвого зниження рухливості носіїв заряду видаються більш перспективними, коли вони базуються на відповідних адсорбатах, які можуть контролювати ширину забороненої зони графену, за умови, що вплив навколишнього середовища можна мінімізувати та зробити незначним.

Порівняння адсорбції органічних молекул на чистому графені зі сполуками графіту/графену зі фтором (фторграфіт/фторграфен), які можна отримати при високих температурах, описано в роботі [101]. У [101] було досліджено адсорбцію п'яти малих органічних молекул – ацетону, ацетонітрилу, дихлорметану, етанолу та етилацетату – на фторграфені та фторграфіті за допомогою зворотної газової хроматографії та теоретичних розрахунків. Цей комбінований експериментальний

та обчислювальний підхід дає нове розуміння сили та природи адсорбції малих органічних молекул на фторованих поверхнях на основі графену [101].

Згідно [101], ентальпії адсорбції, виміряні на фторграфіті, коливалися від -7 до -13 ккал/моль⁻¹ і були до 2 ккал/моль⁻¹ менші, ніж ті, що були виміряні раніше на чистому графені/графіті, що вказує на вищу спорідненість органічних адсорбованих молекул до фторграфену, ніж до графену. Вимірювання проводилися при покритті поверхні від 2% до 20%, за винятком дихлорметану, для якого нижня межа покриття становила 0,2%. Аналіз отриманих значень ентальпії адсорбції показав, що ацетон, ацетонітрил та етанол мають тенденцію до скупчення на поверхні фторграфену/фторграфіту, тоді як дихлорметан та етилацетат демонстрували відносно незалежні від покриття ентальпії адсорбції.

Експериментальні дані, викладені в [101], були підібрані за допомогою моделі адсорбції Ленгмюра, яка дозволила визначити ентропію адсорбції. Кластеризацію етанолу, ацетонітрилу та ацетону на поверхні фторграфену/фторграфіту у [101] пояснюють тонким балансом між внутрішньокластерними взаємодіями та зв'язуванням кластера з поверхнею.

Адсорбція малих молекул може бути використана для налаштування електричних властивостей 2D-матеріалів і відіграє важливу роль у процесах, пов'язаних з масовим, газовим та електрохімічним зондуванням [102–104]. Оскільки всі типи сенсорів потребують контакту між аналітом та активним матеріалом для отримання вимірюваної реакції, розуміння сили та природи взаємодії між адсорбованими молекулами та чутливими поверхнями є вирішальним [105]. Фторографен та фторграфіт можуть бути використані для розробки сенсорів, в яких специфічність досягається завдяки взаємодії між адсорбованою молекулою та підкладкою, що складається з фторграфену [106]. Окрім застосувань, такі матеріали є перспективними для розділення та зберігання

газів [107, 108]. Адсорбція на графені визначається переважно силами дисперсії Лондона [109]. Деяка кількість теоретичних досліджень, що стосуються адсорбції малих молекул на фторграфені, свідчить про те, що цей матеріал може бути корисним для зберігання водню [110, 111].

Ентальпія адсорбції на поверхнях зазвичай досліджується за допомогою адсорбційної калориметрії, температурно-програмованої десорбції або рівноважних ізотерм адсорбції [112]. Також відома зворотна газова хроматографія (IGC) як метод вивчення процесів адсорбції [113, 114]. Ентальпія та ентропія адсорбції, а також їх залежність від покриття поверхні, можуть бути отримані безпосередньо з вимірювань методом IGC. Також було показано, що IGC дає ентальпії адсорбції, що відповідають тим, що отримані за допомогою інших експериментальних методів, наприклад, [115].

Квантово-хімічні розрахунки є цінними інструментами для характеристики міжмолекулярних взаємодій. Однак обчислювальне визначення природи та сили зв'язку молекули з графеном часто є складним завданням, оскільки відповідні енергії зв'язку зазвичай малі та включають фізичні ефекти, такі як сили дисперсії Лондона, які важко надійно моделювати [116]. Загалом, адсорбційні взаємодії значно слабші, ніж хемосорбційні взаємодії [117].

Традиційні методи DFT з узагальненим градієнтним наближенням мають напівлокальний характер і тому не можуть описувати далекодіїні сили лондонської дисперсії, яка виникає внаслідок нелокальної кореляції електронів. Для подолання цього обмеження було розроблено різноманітні теоретичні підходи, описані у [118]. Ефективність окремих методів DFT зазвичай порівнюється з розрахунками скінченних молекулярних кластерів, що дозволяє ідентифікувати підходи, що підходять для даної системи [118].

Варто також відзначити роботу [119], яка присвячена DFT-аналізу молекул бензолу та нафталіну на моношарі графену. В рамках наближення локальної густини, теорії функціоналу густини та теорії псевдопотенціалу у [119] провели порівняльне дослідження молекулярної адсорбції на чистому графені. Структура sp^2 -зв'язків та електронна поведінка з нульовою щільною визначені як фундаментальні характеристики чистого графену, при цьому зв'язуючий π та антизв'язуючий π^* стани є виродженими. Було сказано, що при адсорбції атомів водню на чистому графені кріслоподібна конфігурація графену виявляється енергетично найстабільнішою структурою, що відповідає графану (полімер графену з атомами водню, причепленого до атома вуглецю). Оскільки всі чотири валентні електрони атомів вуглецю беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків з атомами водню, π -електронні зони видаляються із зонної структури графану. Відсутність цих смуг робить графан широкозонним напівпровідником з забороненою зоною. Крім того, було вказано, що структурна трансформація вуглецевого зв'язку від sp^2 до sp^3 -подібної гібридизації призводить до збільшення довжини зв'язку C–C з 1,41 Å до 1,49 Å. На відміну від графену, адсорбованого воднем, структури, адсорбовані бензолом та нафталіном, стабілізують графеновий лист, не викликаючи суттєвих змін його низькоенергетичних електронних властивостей [119].

Отже, перерахування та аналіз досліджень, що стосуються низьковимірних систем ван дер Ваальса, свідчить про те, що основна увага приділяється експериментальному вивченню фізичних властивостей органічних молекулярних кристалів на основі TTF і структур, що складаються з молекул бензолу на моношарі графену. З-поміж кристалів на основі TTF найчастіше фігурує BEDT-TTF. Значна кількість робіт в огляді присвячена дослідженню особливостей їхньої кристалічної структури, електронних, магнітних, транспортних і термодинамічних властивостей, а також використанню квантово-хімічних методів; насамперед це

теорія функціоналу густини, яка використовується для опису електронної структури та процесів переносу заряду.

Водночас огляд літератури показує, що теоретичні роботи, в яких описується саме взаємодія за допомогою потенціалу Леннард-Джонса, є порівняно нечисленними та здебільшого стосуються модельних систем із довільного набору простих частинок, а не низьковимірних систем, тим більше органічних молекулярних структур. Це обґрунтовує актуальність проведення досліджень, спрямованих на застосування модельного потенціалу Леннард-Джонса для опису міжмолекулярних взаємодій та структурних переходів у реальних низьковимірних системах ван дер Ваальса, а також структурних переходів та взаємодії молекул бензолу на моношарі графену, що розглядаються у дисертаційній роботі.

РОЗДІЛ 2.

СТРУКТУРНІ ПЕРЕХОДИ ТИПУ «ПОРЯДОК-БЕЗЛАД» У КРИСТАЛІ НА ОСНОВІ TTF

Запропонована у цьому розділі проста модель може описувати структуру та впорядкування зарядів у складних легованих органічних кристалах. Зпершу розглядається квазіодновимірна модель кристала зі стосами плоских молекул TTF-типу. У стос вводяться малі молекули, заповнюють кожен простір між великими молекулами. Взаємодія між усіма молекулами описується виразом для усередненого потенціалу Леннард-Джонса типу Джіріфалко. Показано, що малі молекули допанта знаходяться в двомінімумному потенціалі. Також показано, що у випадку електронейтральних молекул при низьких температурах, більших за абсолютний нуль, спостерігається флуктуаційне структурне впорядкування, що призводить до утворення флуктуаційних доменів за рахунок теплового руху молекул. Визначено структуру межі між флуктуаційними доменами. У випадку заряджених допантів поправка на електричну дипольну взаємодію робить систему по суті тривимірною, де існує сегнетоелектричне зарядове впорядкування всередині стоса та антисегнетоелектричне між стосами.

2.1. Аналіз квазіодновимірної моделі органічного кристалу TTF-типу

Дослідження міжмолекулярної взаємодії в органічному кристалі типу TTF починається з опису простої та наочної моделі, яка може описати структуру та впорядкування зарядів у складних легованих органічних кристалах. Розглядається квазіодновимірна модель кристала з ланцюжками (стосами) плоских молекул TTF-типу. У стосі молекул TTF-типу атоми або малі молекули (набагато менші, ніж TTF)

заповнюють кожен простір між ними. Взаємодія між усіма молекулами описується за допомогою формули для усередненого потенціалу Леннард-Джонса.

Аналіз міжмолекулярної взаємодії починається з опису квазіодновимірної моделі кристала ТТФ-типу, який складається із стосів, які схематично зображені на Рис. 2.1). Площини молекул у стосі перпендикулярні до напрямку самого стоса. Ця схема узгоджується зі структурними даними реальних кристалів типу ТТФ, які були розглянуті у попередньому розділі.



Рис. 2.1. Квазіодновимірна модель органічного кристалу ТТФ-типу. Жирні вертикальні відрізки прямих зображують проєкцію молекул вздовж великої осі. Літерою r позначено відстань вздовж стоса.

У цьому розділі ми описуємо взаємодію між атомами виразом потенціалу Леннард-Джонса [43, 120], який має такий вигляд:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.1)$$

де σ – відстань, на якій міжчастинковий потенціал дорівнює нулю, ε - глибина потенційної ями, та r – довільна відстань між двома частинками. Ці параметри

залежать від точного хімічного складу матеріалу. Існує також інша форма запису, яка буде надалі використовуватись:

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (2.2)$$

де r_0 – відстань, на якій потенціал досягає свого мінімального значення, тобто рівноважна відстань, ε – параметр, що характеризує положення мінімуму, r – довільна відстань між молекулами. Очевидно, що за умови $r = r_0$ потенціальна енергія приймає мінімальне значення та дорівнює $-\varepsilon$. Взаємодія між площинами великих молекул вздовж осі стоса має складну форму за типом потенціалу Джіріфалко [120, 121]. Форма потенціалу Джіріфалко подібна до форми Леннард-Джонса і включає усереднене значення взаємодії між різними атомами в сусідніх молекулах.

Щоб покращити провідні, надпровідні, магнітні, механічні властивості до кристала TTF-типу і розширити його практичне застосування, у простір між молекулами TTF-типу (великою молекулою) у стосі додаються допанти – наночастинки металів, атоми або малі молекули. Потенціал взаємодії між великими і малими молекулами, а також двома малими, можна записати в аналогічній формі:

$$U_{ls}(r) = \varepsilon_{ls} \left[\left(\frac{r_{ls}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ls}}{r} \right)^6 \right], \quad (2.3)$$

$$U_{ss}(r) = \varepsilon_{ss} \left[\left(\frac{r_{ss}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ss}}{r} \right)^6 \right], \quad (2.4)$$

де індекси ls (ss) характеризують потенціальну взаємодію між великою та малою (двома малими) молекулами. Потенціали Леннард-Джонса для взаємодії між великою та малою і між двома малими молекулами зображено на рис. 2.2.

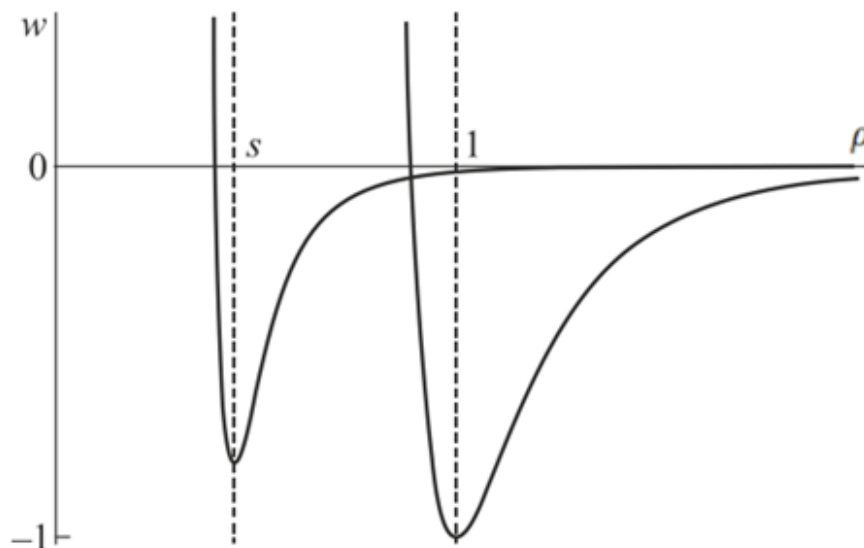


Рис. 2.2. Вигляд потенціалів Леннард-Джонса (2.3) і (2.4) для великої молекули (мінімум на 1) та допанта (мінімум на s) молекул. Осі позначені у безрозмірному вигляді як $w(\rho)$.

Для спрощення розрахунків було введено безрозмірні параметри для потенціалу і для відношення довільної відстані між молекулами до рівноважної відстані, які виглядають наступним чином:

$$\frac{r}{r_0} = \rho; \quad \frac{U}{\varepsilon} = w; \quad \frac{r_{ls}}{r_0} = s, \quad (2.5)$$

де r – відстань між великими молекулами, r_{ls} – рівноважна відстань між великою молекулою та допантом. За умови, коли параметр $r < r_0/2$, допant можна

помістити всередину молекулярного стосу, тобто у простір між двома великими молекулами. Для допantів, розташованих між великими молекулами, параметр s належить до діапазону $0 < s < 0,5$. Далі показано, що за умови $s > 0,5$, допant також притягується до великих молекул за рахунок ван-дер-ваальсівського притягання, при цьому не може заповнити простір між ними, але може зайняти простір на бічному боці стоса.

Далі розглянемо взаємодію одного допанта з двома великими молекулами. Показано, що взаємодія допанта з двома молекулами ТТФ-типу описується у вигляді суми потенціалів Леннард-Джонса і має вигляд двомінімумної потенціальної ями:

$$U_{ls}(r) = \varepsilon_{ls} \left[\left(\frac{r_{ls}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ls}}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_{ls}}{r-r_0} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ls}}{r-r_0} \right)^6 \right]. \quad (2.6)$$

У формулі (2.6) прийнято, що великі молекули розташовані в точках «0» і r_0 вздовж осі молекулярного ланцюжка. Для безрозмірних змінних (2.5) отримуємо вираз для безрозмірного потенціала:

$$w(\rho) = \left[\left(\frac{s}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{s}{\rho} \right)^6 + \left(\frac{s}{\rho-1} \right)^{12} - 2 \left(\frac{s}{\rho-1} \right)^6 \right]. \quad (2.7)$$

Кінцева формула двоямного потенціалу враховує симетричне моделювання великих молекул відносно осі w та графічно зображена на рис. 2.3 (вгорі):

$$w(\rho) = \left[\left(\frac{s}{\rho-\frac{1}{2}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{s}{\rho-\frac{1}{2}} \right)^6 + \left(\frac{s}{\rho+\frac{1}{2}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{s}{\rho+\frac{1}{2}} \right)^6 \right]. \quad (2.8)$$

Для двоямного потенціалу за допомогою простого диференціювання (2.8) можна знайти точки біфуркації, які показують місця, у яких силова (ван-дер-

ваальсова) компонента взаємодії між молекулами є найсильнішою. Кожна точка біфуркації допанта відносно ТТФ відповідає найнижчому значенню потенціальної енергії (див. рис. 2.3, внизу):

$$w'(\rho) = -\frac{12s^{12}}{\left(\rho-\frac{1}{2}\right)^{13}} + \frac{12s^6}{\left(\rho-\frac{1}{2}\right)^7} - \frac{12s^{12}}{\left(\rho+\frac{1}{2}\right)^{13}} + \frac{12s^6}{\left(\rho+\frac{1}{2}\right)^7}. \quad (2.9)$$

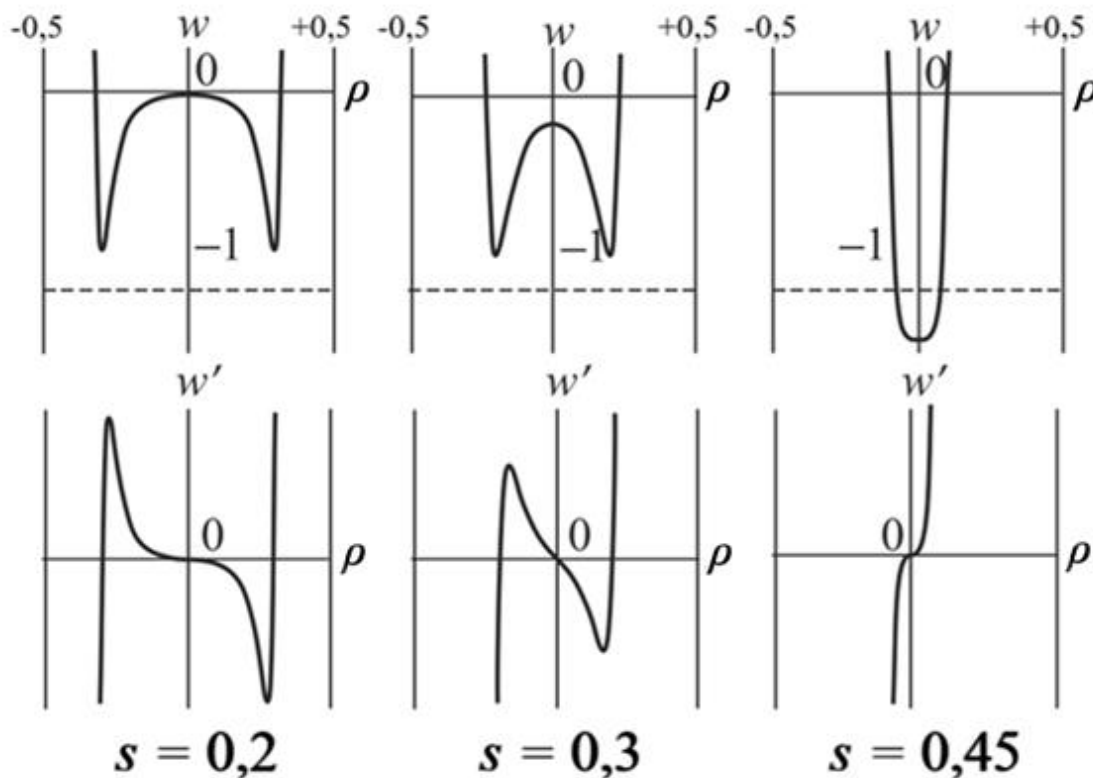


Рис. 2.3. Для допанта у стосі показані залежності безрозмірної потенціальної енергії $w(\rho)$ (вгорі) та сили електростатичного відштовхування $w'(\rho)$ (внизу) для різних значень параметра s . Допант знаходиться між двома молекулами ТТФ, які позначені як вертикальні відрізки прямих у $\rho = \pm 0,5$. Чітко спостерігається поступове зменшення висоти потенціального бар'єру при зростанні параметра s та його остаточне зникнення при $s = 0,45$.

На рис. 2.3 показано зміну просторової залежності потенціалу (2.8) для різних значень параметра s . На рисунку показано, що для параметра $s < 0,45$ допант знаходиться у полі потенціалу з двома мінімумами. У діапазоні параметра s від значень, близьких до нуля до $s \approx 0,2$ висота потенціального бар'єра h є незмінною, при цьому його ширина поступово зменшується (рис. 2.3 і рис. 2.4). Починаючи зі значення параметра $s \approx 0,2$ спостерігається зменшення висоти бар'єру, яке поступово прискорюється при подальшому зростанні параметра s , а при наближенні його значення до $s = 0,45$ зменшення висоти бар'єру різко сповільнюється, доки значення висоти врешті не досягне нуля. У цій точці (точці біфуркації) двоямний потенціал стає одноямним. Далі, диференціюючи вираз (2.8) отримуємо функцію (2.9), яка описує ван-дер-ваальсову силу взаємодії молекул $w'(\rho)$, нулі якої відповідають наступним екстремумам для безрозмірного потенціалу $w(\rho)$: середній екстремум відповідає максимуму, а два бічних – мінімумам. Далеко від точки біфуркації бічні екстремуми добре описуються апроксимаціями $r = r_s$ і $r = r_0 - r_s$, але це твердження не є справедливим поблизу точки біфуркації потенціальної взаємодії.

Висота потенційного бар'єру в двоямному потенціалі відіграє важливу роль для аналізу поведінки квазіодновимірної системи. На основі графічного зображення ван-дер-ваальсової взаємодії на Рис. 2.3 можна визначити висоту потенціального бар'єру, що описується формулою (див. Рис. 2.4):

$$h = U_{\max}(r) - U_{\min}(r), \quad (2.10)$$

де $U_{\min}(r)$ – потенціал у точці мінімуму, а $U_{\max}(r)$ показує значення потенціалу в найвищій точці (див. рис. 2.3). Ще раз підкреслимо, що за умови $0 \leq s \leq 0,2$, висота бар'єру h є максимальною і дорівнює 1 (у довільних одиницях), якщо нормалізувати її на ε . Якщо $s > 0,45$, тоді допант має один мінімум потенціальної енергії. Якщо s перевищує 0,5, тоді допант не може заповнити простір між

великими і розташовується на бічній стороні молекули TTF і подальший опис системи втрачає сенс.

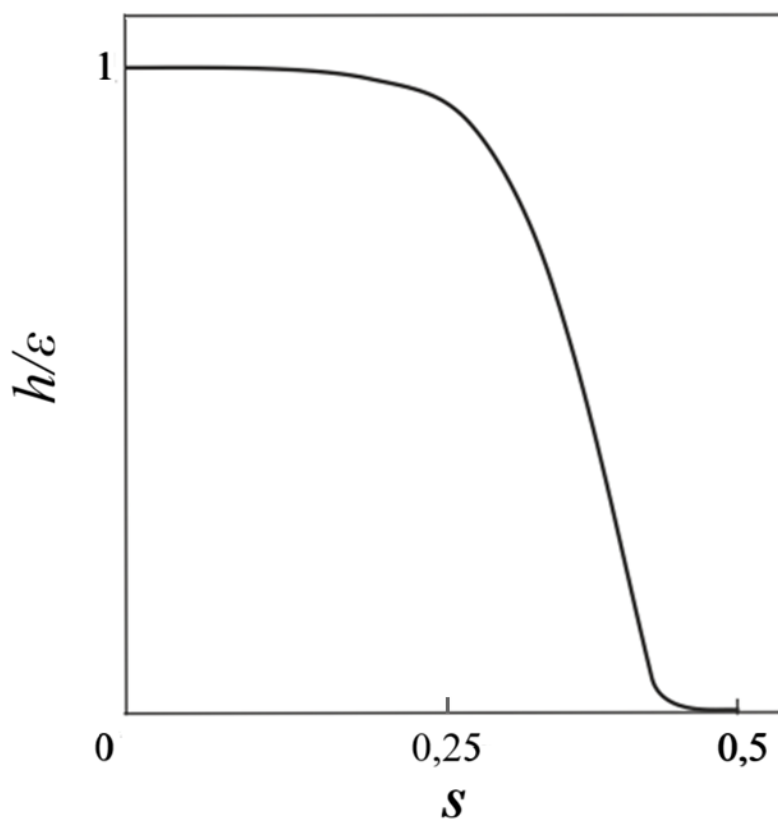


Рис. 2.4. Висота бар'єру h/ε двоямного потенціалу у безрозмірних величинах, яка залежить від параметра s . Висота бар'єру при $s \approx 0,20$ починає зменшуватись і зникає при $s = 0,45$.

Наступне міркування ми почнемо з того факту, що кожен допант знаходиться в полі двоямного потенціала між двома сусідніми молекулами TTF-типу. Без будь-якої взаємодії між сусідніми допантами їх потенціальна енергія описується формулою (2.6), а енергії в межах двоямного потенціалу є рівними. Набір допантів і двоямних потенціалів для кожного допанта показані на рис. 2.5.

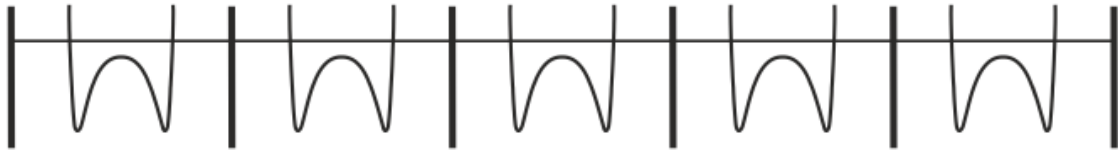


Рис. 2.5. Потенціальні ями, в яких знаходяться допанти без урахування взаємної взаємодії або в стані високої температури. Молекули ТТФ виділені жирними вертикальними відрізками прямої. Вид двоямного потенціалу при $s = 0,3$.

Рисунок зображує високотемпературний стан, в якому не існує впорядкованого стану допанти. Наявність двоямного потенціалу призводить до структурного переходу «порядок-безлад» [122, 123]. Однак цей перехід неможливий в строго одновимірних стосових системах. Середня кінетична енергія одного допанта $E_{\text{kin}} = \frac{3kT}{2}$ пропорційна термодинамічній температурі матеріалу. Відношення цієї енергії до висоти бар'єру $\frac{E_{\text{kin}}}{h}$ є основним параметром, який визначає температуру, за якої відбувається структурний перехід T_{ST} , коли може відбуватися перехід «порядок-безлад» [124]. Через величину $\frac{E_{\text{kin}}}{h} = 1$ висота бар'єру та T_{ST} пов'язані формулою:

$$h = \frac{3}{2}kT_{\text{ST}}. \quad (2.11)$$

За температур $T > T_{\text{ST}}$ невеликі за розміром допанти переміщуються через двоямний потенційний бар'єр або легко перескакують між ямами. За низьких температур $T \leq T_{\text{ST}}$ малі молекули залишаються нерухомими в одному із двох мінімумів. При низькій швидкості охолодження система існує при $T \approx T_{\text{ST}}$ досить тривалий час, а легуючі домішки досягають упорядкованого стану (див. нижче). При високій швидкості охолодження система швидко проходить момент

температури T_{st} , і відносно слабка взаємодія між малими молекулами не встигає їх упорядкувати [123].

Отже, співвідношення (2.11) визначає лише температуру, нижче якої малі атоми або молекули залишаються в одній із двох ям двоямного потенціалу. Тоді перехід «порядок-безлад» може відбуватися лише за рахунок взаємодії між сусідніми допантами. Зі зниженням температури зростають міжмолекулярні кореляції, і система ділиться на домени, розміри яких зростають зі зменшенням T . Оскільки перехід «порядок-безлад» неможливий в строго одновимірній системі, лише врахування взаємодії між сусідніми стосами забезпечує тривимірну поведінку та коректний опис структурного переходу.

2.2. Зменшення періоду ґратки при введенні електронейтральних допантив.

Показано, що після введення допанта відбувається зміщення великих молекул. Для цього розкладемо вираз потенціалу, вважаючи положення однієї великої молекули в точці 0, а положення другої молекули знаходимо за наявності великої і малої молекул:

$$\begin{aligned}
 U(r) &= \varepsilon \left[\left(\frac{s}{1+\delta} \right)^{12} - 2 \left(\frac{s}{1+\delta} \right)^6 + \left(\frac{1}{1+\delta} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1}{1+\delta} \right)^6 \right] \\
 &= \varepsilon [s^{12} - 2s^6 + 12\delta(s^6 - s^{12}) + 36\delta^2 - 1].
 \end{aligned}
 \tag{2.12}$$

Нове значення відстані між великими молекулами дорівнює за визначенням:

$$r = r_0(1 + \delta). \tag{2.13}$$

Умова мінімуму $\frac{\partial U}{\partial \delta} = 0$ призводить до виразу точки мінімуму, яка відповідає величині зміщення молекули:

$$\delta = -\frac{1}{6}(s^6 - s^{12}) < 0. \quad (2.14)$$

Із формул (2.13) і (2.14) слідує нове значення відстані між великими молекулами:

$$r = r_0 \left(1 - \frac{1}{6}(s^6 - s^{12}) \right). \quad (2.15)$$

Із формули (2.15) слідує, що після введення електронейтрального допанта відбувається зближення великих молекул (див. Рис. 2.6).

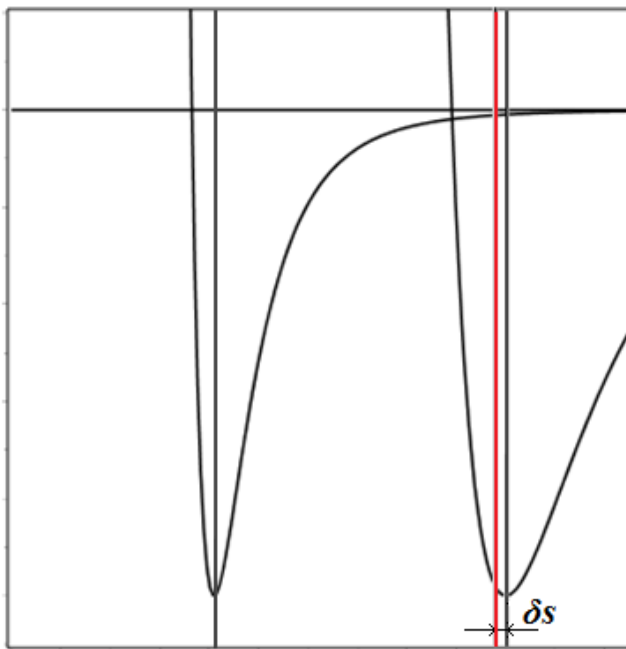


Рис. 2.6. Зміщення великої молекули відповідно до формули (2.14) і (2.15). Червона лінія показує нове положення великої молекули після легування зразка.

Таким чином, досліджено умови зникнення бар'єру залежно від параметрів системи. Таке зникнення бар'єра в температурній залежності відповідає структурному переходу типу порядок-безлад у стосі молекул – положення малої молекули з упорядкованого стає неупорядкованим при збільшенні температури. При зміщенні великої молекули на величину δ відбувається зменшення періоду коливань легуючої частинки і збільшення сил взаємодії між ними.

2.3. Флуктуаційні домени при взаємодії електронеутральних допантів

Розглянемо дві сусідні малі молекули легуючої домішки (див. рис. 2.7), та зафіксуємо положення однієї з них. Відстань $r_1 = 2r_s = 2sr_0$ відповідає найближчому положенню сусідніх мінімумів малих молекул легуючої домішки. Відстань $r_2 = r_0$ відповідає періодичному переміщенню в кристалі. Отже, на додаток до поля двох сусідніх великих молекул (потенціал подвійної ями для малої молекули легуючої домішки), ми отримаємо таку енергію взаємодії від сусідньої легуючої домішки:

$$\begin{aligned} U_{ss}(r_1) &= \varepsilon_{ss} \left[\left(\frac{r_{ss}}{r_1} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ss}}{r_1} \right)^6 \right] = \frac{\varepsilon_{ss}}{2^6} \left(\frac{1}{2^6} - 2 \right), \quad r_1 = 2r_s, \\ U_{ss}(r_2) &= \varepsilon_{ss} \left[\left(\frac{r_{ss}}{r_2} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ss}}{r_2} \right)^6 \right] = \varepsilon_{ss} s^6 (s^6 - 2), \quad r_2 = r_0; \end{aligned} \quad (2.16)$$

При будь-якому значенні $s < 0,5$ отримуємо наступну нерівність:

$$U_{ss}(r_1) < U_{ss}(r_2) < 0 \quad (2.17)$$

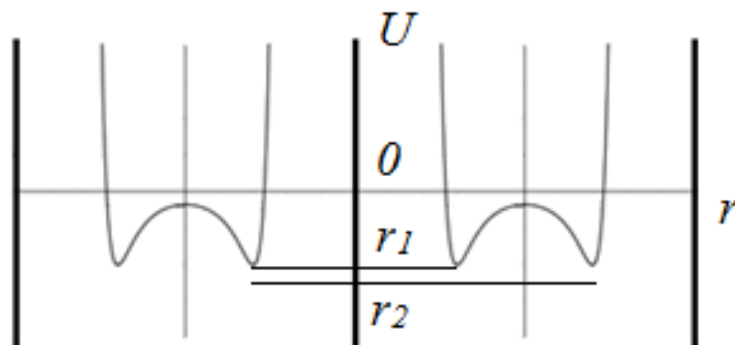


Рис. 2.7. Взаємодія двох сусідніх допантів при відстанях r_1 і r_2 між ними. Лівий допант має координату $-sr_0$. Правий допант при відстані r_1 має координату $+sr_0$, а при відстані r_2 — координату $(1-s)r_0$.

Ці значення відповідають мінімуму $U_{ss}(r_1)$ та максимуму $U_{ss}(r_2)$ двоямного потенціалу. Іншими словами, якщо два сусідні допанти притягуються та утворюють пари, період решітки подвоюється. Остаточне локальне впорядкування нейтральних допантів у флуктуаційному домені показано на рис. 2.8 (а). Через взаємодію допантів кожна друга молекула ТТФ притягує дві найближчі легуючі домішки. Запропонована тут модель є варіацією одновимірної моделі Ізінга, повний розв'язок якої був отриманий Ернстом Ізінгом [124].

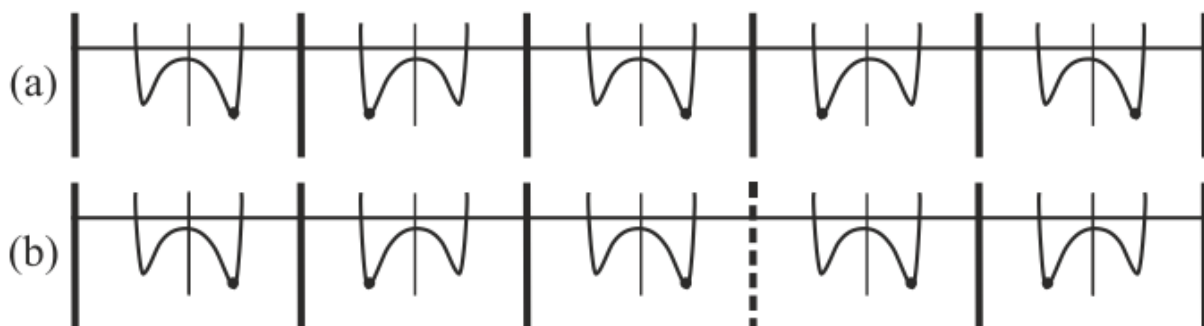


Рис. 2.8. (а) Потенціали та розташування малих нейтральних молекул у флуктуаційному домені; (b) Межа флуктуаційного домену показана пунктирною лінією.

Розглянута взаємодія незаряджених малих домішок сумісна з моделлю «антиферромагнітного» ланцюга Ізінга. Порушення трансляційної симетрії в упорядкованому стані призводить до виникнення доменної структури. Два сусідні домени демонструють різні положення допантів і вони зміщені на період ґратки (стоса), див. рис. 2.8 (b). У самому домені період стоса подвоюється. Наближення до неупорядкованого стану можна описати як зменшення доменів до мінімального розміру (кілька періодів). Очевидно, що малі молекули домішки взаємодіють дуже слабо між сусідніми ланцюгами через значно більші відстані, ніж всередині стоса. Отже, тривимірне впорядкування малих домішок відбувається при дуже низьких температурах та флуктуаційним шляхом.

2.4. Флуктуаційні домени при зарядовому упорядкуванні

У випадку різної електронегативності малої молекули легуючої домішки (можуть бути атоми або наночастинки металу) та великої органічної молекули типу ТТФ відбувається перенесення заряду. В результаті молекули зазнають електростатичної взаємодії. Взаємодію допантів можна описати кулонівським потенціалом, оскільки вони мають достатньо малий розмір. Взаємодія між сусідніми допантами відбувається відповідно до формули (2.8) з додаванням кулонівського потенціалу. Введемо позначення для електростатичної взаємодії двох великих молекул W_{LL} та великих молекул з допантами W_{SL} :

$$W_{LL} = \alpha \frac{q^2}{r}, \quad W_{SL} = -\beta \frac{q^2}{r}, \quad \alpha, \beta > 0 \quad (2.18)$$

де α та β описують коефіцієнти пропорційності, залежні від форми великих молекул, а r – відстань між молекулами. Тут враховано різний знак зарядів молекул TTF і допантів.

Для визначення нової рівноважної відстані r_{sq} між малою і великою молекулами після допущення візьмемо похідну за r (у цьому випадку ми не використовуємо безрозмірні величини для відстані):

$$\varepsilon \left[-12 \frac{r_{ls}^{12}}{r^{13}} + 12 \frac{r_{ls}^6}{r^7} \right] + \beta \frac{q^2}{r^2} = 0; \quad (2.19)$$

Для того, щоб позбутися дробу у другому доданку, ми домножуємо вираз для взаємодії на r^2 :

$$\varepsilon \left[-12 \frac{r_{ls}^{12}}{r^{11}} + 12 \frac{r_{ls}^6}{r^5} \right] + \beta q^2 = 0. \quad (2.20)$$

Для визначення величини зміщення b перепозначимо відстань $r=a=1+b$, де b є малим:

$$\left[-\frac{1}{a^{11}} + \frac{1}{a^5} \right] + \frac{\beta q^2}{12\varepsilon r_{ls}} = 0; \quad (2.21)$$

$$\left[\frac{1}{(1+b)^5} - \frac{1}{(1+b)^{11}} \right] + \frac{\beta q^2}{12\varepsilon r_{ls}} = 0. \quad (2.22)$$

Для перетворення співвідношення (2.22), необхідного для визначення b використано формулу лінійного наближення з розкладанням у біноміальний ряд:

$$[(1 - 5b) - (1 - 11b)] + \frac{\beta q^2}{12\epsilon r_{ls}} = 0; \quad (2.23)$$

З формули (2.23) отримуємо вираз для обчислення зміни відстані між малою і великою молекулами:

$$6b + \frac{\beta q^2}{12\epsilon r_{ls}} = 0. \quad (2.24)$$

Остаточна формула для зміщення допанта має вигляд:

$$b = -\frac{\beta q^2}{72\epsilon r_{ls}} < 0; b \ll 1. \quad (2.25)$$

Нове значення рівноважної відстані між молекулою TTF та допантом, відповідно, дорівнює:

$$r_{lsq} = r_{ls}(1 + b) = r_{ls} - \frac{\beta q^2}{72\epsilon}. \quad (2.26)$$

Нове значення параметра s аналогічно набуває вигляду $s_q = s(1 + b)$.

Для оцінки приймаємо $0,2 < s_q < 0,5$. У такому випадку врахування електростатичного вкладу від перенесених між молекулами зарядів призводить до зближення всіх молекул і зменшення періоду ґратки. Знайдене значення відстані дає відносне зменшення періоду решітки.

Отже, період решітки зменшується, оскільки притягання великих та малих молекул переважає над відштовхуванням заряджених молекул з однаковим зарядом. Для заряджених молекул можна отримати енергії в правій та лівій ямах двоямного потенціалу залежно від положення сусідніх заряджених допантів аналогічно до (2.16).

Можливі різні конфігурації малих домішок, але найстабільніше їх розташування (впорядкування) показано на рис. 2.9 (а). Таке розташування вимагає

максимально можливої відстані між малими домішками. Усі домішки розташовані в лівих (або правих) ямах двоямних потенціалів.

Кулонівська взаємодія заряджених малих домішок також відповідає випадку «ферромагнітного» ланцюга Ізінга. Електростатичний потенціал забезпечує достатньо сильну взаємодію між молекулярними ланцюжками (стосами) в легованому кристалі. У цьому випадку пари протилежно заряджених молекул можна розглядати як електричні диполі з віссю вздовж ланцюга. Усередині ланцюга паралельне розташування диполів забезпечує мінімальну енергію [125].

На рис. 2.9 (а) всі домішки також можуть бути розташовані і в правих ямах двоямного потенціалу, і тоді в стосі є ще один домен у зарядово-впорядкованій структурі. Кристал із зарядженими молекулами може мати полікристалічну структуру. У стосі існують доменні межі між зарядово впорядкованими доменами, які показані на рис. 2.9 (b) та (c). Всі домішки можуть бути або зміщеними від межі [рис. 2.9 (b)], або наближеними до неї [рис. 2.9 (c)]. Електростатичні енергії цих доменних меж також різні. Таким чином, у ланцюжку ми маємо різні енергії електростатичної взаємодії на одну пару сусідніх атомів домішки:

$$W_a = \frac{q^2}{r_0}, \quad W_b = \frac{q^2}{2r_0(1-s)}, \quad W_c = \frac{q^2}{2r_0s}, \quad (2.27)$$

$$W_c > W_a > W_b.$$

Тут W_a , W_b , W_c – це енергії електростатичної взаємодії на одну пару всередині домену [рис. 2.9 (а)] та на межах [рис. 2.9 (b) та 2.9 (c)] відповідно. Незважаючи на те, що енергія W_b на доменній межі [рис. 2.9 (b)] є найменшою, кількість таких меж n_b визначається лише разом з кількістю меж [рис. 2.9 (c)] через їх топологічну природу $n_b = n_c \pm 1$. Оцінки (2.27) видаються більш коректними порівняно з диполь-дипольною взаємодією через малі відстані між диполями на межі вздовж ланцюга.

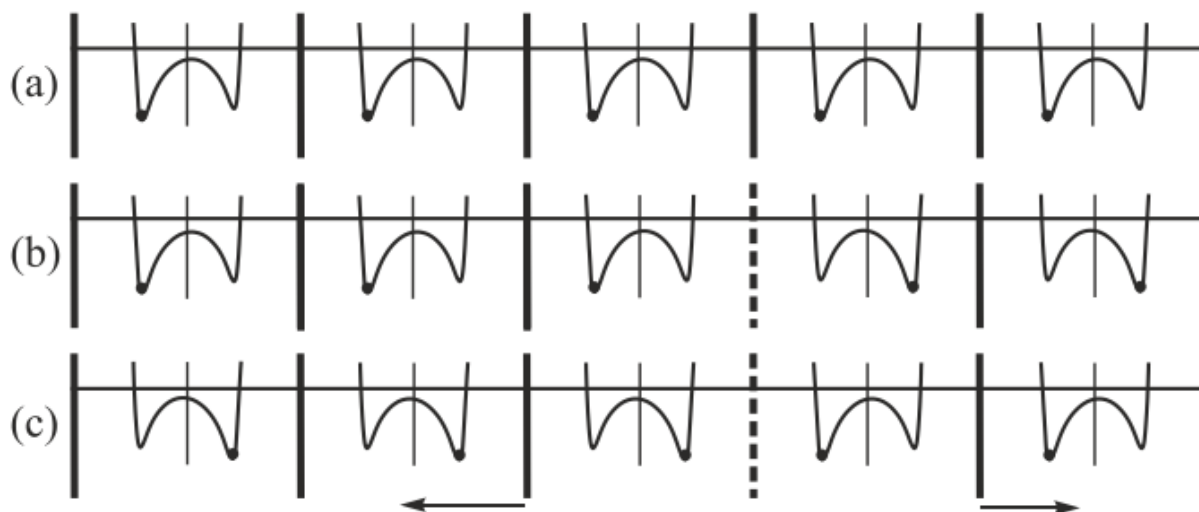


Рис. 2.9. (а) Стан упорядкування зарядів у ланцюжку. Показано один (направлений ліворуч) з двох можливих доменів; (b), (c) Домени та доменні межі у кристалі з зарядово упорядкованими допантами; (b) Ліво-права межа; (c) право-ліва межа, де стрілки показують орієнтацію електричних диполів у доменах.

У найближчих сусідніх стосах осі диполів перпендикулярні до лінії диполь-диполь. У цьому випадку розташування диполів антипаралельне [125]. Отже, шахове пакування [рис. 2.10 (а)] диполів у паралельних стосах забезпечує стабільність тривимірного впорядкування зарядів при структурному переході «порядок-безлад». Період решітки подвоюється в обох напрямках, перпендикулярних до стосів. Ця ідеальна шахова структура упаковки [рис. 2.10 (а)] може формуватися при повільному охолодженні [123]. Зародження доменів є незалежним, що призводить до нерівномірної трансляції шахової упаковки. Два типи утворених доменних стінок у шаховій структурі упаковки показано на рис. 2.10 (b) та (c).

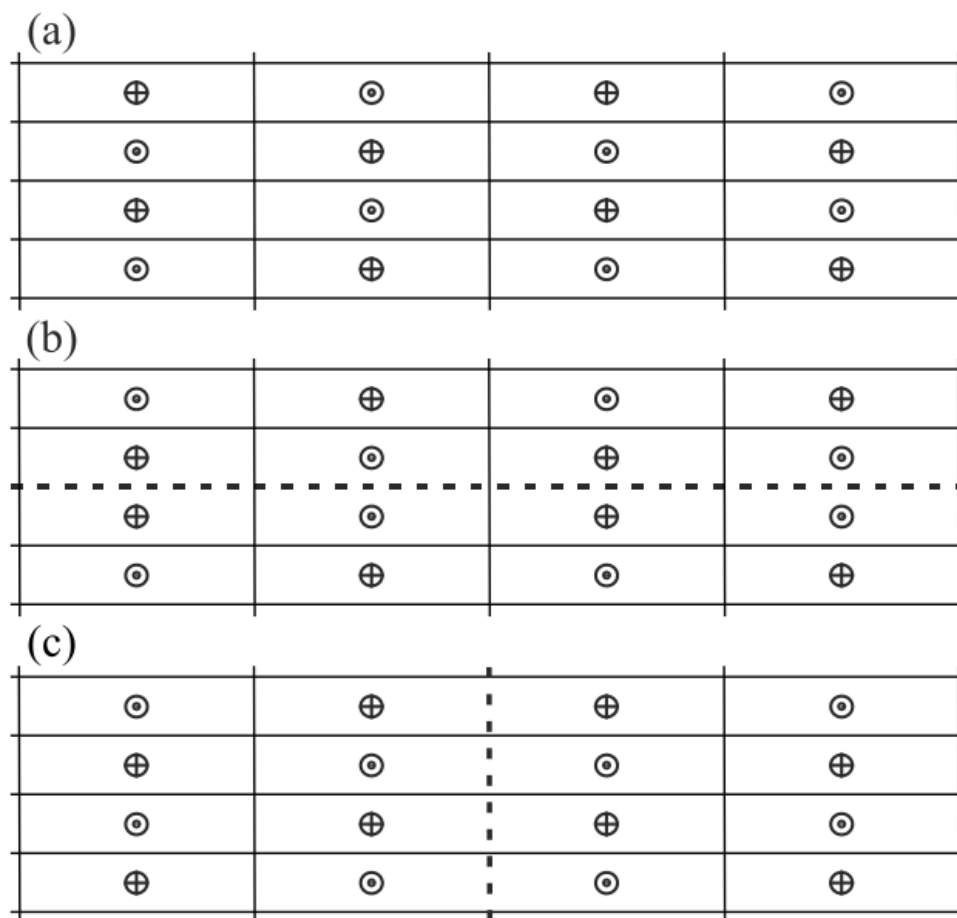


Рис. 2.10. (а) Поперечний переріз шахової упаковки для паралельних стосів у кристалі з зарядовим упорядкуванням. Прямокутники відповідають молекулам TTF-типу. Орієнтація диполів показана векторами вгору (крапка) та вниз (хрестик). (b), (c) Типи доменних меж у шаховій упаковці.

Розглянута вище ідеальна структура доменної шахової упаковки формується при відносно повільному охолодженні кристала. При високій швидкості охолодження зародження кількох доменів призводить до дуже коротких зарядових доменів у стосах та гранично малих доменів шахового пакування. Відпал призводить до коагуляції доменів у ланцюгах та в шаховій упаковці одночасно.

2.5. Висновки

У цьому розділі продемонстровано умови виникнення структурного переходу «порядок-безлад» в органічних шаруватих кристалах типу TTF. Наявність допантів у структурі молекул TTF-типу призводить до збільшення електропровідності, зміцнення структури кристалічної решітки і збільшення опірності деформаціям. Показано, що структурний перехід «порядок-безлад» відбувається при повільному охолодженні. Коли швидкість охолодження є досить повільною порівняно з кінетикою структурного переходу, цей перехід призводить до повного впорядкування. У такому «режимі повільного охолодження» низькотемпературна фаза, що реалізується, збігається з фазовою діаграмою термодинамічної рівноваги. Упорядкування заряджених допантів створює дипольний момент і спонтанну поляризацію по всьому кристалу без зовнішнього електричного поля. Всередині молекулярного стоса існує сегнетоелектричне впорядкування молекул, що має мінімальну енергію та вказано дві можливі структури доменних меж у стосах, що узгоджується з даними у реальних кристалах [126].

РОЗДІЛ 3.

СТРУКТУРНІ ПЕРЕХОДИ ТИПУ ЗМІЩЕННЯ І СТРУКТУРНІ ФАЗИ В МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСАХ TTF

3.1. Структурні фази кристалів BEDT-TTF

Цей розділ присвячено вивченню та описанню умов структурного переходу в органічному кристалі TTF-типу. На відміну від квазіодновимірної моделі, описаної у попередньому розділі, тут представлено двовимірну модель, яка демонструє залежність міжмолекулярної взаємодії від структурної орієнтації молекул. У цьому розділі розглянуто наступні структурні фази: α -тип, β -тип, θ -тип і κ -тип. Фаза з розташуванням молекул перпендикулярно осі стосу точніше називається β'' -фазою, як було раніше сказано у розділі 1, але для стислості надалі у розділі називатиметься структурою β -типу. Як і раніше, показано, що в чистому кристалі молекули взаємодіють одна з одною через силу ван дер Ваальса за типом потенціалу Джіріфалко. Структурний перехід полягає у зміні значення кута відхилення пласкої молекули відносно осі стопки. Цей перехід відбувається при додаванні малих заряджених атомів/молекул в кристал TTF переважно через електростатичний вплив з боку допантів. При цьому збільшується рівноважна відстань між молекулами TTF та зменшується площа їхнього контакту. Також розглянуто модель квадрупольної взаємодії, яка дозволяє точніше визначати форму потенціалу Джіріфалко. Комбінуючи квадрупольну та електростатичну взаємодії, можна отримати форму потенціальної ями.

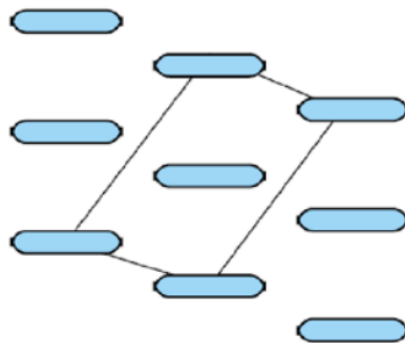
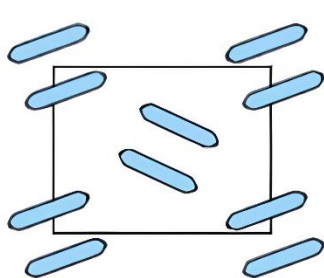
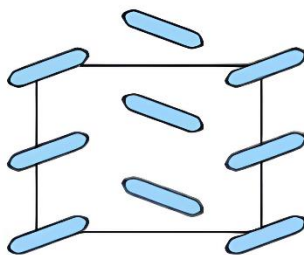


Рис. 3.1. β -типове вирівнювання органічних молекул в елементарній комірці $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ (відображено у вигляді паралелограма) [127, 128].

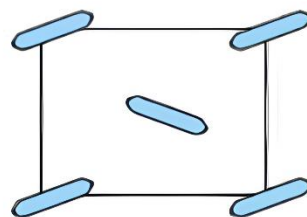
Розглянемо умови, за яких відбувається структурний перехід у модельному кристалі під час повільного охолодження. Молекулярна структура характеризується фазовим вирівнюванням молекул, яке визначається потенціальною взаємодією між дископодібними молекулами типу ТТФ, а також їх взаємодією з легуючими домішками. Існує сектор, де молекули утворюють елементарну комірку (див. рис. 3.1 і 3.2) [127, 128]. Показано, що якщо зразок легований певними молекулами, які розміщені між двома більшими молекулами ТТФ, відбудеться структурний перехід.



(a)



(b)



(c)

Рис. 3.2. (a) κ-фаза, (b) α-фаза, (c) θ-фаза.

Цей перехід призводить до нахилу молекул від їхнього горизонтального положення. У розділі показано, що додавання нейтральної легуючої домішки впливає на вирівнювання молекул BEDT-TTF, при цьому взаємодія всередині кристала здебільшого обмежується потенціалом ван дер Ваальса, що призводить до подвоєння періоду решітки. Легування зразка зарядженими молекулами напівпровідників змушує молекули TTF змінювати рівноважну відстань. Нахил відбувається через електростатичну взаємодію, тобто молекула BEDT-TTF відбирає електрони у домішки або віддає їх. Розподіл молекул здебільшого пов'язаний з енергетичною зоною напівпровідників, яка має заборонену енергетичну щілину між валентною та провідною зонами. Ця умова не дозволяє молекулам TTF вирівнюватися попарно, як це відбувається у випадку зв'язку з атомами металів або металічними сполуками та відповідно κ-фазового вирівнювання [див. рис. 3.2 (a)]. Коли вводяться неметалеві домішки, кристал переходить або в α-фазу, або в θ-фазу. Вони характеризуються ялинковим вирівнюванням молекул, що відрізняється рівноважною відстанню [див. рис. 3.2 (b) та (c)]. У попередньому розділі згадувалося, що молекули взаємодіють через потенціал Леннарда-Джонса:

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (\text{див. 2.2})$$

Ми вводимо аналог потенціалу Леннарда-Джонса, який описує середню міжмолекулярну або міжатомну взаємодію:

$$U(r) = \langle n_{\text{int}} \rangle \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (3.1)$$

де

$$\langle n_{\text{int}} \rangle = \frac{S_{\text{mol}}}{S_{\text{at}}}, \quad (3.2)$$

що в ідеалі є цілим числом, S_{mol} та S_{at} відповідають площам молекули та атомних поверхонь відповідно. Для контакту вузьких сторін молекул використовується співвідношення

$$\langle n_{\text{int}} \rangle = \frac{L_{\text{mol}}}{L_{\text{at}}}, \quad (3.3)$$

тобто відношення лінії контакту молекули до довжини атома. Коефіцієнт ε_0 відповідає глибині потенціальної ями, r_0 – рівноважній відстані, а r – змінній відстані між молекулами. Для таких складних систем ми використовуємо середні значення цих параметрів: $\langle \varepsilon \rangle$, $\langle r \rangle$, $\langle r_0 \rangle$.

Для опису взаємодії плоских молекул використовується підхід дискової моделі. Аналогічно до цієї моделі, ми розглядаємо плоскі молекули, які мають складнішу форму, ніж, наприклад, бензол. Ми замінюємо в площині складну форму плоских молекул безперервним прямокутником, який охоплює крайові атоми молекули ТТФ (рис. 3.3). У перпендикулярній проекції цих молекул ми також використовуємо безперервний прямокутник з товщиною в один атом. В результаті замість складних молекул ми отримуємо прямокутний паралелепіпед. Коли це необхідно, цей паралелепіпед доповнюється заокругленою оболонкою на відстані R_0 , яка позначає межі середнього атомного радіуса. Назвемо це: модель молекул – прямокутних паралелепіпедів (прямокутних пластин). Це модель прямокутних пластин.

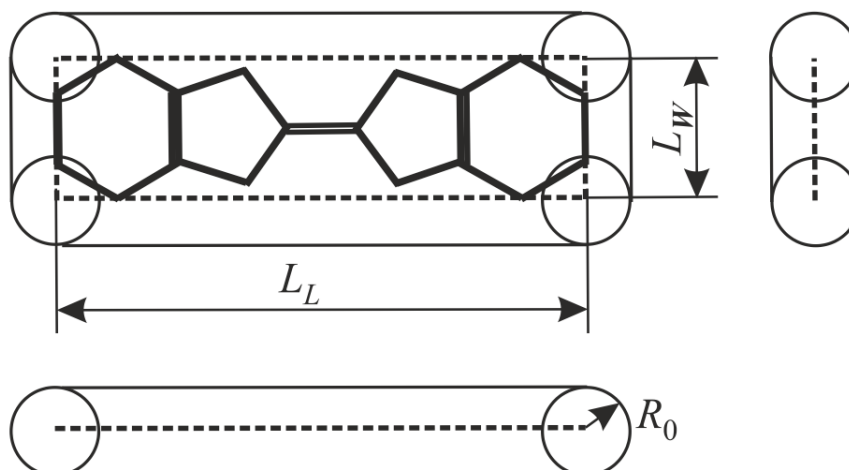


Рис. 3.3. Прямокутна пластинчаста модель молекули у формі прямокутного паралелепіпеда, накладеного на реальну структуру молекул BEDT-TTF. Ліворуч угорі показано площину молекули BEDT-TTF та її моделі. Праворуч угорі показано проекцію вздовж найдовшої осі молекули. Внизу показано проекцію модельного паралелепіпеда вздовж середньої осі. L_L та L_W – найбільший (довжина) та середній (ширина) розміри молекули. R_0 – середній атомний радіус під час взаємодії молекул.

Взаємодії для різних напрямків та прямокутної пластинчастої моделі молекул вже достатньо, щоб описати кристалічну структуру, дуже близьку до фази β -типу BEDT-TTF, яка показана на рис.

У β -фазовому вирівнюванні контакт двох молекул в одному стосі відбувається вздовж лінії їхніх електростатичних полів, які повторюють форми молекул (рис. 3.4 і 3.5). Енергія взаємодії між молекулами більша в місцях, де поля ван дер Ваальса торкаються одне одного, ніж у місцях, де ці поля перетинаються. Відомо, що молекула BEDT-TTF, модель якої розглядається, має десять атомів вуглецю та по вісім атомів водню та сірки ($C_{10}H_8S_8$). У (3.2) і (3.3) було показано,

що середня кількість атомів чисельно дорівнює співвідношенню розмірів молекул до розмірів атомів, з яких молекули складаються.

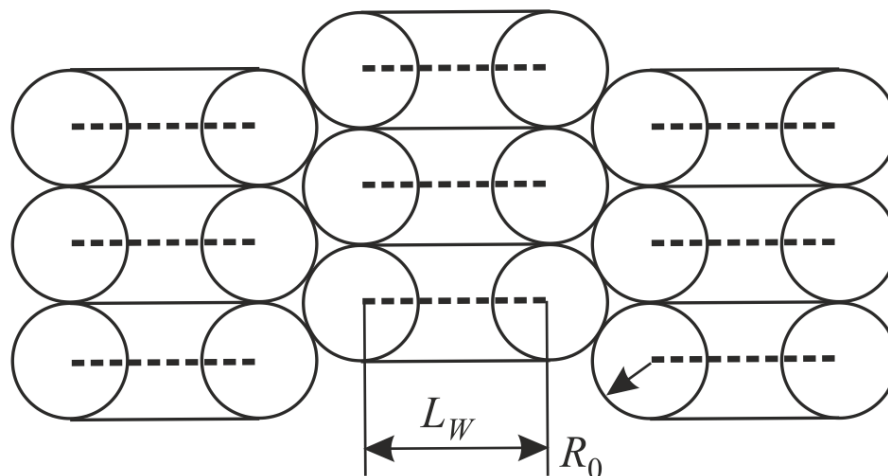


Рис. 3.4. Модель пакування молекул-пластин (BEDT-TTF) у кристалічній структурі β -фази без урахування квадрупольної взаємодії. Показано три стопки молекул. Відстань між площинами молекул та їхніми довгими кінцями $2R_0 = r_0$ – це середня відстань та рівноважна відстань між сусідніми атомами різних молекул. Погляд спрямований вздовж довгої осі молекул. Ми побачимо подібну картину в напрямку погляду вздовж середньої осі, замінивши L_W на L_L .

Міжмолекулярна сила пропорційна площі контакту двох взаємодіючих молекул. Взаємодія між органічними молекулами є складною і включає силу ван дер Ваальса, квадрупольну взаємодію та електростатичне відштовхування. Сили ван дер Ваальса утримують молекули притягуваними одна до одної на великих відстанях. Це обумовлено протилежними за знаком зарядами сусідніх молекул, розміщених на досить великій відстані, а сама молекула має електричне поле, яке швидко зменшується пропорційно квадрату відстані. Молекула BEDT-TTF складається з двох з'єднаних п'ятикутних кілець з шестикутними кільцями з двох

боків (так звані «бензольні» кільця). У наступних підрозділах ми розглянемо квадрупольну та електростатичну взаємодію молекул BEDT-TTF. При додаванні молекул (іонів) легуючих домішок неметалів, наприклад, йоду, структурна фаза кристала змінюється. В результаті ми отримуємо органічну сіль $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, де молекули нахилені під певним кутом θ . Цей кут залежить від таких параметрів легуючої домішки: 1) розміру допantu/аніону, 2) його заряду та 3) рівноважної відстані між молекулами.

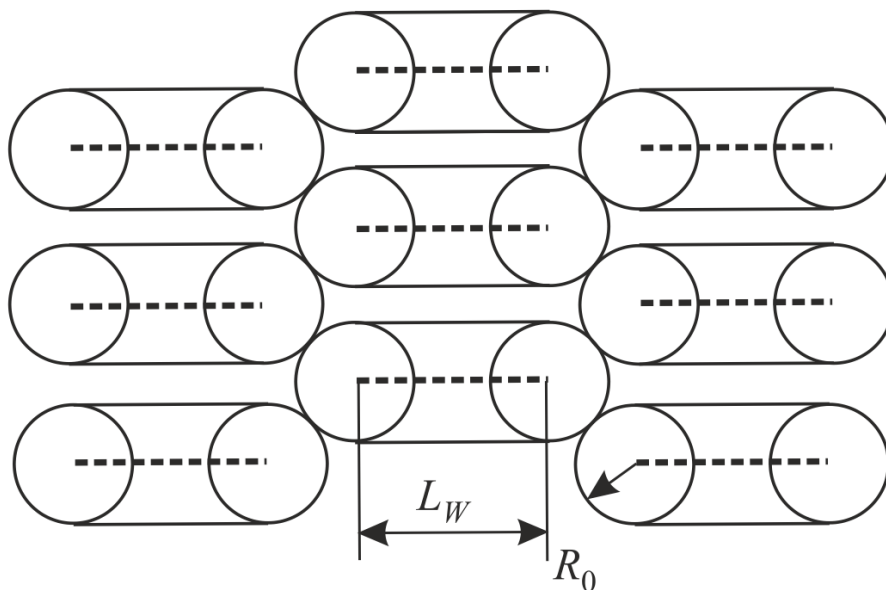


Рис. 3.5. Взаємодія молекул у β -фазі. Показано, що молекули взаємодіють через ван-дер-ваальсову та квадрупольну взаємодію, яка утримує їх на певній відстані.

Почнемо розгляд структур з β -фазового вирівнювання молекул (фази β -типу). Дана фаза характеризується паралельним розташуванням молекул, які складають елементарну комірку на прикладі β -(BEDT-TTF) (рис. 3.5). Саме така фаза була раніше розглянута для описання взаємодії молекул за потенціалом Леннарда-Джонса для чистого кристалу. Далі буде показано, що при легуванні кристалу

дрібними молекулами відбувається структурний перехід типу зміщення, який призводить до зміщення молекул від горизонтального положення. Згідно дисковій моделі, молекула має еліптичну форму. Збоку молекула не є зовсім пласкою, але вона має форму рисового зерна. Молекули взаємодіють між собою переважно через ван-дер-ваальсове притягання. Ця взаємодія повторює форму молекули та має радіус r_w , який називається радіусом ван дер Ваальса. Розглянемо елементарну комірку кристалу BEDT-TTF у β -фазі.

У β -фазі молекули розташовані паралельно одна одній та перпендикулярно осі стопки. Взаємодія між молекулами має досить складний вигляд, який включає у себе декілька видів потенціалів. Надалі ми розглядатимемо такі види взаємодії, як: 1) сили ван дер Ваальса; 2) кулонівське відштовхування; 3) квадрупольна взаємодія. Сили ван дер Ваальса полягають у тому, що на великих відстанях молекули притягуються одна до одної. Це відбувається, тому що заряди протилежних знаків молекули знаходяться на достатньо великій відстані, щоб сама молекула мала електричне поле, яке швидко зменшується при віддаленні від неї. В результаті отримуємо органічну сіль на основі TTF і поворот молекул на певний кут θ . Цей кут залежить від наступних параметрів допанту:

- 1) розмір молекули TTF;
- 2) заряд допанту;
- 3) рівноважної відстані між молекулами.

3.2. Квадрупольна взаємодія

Вираз для даного типу взаємодії має вигляд [129]:

$$U_{quad} = \frac{3Q^2}{4r^5} [1 - 5(\omega_1 \mathbf{n})^2 - 5(\omega_2 \mathbf{n})^2 + 2(\omega_1 \omega_2)^2 + 35(\omega_1 \mathbf{n})^2 5(\omega_2 \mathbf{n})^2 - 20(\omega_1 \mathbf{n})(\omega_2 \mathbf{n})(\omega_1 \omega_2)] = \frac{3Q^2}{4r^5} [3 - (5(\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2)) + 35\cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 - 20\cos \theta_1 \cos \theta_2], \quad (3.4)$$

де Q – квадрупольний момент, ω_1 і ω_2 - вектори - осі квадруполів, $\mathbf{n}$ - напрямок дії молекули, направлений вздовж радіус-вектора, що з'єднує центри квадруполів, θ - кут відхилення осі молекули від осі стоса.

Оскільки у досліджуваному нами випадку $\theta_1 = \theta_2$, тоді формула квадрупольної взаємодії набуде вигляду

$$U_{quad} = \frac{9Q^2}{4r^5} \left[1 - 10\cos^2 \theta + \frac{35}{3}\cos^4 \theta \right]; \quad (3.5)$$

тоді вираз потенціальної взаємодії молекул та допантів набуває вигляду:

$$U(r) = \langle n_{int} \rangle \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] + U_{quad}. \quad (3.6)$$

Коли значення $\cos \theta$ поступово зменшується від 1 до 0, квадратна частина (3.5) зменшується з 8 до 3, тобто майже в 3 рази. Збільшення кута призводить до збільшення глибини потенційної ями. Як зазначалося вище, α - і θ -фази характеризуються тим, що молекули в кристалі BEDT-TTF відхиляються на кут θ відносно осі стоса. Зміна кута між двох великих молекул пропорційна

концентрації молекул легуючої домішки в θ -BEDT-TTF [127, 128] або, іншими словами, сумі перенесеного заряду.

Квадрупольна взаємодія має найбільше значення, якщо молекули розташовані паралельно одна одній, причому поступово зменшується, коли молекули нахиляються відносно осі стопки. Нахил молекул відбувається внаслідок електростатичної дії молекул допантів. Енергія квадрупольної взаємодії зменшується внаслідок того, що коли молекули нахилені, що призводить до зменшення площі контакту. Варто зауважити, що пряма квадрупольна взаємодія не може призвести до відхилення молекул, але його величина залежить від кута, під яким молекули розташовані одна відносно одної, що впливає на форму потенціалу Джіріфалко.

3.3. Електростатична взаємодія

Подальший аналіз молекулярної взаємодії полягає в додаванні електростатичної взаємодії (відштовхування) під час легування кристалів та переносу заряду молекул. Це дає наступний вираз:

$$U_{Qq}(r) = \langle n_{\text{int}} \rangle \epsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] + \left[\frac{9Q^2}{4r^5} \left(\frac{r_0}{r} \right)^4 f(\theta) + \frac{q^2}{r_0} \right] \left(\frac{r_0}{r} \right), \quad (3.7)$$

де

$$f(\theta) = \left(1 - 10\cos^2\theta + \frac{35}{3}\cos^4\theta \right). \quad (3.8)$$

q – це заряд, що передається від домішки до молекули в заданій моделі, який є однаковим для всіх молекул. Для зручності порівняння потенціалів усі відстані зведені до безрозмірної форми $\frac{r_0}{r} = \frac{1}{\rho}$, аналогічно до (2.5) у розділі 2. Ми також вводимо безрозмірний потенціал:

$$u(\rho) = \left[\left(\frac{1}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1}{\rho} \right)^6 \right] + A_Q \left(\frac{1}{\rho} \right)^5 f(\theta) + A_q \left(\frac{1}{\rho} \right), \quad (3.9)$$

де

$$u(\rho) = \frac{U_{Qq}(r)}{\langle n_{\text{int}} \rangle \varepsilon_0}; \quad A_Q = \frac{1}{\langle n_{\text{int}} \rangle \varepsilon_0} \frac{9Q^2}{4r_0^5}; \quad A_q = \frac{1}{\langle n_{\text{int}} \rangle \varepsilon_0} \frac{q^2}{r_0}. \quad (3.10)$$

Залежність електростатичної взаємодії від відстані r є модельною величиною. Розглядаючи хвильову функцію основного стану носія заряду на молекулі як синусоїдальну функцію від кожної координати в прямокутному паралелепіпеді, найбільша густина зарядів знаходиться в центрі паралелепіпеда. Як модель ми вибираємо точковий заряд у центрі паралелепіпеда. Знаходження реального розподілу зарядів та реальної електростатичної взаємодії є складною проблемою, але зазначене наближення дає якісно правильну залежність. У цьому наближенні залежність електростатичної взаємодії від кута відхилення молекули навколо довгої осі молекули відсутня. На рис. 3.7 у наступному підрозділі показано вплив цих взаємодій (відштовхування) на розташування молекул BEDT-TTF у β -фазі з урахуванням кута відхилення молекул.

3.4. Міжатомна взаємодія в стопці з відхиленням молекул

Відстань між площинами молекул TTF в експериментах зменшується через нахил молекул. У цьому підрозділі описано, як змінюються взаємодії, коли молекули відхиляються (див. рис. 3.6). Перш за все, площа контакту плоских сторін молекули становить $\langle n_{\text{int}} \rangle = \frac{S_{\text{mol}}}{S_{\text{at}}}$. Площа контакту в площині двох сусідніх молекул до відхилення становить $S_{\text{mol}} = L_L L_W$. Після відхилення площа контакту стає рівною

$$S_{\text{defl}} = S_{\text{mol}} \left(1 - \frac{r_{Qq}}{L_W} \sin \theta \right). \quad (3.11)$$

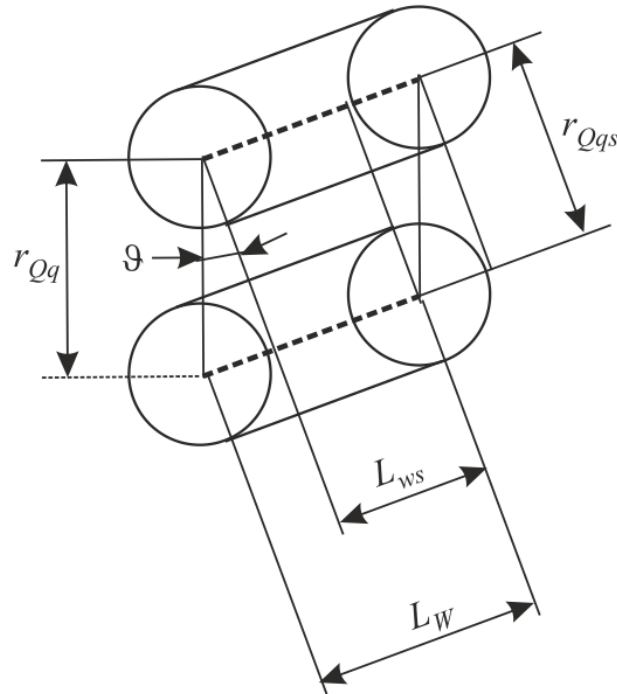


Рис. 3.6. Модель упаковки молекул (BEDT-TTF): прямокутні пластини в кристалічній структурі з урахуванням кута відхилення θ . r_{Qq} – відстань між двома площинами молекул, r_{Qqs} – відстань між їхніми довгими осями (уздовж стопки молекул). Погляд спрямований вздовж довгої осі молекул. L_W – середній проміжний розмір молекули, L_{ws} – скорочена довжина лінії контакту.

Водночас відстань між двома сусідніми молекулами зменшується до

$$r_{Qqs} = r_{Qq} \cos \theta; \quad r_0 = r_{Qq} \cos \theta_{\text{max}}. \quad (3.12)$$

У формулі (3.12) вводиться параметр $r = r_{Qq}$, тобто відстань між довгими молекулярними осями в стосах та безрозмірною одиницею $\lambda = \frac{L_W}{r_0}$. В результаті, вираз для потенціалу типу Леннард-Джонса набуває вигляду:

$$u(\rho, \theta) = \frac{u(\rho)}{\langle n_{int} \rangle \varepsilon} = \left[1 - \frac{\rho}{\lambda} \sin(\theta) \right] \left[\left(\frac{1}{\rho \cos(\theta)} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1}{\rho \cos(\theta)} \right)^6 \right]. \quad (3.13)$$

Усі три взаємодії залежать від безрозмірної відстані між площинами молекул та кута синхронного відхилення молекул у стосі:

$$u_{Qq}(\rho, \theta) = \left[1 - \frac{\rho}{\lambda} \sin(\theta) \right] \left[\left(\frac{1}{\rho \cos(\theta)} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1}{\rho \cos(\theta)} \right)^6 \right] + A_Q \left(\frac{1}{\rho} \right)^5 f(\theta) + A_q \left(\frac{1}{\rho} \right), \quad (3.14)$$

де $f(\theta)$ визначена у (3.8).

На основі отриманого виразу (3.14) побудовано загальну форму потенціалу типу Джіріфалко з кутовою залежністю (див. рис. 3.7).

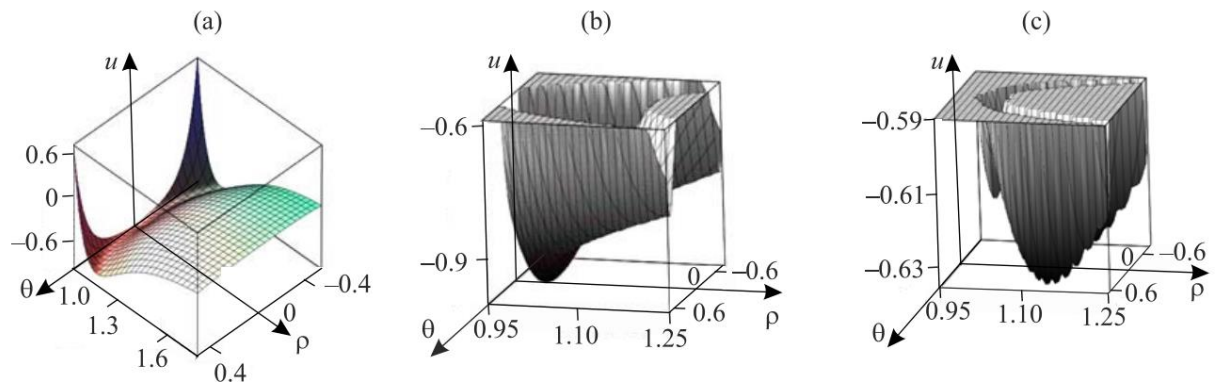


Рис. 3.7. (а) Загальний вигляд потенціалу типу Джіріфалко у формі (3.14) з кутовою залежністю від θ . (б) Аналогічне збільшене зображення, де показано мінімум, видимий при $\rho = 1, \theta = 0$. (с) Той самий фрагмент для повного потенціалу (3.14), де спостерігаються два нових мінімуми, характерні для нової структурної фази при $\rho \approx 1,13, \theta = \pm 0,48$ рад. Початкові мінімуми при $\rho = 1, \theta = 0$ значно вищі та розділені бар'єрами.

На цьому рисунку спостерігається загальна залежність рельєфу потенціалу типу Джіріфалко від відстані між молекулами та кут їхнього нахилу. Значення $\theta = 0$ має вигляд звичайної ван-дер-ваальсової залежності. Показано, що врахування квадрупольної та кулонівської взаємодій молекул призводить до виникнення нових локальних мінімумів. Виникнення нових локальних мінімумів, найімовірніше, пов'язане з наявністю сингулярності $1/r$ при $r \ll 1$ під час електростатичної взаємодії молекул. Коли $1/r$ накладається на початкове майже лінійне зростання потенціалу ван дер Ваальса, утворення нових локальних мінімумів неминуче. Дія сингулярності $1/r$ проявляється на значно більших відстанях, ніж $1/r$ для квадрупольної взаємодії.

Однак, при слабкому допуванні або слабкому переносі заряду, вплив електростатичної взаємодії також може бути недостатнім для переходу. Тобто, отриманий структурний перехід має пороговий характер з точки зору параметра переносу заряду до молекул типу TTF та температури. Глибина початкового рівноважного стану значно зменшується, тобто рівень підвищується. Основні зміни потенціалу, які впливають на виникнення нових рівноважних станів, відбуваються у вузькій долині. Оскільки до розгляду додаються квадрупольна, а потім і електростатична взаємодія, ширина долини сильно звужується, а підйом її дна стає неоднорідним. Це неоднорідне підйом призводить до появи нових мінімумів потенціалу, тобто нових рівноважних станів системи, а потім і до структурних переходів типу зміщення.

Механізм структурного переходу в легованих молекулярних кристалах типу TTF було запропоновано з використанням порівняно простої моделі прямокутних пластин з взаємодією з основою модифікованого потенціалу типу Джіріфалко.

3.5. Висновки

У цьому розділі показано, що органічні кристали типу TTF демонструють різні специфічні поведінки завдяки своїй структурі та фізичним властивостям залежно від величини квадрупольної та електростатичної взаємодії з боку допантів. Зміна стану системи (структурний перехід) відбувається при переході до площини $\rho-\theta$ на дні дуже вузької долини потенціалу. Водночас, шлях цього руху не можна описати зміною лише однієї зі змінних, а лише їх спільною зміною. Фізично це означає, що під час перебудови в молекулярній системі (кристалі) та взаємного ковзання молекул одночасно відбувається їхнє відхилення відносно довгої осі та збільшення відстані укладання між довгими осями молекул.

Загалом стабільність кожного стоса з молекулами BEDT-TTF забезпечується взаємодією із сусідніми стосами. Гратчаста структура розташування молекул BEDT-TTF в α -фазі та θ -фазі кристала забезпечує мінімум макроскопічних напружень під час структурного переходу. Вільна енергія кристала включає кінетичну та потенціальну енергії взаємодіючих молекул та ентропійний член [127]. Кінетична енергія є гладкою та монотонною функцією температури. Таку ж поведінку повинна мати потенційна енергія контакту вузьких граней молекул. Ентропійний член перебудовується в новій фазі; він слідує за зміною структури. Тому у вільній енергії кристала основною змінною частиною є потенційна енергія взаємодії плоских граней, див. (3.14) та рис. 3.7. Контролюючим параметром порядку є значення переданого заряду (від допантів до молекул типу TTF). Системі потрібне порогове значення переданого заряду, щоб викликати структурний перехід.

РОЗДІЛ 4.

СТРУКТУРНІ ПЕРЕХОДИ МОЛЕКУЛ БЕНЗОЛУ НА МОНОШАРІ ГРАФЕНУ

У цьому розділі показано особливості поведінки іншого класу ван-дер-ваальсових систем, яким є молекули бензолу, адсорбовані на поверхні графену. Показано, що у цій структурі існує багатий набір лінійних топологічних дефектів – доменних меж. Це типова система ван дер Ваальса. Цей розділ базується на незалежному дослідженні [130], де було введено вектор параметру порядку (ВПП) як перехід від симетричного до стабільного несиметричного положення та було показано існування лівих та правих доменів, пов'язаних з двоатомною елементарною коміркою графену.

На основі цих результатів автор вперше виявив існування 180° , 120° , 60° та 0° доменних меж для відносної орієнтації ВПП. Показано, що опис доменних меж вимагає топології сусідніх доменів (лівих або правих), відносного напрямку та значення ВПП. Введено топологічні правила відбору для можливих та заборонених кутів доменних меж. Також розраховано кількість можливих пар доменів (меж) та кількість видів доменних меж.

4.1. Ліві та праві домени

У [130] були введені зіркові домени та класифіковано їхній тип – ліві та праві. Також у [130] зазначалося, що зіркові домени відрізняються один від одного топологією зсуву адсорбованих молекул бензолу вздовж зіркових векторів від пустотного положення (див. рис. 4.1). Щоб уникнути хаотичного об'єднання ліній на рис. 4.1, шестикутники виділені двома різними кольорами. Також у [130] було показано, що існування двох атомних підграток у графені призводить до появи двох категорій зіркових доменів: лівих (s_1, s_3, s_5 , позначено синіми шестикутниками) та правих (s_2, s_4, s_6 , позначено жовтими шестикутниками). Ці домени можуть бути інвертовані дзеркальним відбиттям або поворотом усієї системи на 180° .

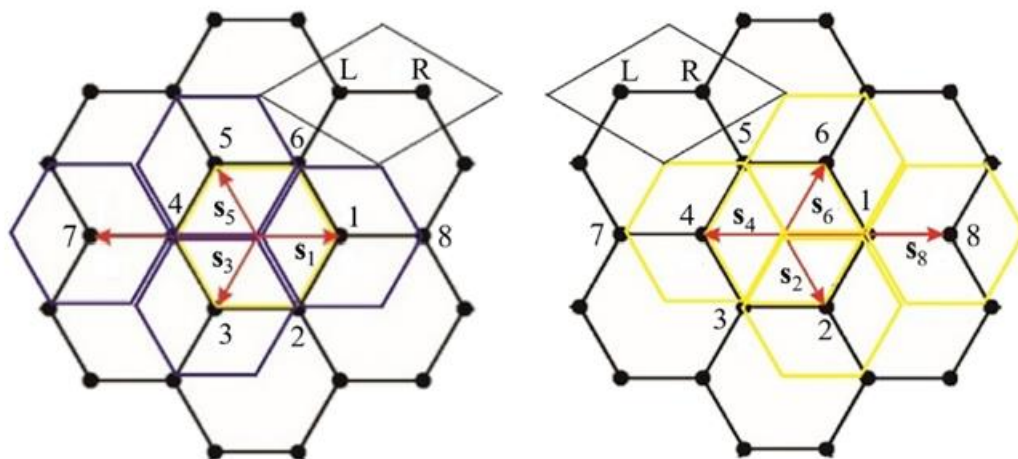


Рис. 4.1. Фрагменти площини графену з можливими положеннями адсорбованих на ній молекул бензолу. Показано положення бензольних кілець у лівому (L) (позначено синім кольором) та правому (R) (позначено жовтим кольором) доменах при зміщенні (векторами s_k) від симетричного положення з високою енергією (центральне жовте кільце) до більш енергетично вигідних позицій. Елементарна

комірка графенової площини, що включає ліві та праві атоми, показана у верхній частині кожного фрагмента [130].

4.2. Опис доменних меж

Розглянемо спочатку основний векторний базис (рис. 4.1): показано три представники зіркових доменів (s_1 , s_4 та s_6) у їхніх позиціях 1, 4, 6 (див. рис. 4.2). Червоні стрілки (s_1 , s_3 , s_5) вказують на зміщення бензолу від симетричного положення у відповідному домені. Червоні стрілки продовжені та зображені червоними лініями. Дуги зі стрілками вказують кути (60° - $s_1 \leftrightarrow s_6$, 120° - $s_6 \leftrightarrow s_4$, 180° - $s_1 \leftrightarrow s_4$) між напрямками зміщень бензолу у доменах. Кути на рисунку позначені відносно вектора s_1 .

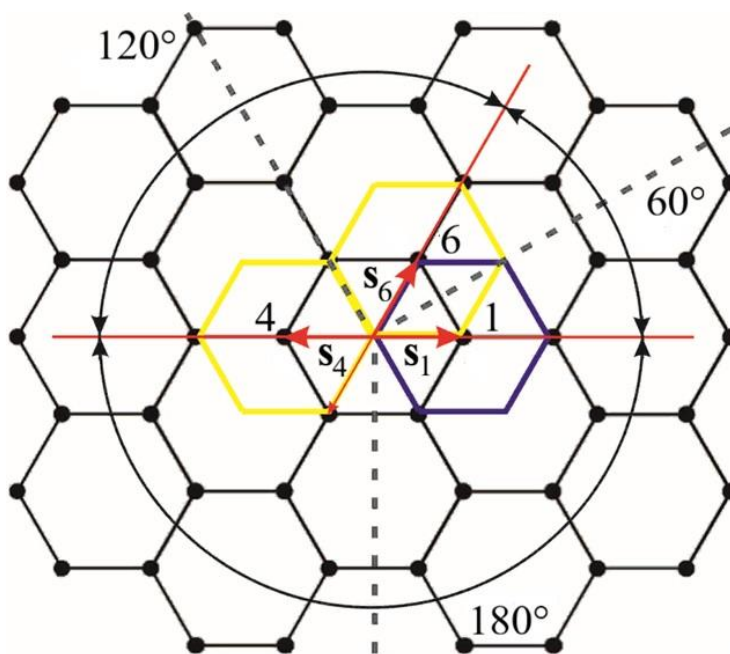


Рис. 4.2. Представники зіркових доменів векторами s_1 , s_4 , s_6 у структурі бензольного стека, адсорбованому на поверхні графену.

Ці кути дають назви відповідним доменним межам. Таким чином, у магнетиках та сегнетоелектриках широко відомі доменні межі 180° та 90° , проте вони мають граничну поверхню 180° , паралельну векторам параметрів порядку. Пунктирні лінії вказують на можливі симетричні напрямки доменних стінок.

Однак, враховуючи малу енергію взаємодії молекул бензолу, адсорбованих на графеновому листі, та розріджені доменні межі, можна очікувати, що доменні стінки будуть спрямовані вздовж замкненої упаковки. Міжмолекулярна взаємодія між адсорбованими молекулами значно слабша порівняно з взаємодією бензол-графен. Тому очікуються дуже вузькі межі без дисперсії.

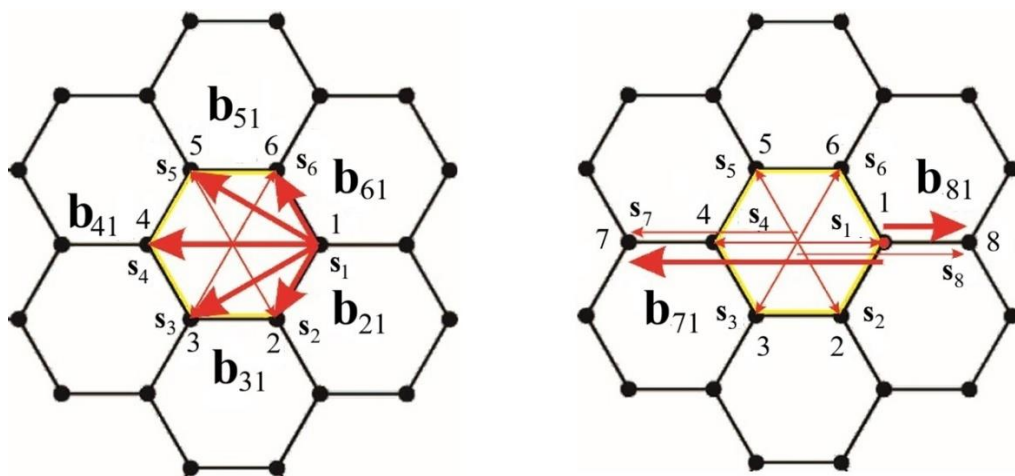


Рис. 4.3. Вектори $\mathbf{b}_{k1}$ вказують на переходи з домену $\mathbf{s}_1$ (точка $k=1$) до доменів основного базису $k=2, 3, 4, 5, 6$ (а) та додаткового $k=7, 8$ (б). Тонкі стрілки вказують на зміщення центру бензольного кільця з симетричного положення над графеновим кільцем у стабільне положення.

Домен, який відповідає вектору $\mathbf{s}_1$ позначено як початковий домен і відлік наступних доменів в подальшому йде від нього. Це тому, що кількість доменів велика (загалом 8 доменів) і їх легко сплутати. Водночас, обертання або дзеркальне

відображення зображення може перенести будь-який домен до домену $\mathbf{s}_1$; у цьому випадку інші сусідні домени також змінять орієнтацію. Перехід від домену $\mathbf{s}_1$ до будь-якого іншого домену $\mathbf{s}_k$ можна описати за допомогою вектора перетворення (див. рис. 4.3)

$$\mathbf{b}_{k1} = \mathbf{s}_k - \mathbf{s}_1 \quad (4.1)$$

У загальному випадку співвідношення (4.1) набуває вигляду

$$\mathbf{b}_{kj} = \mathbf{s}_k - \mathbf{s}_j \quad (4.2)$$

Такі вектори, як $\mathbf{b}_{k1}$ або $\mathbf{b}_{kj}$ (перехід з домену $\mathbf{s}_j$ до будь-якого іншого домену $\mathbf{s}_k$), відіграватимуть важливу роль у подальшому описі. Деякі з цих векторів перетворення $\mathbf{b}_{k1}$ показано на рис. 4.3.

Повний базис зірки переходу також включає вектори $\mathbf{s}_7$ для лівих та $\mathbf{s}_8$ для правих доменів, показані на рис. 4.1, де використовувалися інші, більш детальні позначення. Розгляд векторів зміщення $\mathbf{s}_7$ та $\mathbf{s}_8$ забезпечує додаткову різноманітність у поведінці доменів та доменних меж. Чотири бензольні кільця ($k=1, 3, 5, 7$) для лівих доменів або ($k=2, 4, 6, 8$) для правих на рис. 4.1 є основою для побудови всієї однодоменної площини. Ці два типи доменів відповідають двом підґраткам атомів вуглецю в площині графену, і кожна молекула бензолу розташована над лівим або правим атомом вуглецю в графені. В одному домені реалізується лише один із чотирьох зазначених станів. Домен можна побудувати як паркетоподібну структуру, у якій базовий ромб із шестикутників роз'ясований із заповненням того самого стану.

На рис. 4.3 (ліворуч) показано переходи з домену s_1 ($k=1$) до доменів $k=2, 3, 4, 5, 6$. Вектори b_{21} та b_{61} відповідають межах 60° (див. рис. 4.3). Вектори b_{31} , b_{51} відповідають межах 120° , а вектор b_{41} відповідає 180° межі.

На рис. 4.3 120° межі між лівими доменами представлені векторами b_{31} та b_{51} . Тут межі 60° між лівим та правим доменами представлені векторами b_{21} та b_{61} . Межі 60° також можливі між доменами одного типу, але з різними значеннями зміщення: це b_{73} , b_{75} для лівих та b_{82} , b_{86} для правих доменів. Зміна вектора зміщення s_j в межах 180° межі між лівим та правим доменами також показана на рис. 4.3 (180° : $s_1 \leftrightarrow s_4$, $b_{41} = s_4 - s_1$), де 180° межа між лівими доменами показана як $s_1 \leftrightarrow s_7$, $b_{71} = s_7 - s_1$.

На рис. 4.3 (праворуч) показано переходи до доменів $j=7, 8$. Вектори b_{k1} доповнюють множину базисів правих або лівих доменів. Тонкі стрілки векторів s_7 , s_8 та товсті b_{71} та b_{81} зміщені паралельно, щоб вони не перетиналися з векторами s_1 та s_4 . Усі вектори спрямовані вздовж однієї прямої. Вектори b_{71} та b_{81} відповідають межах 180° та 0° відповідно.

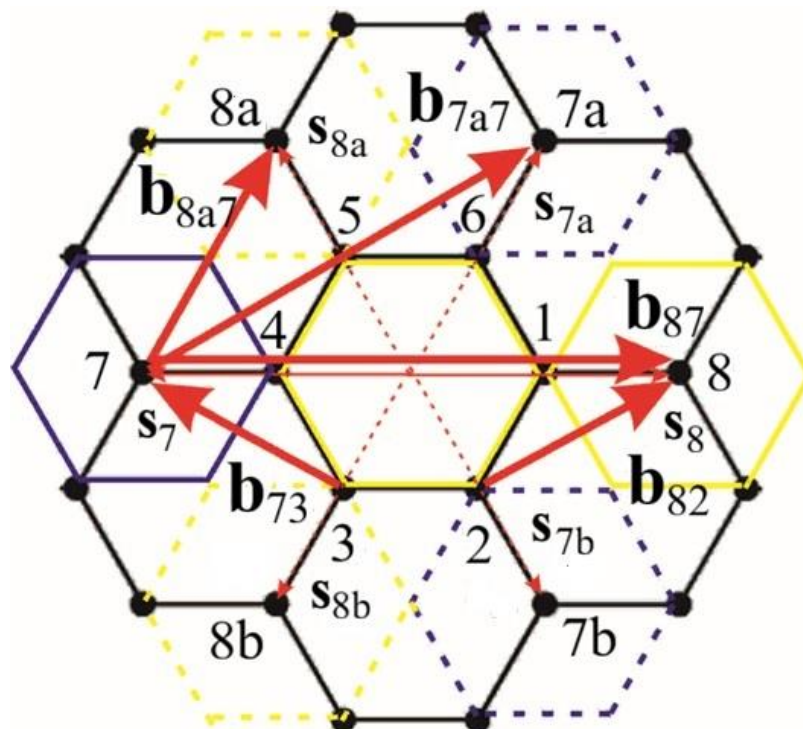


Рис. 4.4. Деякі вектори $\mathbf{b}_{kj}$, що описують переходи до доменів додаткового векторного базису (7, 7a, 7b для лівого або 8, 8a, 8b для правого) для бензольних доменів на поверхні графену.

На рис. 4.4 вектори $\mathbf{b}_{73}$, $\mathbf{b}_{82}$ відображають перетворення з основних базисних доменів $\mathbf{s}_2$, $\mathbf{s}_3$ до додаткових $\mathbf{s}_7$, $\mathbf{s}_8$. Вектори $\mathbf{b}_{87}$ (зсунуті паралельно), $\mathbf{b}_{8a7}$, $\mathbf{b}_{7a7}$ відображають перетворення між додатковими базисними доменами.

Показано, що у створеній класифікації з'являються навіть 0° межі, які відповідають 180° межі у правому домені. На рис. 4.3 вони представлені вектором $\mathbf{b}_{81}$ і можуть бути представлені вектором $\mathbf{b}_{74}$ (цей вектор показано на рис. 4.4, він проходить від точки 4 до точки 7).

Домени, що описуються за базисом додаткових векторів (7, 7a, 7b для лівого або 8, 8a, 8b для правого), можуть мати межі 180° ($\mathbf{b}_{87}$), 120° ($\mathbf{b}_{7a7}$), 60° ($\mathbf{b}_{73}$, $\mathbf{b}_{82}$, $\mathbf{b}_{8a7}$). Очевидно, що ці доменні межі потребують обережного опису, оскільки вони мають великі проміжки між доменами. Цю обережність слід особливо застосовувати до меж типу $\mathbf{b}_{7a7}$, оскільки вони описують еквівалентні стани.

4.3. Число неповторюваних доменних меж

Аналіз, зроблений для одного типу домену, як лівого, так і правого, можна легко перенести на протилежний тип домену шляхом дзеркального відбиття або поворотом площини графену на 180° .

Досить легко розрахувати кількість пар доменів (доменних меж), між якими повинні існувати межі. Таким чином, для рис. 4.3 перший домен $\mathbf{s}_1$ може мати 7 різних пар сусідніх доменів, і відповідно меж; домен $\mathbf{s}_2$ може мати 6 різних сусідніх доменів, що не повторюються оскільки межа, яка знаходиться між векторами $\mathbf{s}_1$ і $\mathbf{s}_2$

вже врахована. Загалом, згідно рис. 4.3 і 4.4 загальна кількість можливих меж доменів становить

$$7+6+5+4+3+2+1=8 \times 3 + 4 = 28.$$

Якщо також розглянути вектори s_{7a} , s_{7b} для лівих та s_{8a} , s_{8b} для правих доменів, загальна кількість можливих доменів збільшується до 12, а кількість доменних меж зростає до значення

$$11+10+9+8+7+6+5+4+3+2+1=12 \times 5 + 6 = 66.$$

Є можливість виключити доменні межі, які переходять одна в одну при повороті. Таким чином, 180° межі, які проходять між векторами s_1 і s_4 , тобто точками 1-4, між лівим та правим доменами повторюються тричі (1-4, 2-5 та 3-6). 120° межі типу 1-3 також повторюються тричі (2-4, 1-5 та 3-5) для лівих і так само тричі (2-4, 2-6 та 4-6) для правих доменів. 60° межі типу 1-2 між лівим та правим доменами повторюються 6 разів. Загалом, від 28 необхідно відняти $2+5+5=12$ повторюваних меж. Повторення також можливі з векторами s_7 та s_8 .

180° межі типу 1-7 повторюються в 4-8, тобто двічі. 120° межі типу 2-7 повторюються в 6-7 та 3-8, 5-8, тобто загалом 4 рази. 60° межі типу 3-7 повторюються в 5-7 та 2-8, 6-8 ці 4 рази. Потрібно відняти ще 7 повторюваних доменних меж. Межа нульового ступеня також повторюється: 1-8 та 4-7. Загалом нам потрібно відняти ще $1 + 3 + 3 + 1 = 8$ повторюваних типів доменних меж.

Таким чином, є лише $28 - 12 - 8 = 8$ неповторюваних типів доменних меж. Між векторами $s_1 - s_6$ типи меж: 180° межі типу 1-4, 120° типу 1-3, 60° типу 1-2. Між векторами $s_7 - s_8$ є один тип 180° межі. Між векторами $s_1 - s_6$ та $s_7 - s_8$: межа 180° типу 1-7, межа 120° типу 2-7, межа 60° типу 3-7, межа 0° типу 1-8, тобто всього 4 типи меж. Всього $3+1+4=8$ типів меж між усіма векторами $s_1 - s_8$.

Додавання ще чотирьох векторів s_{7a} , s_{7b} , s_{8a} , s_{8b} збільшує кількість можливих комбінацій доменів більш ніж удвічі. Але є лише 2 додаткові типи меж: 120° типу $s_7 - s_{7a}$, 60° типу $s_7 - s_{8a}$.

4.4. Правила відбору доменних меж

Вищезазначені результати можна сформулювати як наступні топологічні правила дозволу, які описують умови, за яких доменні межі можуть існувати (див. рис. 4.2 – 4.4):

- Межі 180° можливі лише між векторами параметрів порядку однакової довжини, що відрізняються дзеркальною симетрією (лівий та правий), або між векторами параметрів порядку різної довжини, що ідентичні дзеркальною симетрією (вектори вздовж точок 1-4, 7a-8a та 7b-8b);
- Межі 120° можливі лише між однаковими векторами параметрів порядку дзеркальної симетрії однакової довжини (1-3, 1-5, 7-7b, 8-8a, 7-7a) або між різними векторами параметрів порядку дзеркальної симетрії різної довжини (3-8, 2-7, 1-8a, 1-8b);
- Межі 60° можливі лише між різними векторами параметрів порядку дзеркальної симетрії однакової довжини (7-8a, 7-8b) або однаковими векторами параметрів порядку дзеркальної симетрії різної довжини (2-8, 3-7);
- Межі 0° можливі лише між різними векторами параметрів порядку дзеркальної симетрії однакової довжини (вектори вздовж точок 1-8, 4-7).

Ці результати можна переформулювати як топологічні правила заборони, які виключають існування доменних меж у наступних умовах.

- Межі 180° , 60° та 0° лише між основними (або лише додатковими) базисними векторами однакової дзеркальної симетрії неможливі.
- Межі 120° лише між основними (або лише додатковими) базисними векторами різних дзеркальних симетрій неможливі. У цій формі топологічні правила виключення не такі детальні та однозначні, як дозволенні правила, наведені вище.

4.5. 180° -градусні доменні межі. Ступінь заповнення

Зазвичай найчастіше розглядаються 180° доменні межі, оскільки це поняття пов'язано з 180° межами у феромагнетиках та сегнетоелектриках. У розділі розглядається 180° доменна межа, показана на рис. 4.5 та 4.6. Ці 180° доменні межі утворюються зірковими векторами s_1 та s_4 і показані на рис. 4.5 та 4.6 сірими пунктирними лініями вздовж симетричних напрямків. Адсорбовані молекули бензолу та їхні зіркові вектори зберігають позначення з попередніми рисунками. Центральний зірковий домен s_1 представлений адсорбованими молекулами, які відповідають лівому домену. Зірковий домен s_4 представлений молекулами у правому домені. У лівому та правому зіркових доменах s_4 жовтий пунктирний шестикутник показує зсув періоду межі у випадку, якщо ряд домену s_1 поблизу межі видалено. На рисунках, що зображують 180° доменні межі, сусідні молекули показують можливі напрямки трансляції молекул.

Такого роду 180° доменні межі (вертикальні та горизонтальні) з протилежними або вихідними від межі напрямками векторів параметра порядку неможливі ні в феромагнетиках, ні в сегнетоелектриках (найближчий аналог з параметром порядку типу зміщення). Причина полягає у великій магнітостатичній

або електростатичній енергії структур такого типу. Молекули бензолу електрично та магнітно нейтральні, тому такі внески відсутні.

У випадку адсорбованих молекул на поверхні графену ми маємо по суті квазідвовимірну систему. Тут доменні межі в адсорбованій системі мають по суті одновимірну природу.

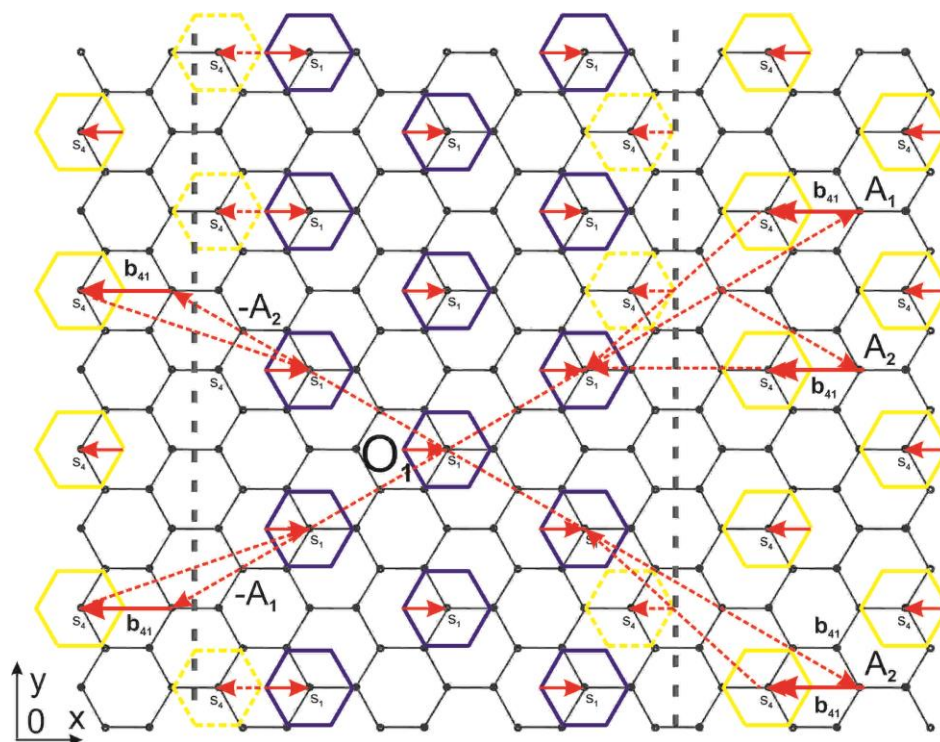


Рис. 4.5. Модель вертикально вирівняної смугастої структури бензол-графенової сітки. Вертикальна пунктирна лінія позначає межу домену. Червоні стрілки показують вектори трансляції молекул бензолу. Для наочності та зручності порівняння на одному рисунку зображено дві межі домену.

На рис. 4.6 зображена горизонтальна доменна межа. Ця система представлена тими ж векторами трансляції s_1 - s_6 , лінійними проміжками (межами) між доменами та певними векторними відстанями між молекулами на межі домену, з тією лише різницею, що межа вирівняна паралельно сторонам молекули бензолу.

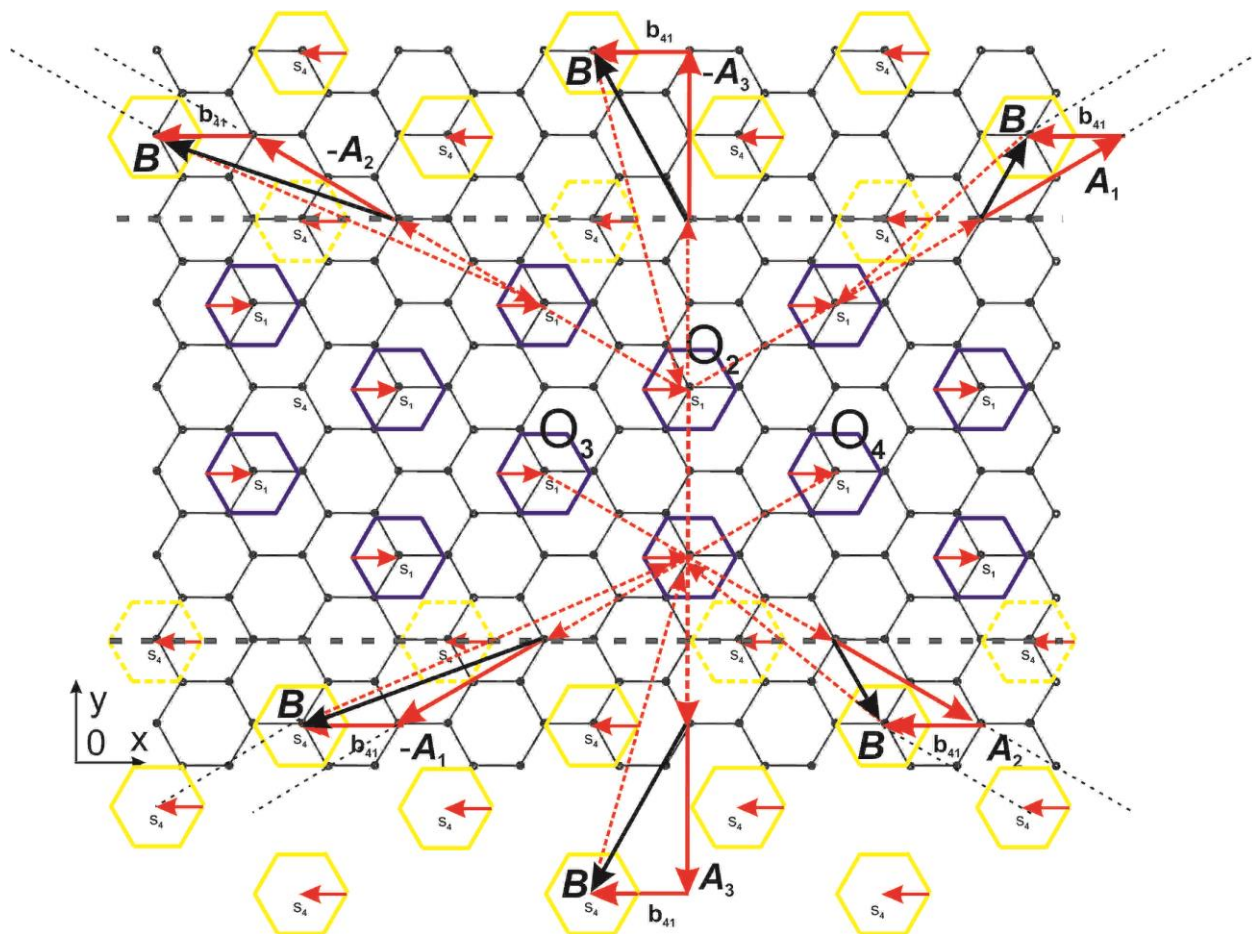


Рис. 4.6. Горизонтальна межа домену. Для горизонтальних меж існує 6 можливих напрямків переміщення молекул для перетину межі, на відміну від 4 у випадку вертикальних (див. рис. 4.5). Можливі напрямки переміщення: вектор $\mathbf{B} = \mathbf{b}_{41} \pm \mathbf{A}_i$ ($i=1,2,3$) має $\pm 60^\circ$, $\pm 120^\circ$, $\pm 150^\circ$; вектори $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$, $\mathbf{A}_3$ – має $\pm 30^\circ$, $\pm 150^\circ$, $\pm 90^\circ$ відповідно.

Структурна конфігурація на рис. 4.6 містить найближчі межі з двох боків, на відміну від випадку вертикальних меж. Молекули, позначені жовтим штрихом, показують неможливі положення молекул правого домену на межі через вилучення рядка з молекулами. Важливо зазначити, що на рисунку для горизонтальних меж (рис. 4.5) було введено вектор $\mathbf{V}=\mathbf{b}_{41}\pm\mathbf{A}_i$ ($i=1, 2, 3$). Що стосується вертикальних меж (рис. 4.6), молекулярний ряд не випадає, коли він розділений межею, тобто жодна молекула з жодного домену не перетинається пунктирною лінією, що представляє межу. Навпаки, у структурі з горизонтальними межами молекулярний ряд випадає, коли з'являється межа, оскільки вона розташована безпосередньо над молекулами (пунктирні жовті шестикутники) з точки O_1 вектори $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$ та $\mathbf{A}_3$, а з O_2 вектори $-\mathbf{A}_1$, $-\mathbf{A}_2$ та $-\mathbf{A}_3$ йдуть до точок, де знаходився б центр молекули у лівому домені, якби межа була відсутня. З точок O_1 та O_2 можливі загалом 6 напрямків трансляцій, з 3 векторами $\mathbf{V}$, що йдуть з кожної точки. Ці вектори мають кути $\pm 60^\circ$, $\pm 120^\circ$, $\pm 150^\circ$, а вектори $\pm\mathbf{A}_1$, $\pm\mathbf{A}_2$ та $\pm\mathbf{A}_3$ мають кути $\pm 30^\circ$, $\pm 150^\circ$, $\pm 90^\circ$ відносно межі. Різниця в розміщенні молекул на вертикальних лівій, правій та горизонтальній межах призводить до різної кількості атомів на межі, зосереджених в одиниці площі. Це називається ступенем заповнення $D_{\text{at}}/D_{\text{gen}}$ (див. рис. 4.7 і 4.8).

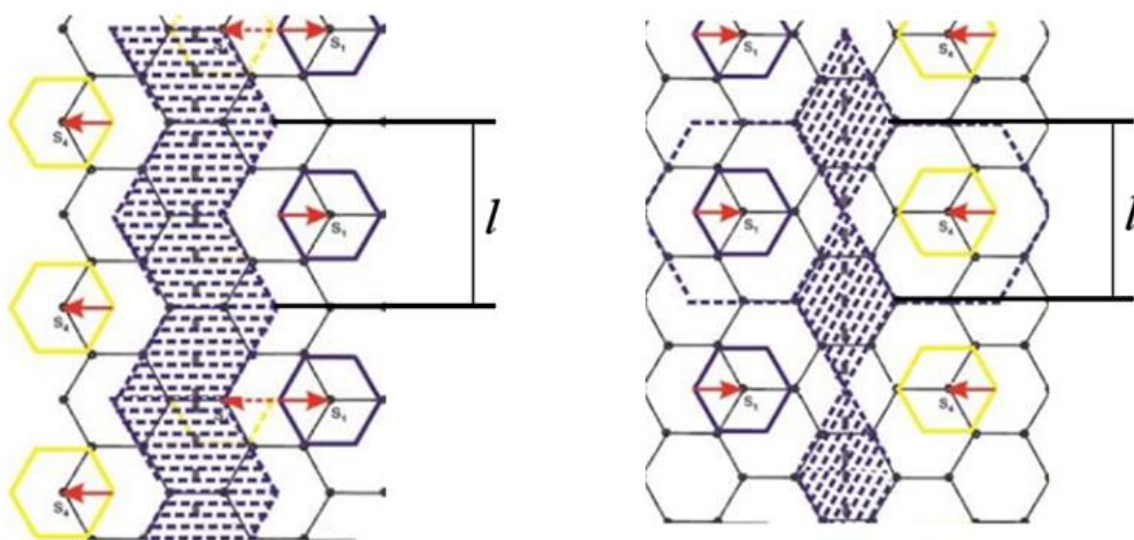


Рис. 4.7. Ступінь заповнення D_{at}/D_{gen} показує відношення площ атомів/молекул до площі незаповненої області.

На межах вільні від атомів місця заштриховані пунктирними лініями. Пунктирні сині контури великих шестикутників визначають площу, яку займає одна молекула. На рис. 4.7 показано вільні місця на вертикальних межах. Вільні місця на межах мають суттєво різну топологію: ліва межа (безперервна зигзагоподібна смуга) та права (набір ромбів, кожен два з яких мають одну спільну вершину).

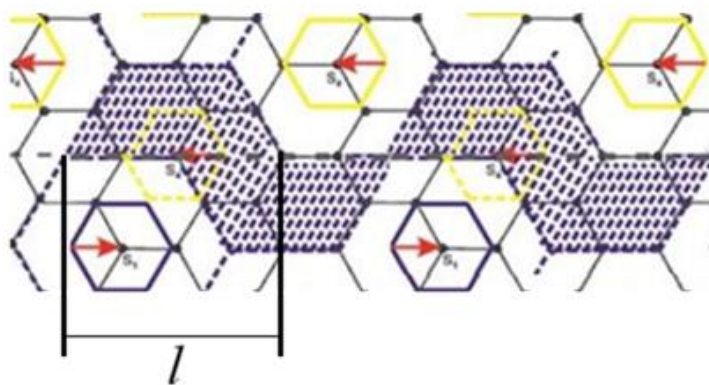


Рис. 4.8. Заштриховані трапеції показують ступінь заповнення D_{at}/D_{gen} на горизонтальній межі.

На рис. 4.8 на горизонтальних межах існують порожні простори. Ці порожні простори мають однакову топологію. Це деяка комбінація фрагментів суцільної смуги та ромбів з двох вертикальних меж. Гострі вершини фрагментів є спільними з ромбами правої вертикальної межі.

Розподіл порожніх просторів на межах, показаний на рис. 25 та 26, може служити візуальним представленням провідних властивостей межі. Фактично, для порожніх просторів на межі спільні вершини ромбів сусідніх фігур є місцями найтіснішого контакту молекул бензолу двох сусідніх доменів. Саме через такі точкові контакти може відбуватися найлегший перехід (тунелювання) носіїв заряду та фононів між сусідніми доменами. Точки тунелювання відсутні на лівій вертикальній межі. Такі точки тунелювання утворюють одновимірну надгратку. Період такої надгратки більший для горизонтальних меж. Крім того, напрямок тунелювання в точковому контакті відрізняється: для лівої вертикальної межі тунелювання перпендикулярне до межі, для горизонтальної межі тунелювання відбувається в усіх точках в одному напрямку під кутом 60° до площини межі.

4.6. Оцінка енергії взаємодії молекул бензолу на доменній межі

Оцінка енергії взаємодії базується на кількості розірваних найближчих зв'язків ван дер Ваальса на межі. Припускається, що в безперервному однодоменному моношарі є три зв'язки ван дер Ваальса в точках контакту трьох молекул. На межі кількість найближчих сусідів і зв'язків менша, ніж на безмежній конфігурації.

На вертикальній лівій межі на рис. 25, у кожному куті (згині) лівої межі, чотири зв'язки ван дер Ваальса атомів водню на молекулі бензолу (кожен з енергією w_{vdw}) розірвані з кожного боку межі. Кут між двома молекулами на межі становить 30° відносно горизонтальної лінії. Легко бачити, що кожен період зигзага має загальну довжину, що дорівнює 4 сторонам графенового шестикутника. Таким чином, період межі становить $l = 4a \cos 30^\circ$ (де a - довжина сторони шестикутника графену), і вона має два згини. Лінійна густина енергії вертикальної лівої межі вздовж однієї сторони становить

$$w_{VL} = \frac{4w_{vdw}}{4a\cos 30^\circ} = \frac{1.15w_{vdw}}{a}. \quad (4.3)$$

На вертикальній правій межі на рис. 4.7 є два типи кутів (згинів). У розділених кутах межі також розірвані два зв'язки з кожного боку межі. У дотичних кутах межі вздовж горизонтальної лінії присутній лише один зв'язок. Період межі такий самий, як і на лівій межі. Лінійна густина енергії вертикальної правої (VR) межі вздовж одного боку дорівнює

$$w_{VR} = \frac{4w_{vdw} - w_{180}}{4a\cos 30^\circ} = \frac{1.15w_{vdw}}{a} - \frac{w_{180}}{3.46a}. \quad (4.4)$$

На відміну від розтягування періодичної структури, показаної на лівій межі, права межа характеризується наявністю стиснення з енергією межі на $w_{180}/3.46a$ меншою, ніж на лівій межі. З останніх двох формул випливає, що вертикальна права межа є стабільнішою, ніж ліва.

Горизонтальна верхня/нижня межа на рис. 4.8 має два типи кутів (перегинів). У трьох кутах (перегинах) межі два зв'язки ван дер Ваальса (кожен з енергією w_{vdw}) розриваються з кожного боку межі. В одному куті розривається один зв'язок. Ця умова призводить до розіраного шестикутника, його половинки зміщені на $\frac{1}{2}$ основ двох трапецій (див. рис. 4.8). Період межі становить $6a$, і є лише чотири перегини.

Лінійна густина енергії горизонтальної межі вздовж однієї сторони становить

$$w_H = \frac{6w_{vdw} - w_{180}}{6a} = \frac{w_{vdw}}{a} - \frac{w_{180}}{6a}. \quad (4.5)$$

Звідси випливає, що лінійна густина енергії горизонтальної границі навіть менша, ніж густина лінійної енергії вертикальної правої границі. Щоб представити всі три густини енергії в числовій формі, було введено безрозмірну граничну енергію,

$$U = \frac{aw}{w_{vdw}}, \quad (4.6)$$

та використано наближення $w_{vdw}=w_{180}$. Безрозмірні значення густини енергії отримані наступним чином:

$$U_{VL} = 1.15;$$

$$U_{VR} = 0.866;$$

$$U_H = 0.83.$$

Горизонтальна межа має найменшу лінійну густина енергії, отже, це найстабільніша структура з розірваними зв'язками. Це твердження справедливе, коли описана система перебуває в стані термодинамічної рівноваги, без механічного впливу ззовні та має температуру нижчу за значення десорбції або поблизу нього.

4.7. Висновки

Було показано існування чотирьох типів доменних меж на квазідвовимірній молекулярній системі молекул бензолу на графені: це 180° , 120° , 60° та 0° відносно векторів параметрів порядку s_1 та s_4 . Різниця меж 180° та 0° базується на повному базисі векторів параметрів порядку для лівих та правих доменів відповідно. Для кожного типу межі сформульовано топологічні правила дозволу та виключення.

Структура доменної межі залежить від напрямку лінії межі. На основі цих даних розраховано загальну кількість можливих пар доменів.

Серед цих типів меж найбільш цікавою для подальших досліджень є межа 180° . Такі 180° доменні межі з протилежними або вихідними від межі напрямками векторів параметрів порядку неможливі ні у феромагнетиках, ні у сегнетоелектриках (найближчий аналог з параметром порядку типу зміщення). Причина полягає у величезній магнітостатичній або електростатичній енергії структури такого типу. Молекули бензолу є електрично та магнітно нейтральними, тому такі внески відсутні.

У випадку адсорбованих атомів/молекул на поверхні графену ми маємо квазідвовимірну систему. Тут доменні межі в адсорбованій системі мають по суті одновимірну природу.

Системи доменних меж на структурі молекул бензолу, адсорбованих на графені дуже тонко налаштовувані та керовані. Їх можна використовувати для створення потенціальних бар'єрів (ям) з контрольованою шириною (глибиною) для носіїв. У більшості доменних меж симетрія відносного розташування молекул порушується, що має призвести до перетворення фононів вздовж симетричних напрямків у обертальні молекулярні моди. Ці межі є лініями розсіювання фононів.

Отримані дані є сумісними з результатами, представленими у [131], де показано, що система органічних молекул на графені створює локалізовані коливальні моди коливань на поверхні графену. Доменна структура створює структурні нерівності, які діють як області розсіювання фононів зі зниженою теплопровідністю. Це відбувається через зіткнення фононів з дефектами, викликаними адсорбцією, що призводить до скорочення їхнього середнього вільного пробігу. Ця умова призводить до погіршення теплопередачі, що зменшує теплопровідність графену. Теплопровідність графену ще більше зменшується зі

збільшенням температури. За низьких температур амплітуда коливань решітки низька та збільшується зі збільшенням температури, що призводить до збільшення середнього вільного пробігу, вищої частоти зіткнень фононів та нижчої теплопровідності, але вищої теплоємності [131].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі досліджено динаміку структурних переходів в низьковимірних органічних речовинах при додаванні легуючих атомів або молекул у стос з молекулами ТТФ-типу та адсорбції молекул бензолу на поверхні графену. Запропоновано наочні моделі для опису потенціальної енергії взаємодії молекул типу ТТФ-типу одна з одною та з домішками з використанням формули усередненого потенціалу типу Леннард-Джонса, а також для графічного опису взаємодії молекул бензолу на графені при різних конфігураціях доменних меж. Основні результати полягають у наступному:

1. Показано, що допант (мала молекула або атом), введений у стос з молекулами ТТФ-типу, знаходиться у полі двоямного потенціалу міжмолекулярної взаємодії за типом усередненого за числом атомів чистого потенціалу Леннард-Джонса. Це означає, що існують два положення, які допант може займати по відношенню до двох великих молекул. Існування міжвузлових легуючих домішок можливе лише тоді, коли радіус легуючої домішки значно менший за молекулу ТТФ-типу. Було виявлено, що для малих молекул легуючої домішки потенціальний бар'єр зростає зі зменшенням параметра відношення довільної відстані між допантом та молекулою ТТФ-типу до рівноважної відстані між ними.
2. Досліджено конфігурації розташування молекул, які утворюються при введенні допантів до квазіодновимірних структур, що складаються з молекул ТТФ-типу. Тут береться припущення, що всі молекули ТТФ-типу залишаються електронейтральними після допування. Показано, що при додаванні незаряджених допантів утворюється структура з подвоєним періодом молекулярного стосу через ван-дер-ваальсове притягання допантів. У випадку додавання заряджених допантів, між ними (допантами) існує

електростатичне відштовхування, яке є більшим за ван-дер-ваальсове притягання, що проявляється у розташуванні допантив без подвоєння періоду стосу. Електростатична взаємодія перетворює сукупність молекулярних стосів на повноцінну тривимірну систему. Всередині молекулярного стоса сегнетоелектричне впорядкування молекул має мінімальну енергію та вказано дві можливі структури доменних меж у стосах при ван-дер-ваальсовому та зарядовому упорядкуванні.

3. Досліджено роль квадрупольної та електростатичної взаємодій в рамках моделі модифікованого потенціалу типу Леннард-Джонса, де вони додаються до виразу для чистого Леннард-Джонса. Було показано, що мінімум потенціальної енергії взаємодії молекул TTF-типу залежить від їхньої площі контакту; показано, що квадрупольна взаємодія призводить до відхилення молекул відносно осі стосу, а електростатична – до збільшення рівноважної відстані між однойменно зарядженими молекулами типу TTF.
4. Досліджено структурні переходи в іншому типі ван-дер-ваальсових систем, що виникають при адсорбції молекул бензолу на графені за низьких температур. Було введено вектор параметра порядку та побудовано повний базис для визначення доменів.
5. Показано, що для такого класу систем існує всього чотири типи лінійних топологічних дефектів (доменних меж), а саме – 60° , 120° , 180° та 0° доменні межі, де кут означає орієнтацію межі відносно 180° межі. 180° та 0° мають однакову орієнтацію, але вони відокремлені для позначення лівих (180°) та правих (0°) доменів.
6. Встановлені умови формування цих конкретних типів доменних меж – топологічні правила відбору.
7. Показано, що серед цих типів меж найбільш цікавою для подальших досліджень є 180° доменна межа. Такі доменні межі з протилежними або

вихідними від межі напрямками векторів параметру порядку є унікальним явищем і неможливі ні у феромагнетиках, ні у сегнетоелектриках (найближчий аналог з параметром порядку типу зміщення).

Результати досліджень, які представлені у дисертаційній роботі, мають фундаментальне і прикладне значення. На основі розрахунків виявлено умови впливу допantu – атома або молекули малого розміру – на великі молекулярні структури на основі вуглецю. Також показано, що вплив допantів призводить до суттєвої зміни властивостей усієї молекулярної системи. Структурні переходи в органічних кристалах TTF-типу та адсорбція атомів або молекул на графені ведуть до змін електро- та теплопровідності цих речовин, що можна використовувати для модифікації механічних та електронних властивостей досліджуваних систем. Отже, додавання навіть малих домішок може суттєво вплинути на функціональні властивості досліджуваних структур. Врахування отриманих результатів має зробити значний внесок у практичне застосування розглянутих систем, беручи до уваги те, що ці системи знайшли широке застосування у нано- та біоелектроніці, а також у пристроях для акумуляції зарядів.

БІБЛІОГРАФІЯ

- [1]. V. A. Lykah, E. S. Syrkin, and E. M. Trotskii, Heavy doped organic crystals ordering. *Low Temp. Phys.* **47**, 406–411 (2021).
- [2]. E. M. Trotskii, E. S. Syrkin, and V. O. Lykah, Phase structures and interaction of BEDT-TTF molecules. *Low Temp. Phys.* **49**, 568–573 (2023).
- [3]. Y. M. Trotskyi, Y. S. Syrkin, and V. O. Lykah, Benzene on graphene: Types of domain boundaries. *Low Temp. Phys.* **52**, 1028–1034 (2026).
- [4]. Y. Misaki, Tetrathiapentalene-based organic conductors. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 024301 (2009).
- [5]. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., and J. H. Perlstein, Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948–949 (1973).
- [6]. D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, Superconductivity in a synthetic organic conductor $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. *J. Phys. Lett.* **41**, 95–98 (1980).
- [7]. K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen, and C. S. Jacobsen, Superconductivity in an organic solid. Synthesis, structure, and conductivity of bis(tetramethyltetraselenafulvalenium) perchlorate, $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2440–2442 (1981).
- [8]. G. Saito and Y. Yoshida, Organic superconductors. In: *Handbook of Superconductivity*, 334–355 (2022).
- [9]. G. Saito, T. Enoki, H. Kobayashi, A. Miyamoto, and Y. Nakazawa, Two-dimensionality and suppression of metal-semiconductor transition in a new organic metal with alkylthio substituted TTF and perchlorate. *Solid State Commun.* **42**, 557–560 (1982).

- [10]. U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, J. M. Williams, et al., Superconductivity at 5.2 K in an electron donor radical salt of bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) with the novel polyfluorinated organic anion $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9996–9997 (1996).
- [11]. R. R. Schumaker and E. M. Engler, Thiapen chemistry: Synthesis of higher homologs of tetrathiafulvalene. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6651–6652 (1980).
- [12]. J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, and M. H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1992).
- [13]. M. Dressel and N. Drichko, Optical properties of two-dimensional organic conductors: Signatures of charge ordering and correlation effects. *Chem. Rev.* **104**, 5689–5716 (2004).
- [14]. H. Seo, C. Hotta, and H. Fukuyama, Toward systematic understanding of diversity of electronic properties in low-dimensional molecular solids. *Chem. Rev.* **104**, 5005–5036 (2004).
- [15]. N. Toyota, M. Lang, and J. Müller, *Low-Dimensional Molecular Metals*. Springer-Verlag, Berlin (2007).
- [16]. T. Mori, Structural genealogy of BEDT-TTF-based organic conductors I. Parallel molecules: β and β'' phases. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 2509–2526 (1998).
- [17]. T. Mori, H. Mori, and S. Tanaka, Structural genealogy of BEDT-TTF-based organic conductors II. Inclined molecules: θ , α , and κ phases. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 179–197 (1999).
- [18]. T. Mori, Structural genealogy of BEDT-TTF-based organic conductors III. Twisted molecules: δ and α' phases. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 2011–2027 (1999).

- [19]. B. J. Powell and R. H. McKenzie, Quantum frustration in organic Mott insulators: From spin liquids to unconventional superconductors. *Rep. Prog. Phys.* **74**, 056501 (2011).
- [20]. C. Hotta, Theories on frustrated electrons in two-dimensional organic solids. *Crystals* **2**, 1155–1210 (2012).
- [21]. K. Yakushi, Infrared and Raman studies of charge ordering in organic conductors, BEDT-TTF salts with quarter-filled bands. *Crystals* **2**, 1291–1314 (2012).
- [22]. E. Gati, J. K. H. Fischer, P. Lunkenheimer, D. Zielke, S. Köhler, F. Kolb, H.-A. K. von Nidda, S. M. Winter, H. Schubert, and J. A. Schlueter, Evidence for electronically driven ferroelectricity in a strongly correlated dimerized BEDT-TTF molecular conductor. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 247601 (2018).
- [23]. H. Kobayashi, T. Mori, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, and H. Inokuchi, Transverse conduction and metal-insulator transition in β -(BEDT-TTF)₂PF₆. *Chem. Lett.* **12**, 581–584 (1983).
- [24]. T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, R. Kato, and H. Kobayashi, Band structure of β -(BEDT-TTF)₂PF₆. One-dimensional metal along the side-by-side molecular array. *Solid State Commun.* **53**, 627–631 (1985).
- [25]. T. Kawamoto, K. Kurata, T. Mori, and R. Kumai, Charge ordering transitions of the new organic conductors δ m- and δ o-(BEDT-TTF)₂TaF₆. *Magnetochemistry* **3**, 14 (2017).
- [26]. Y. Nogami and T. Mori, Unusual 2kF CDW state with enhanced charge ordering in β -(BEDT-TTF)₂AsF₆ and PF₆. *J. Phys. IV France* **12**, 233–236 (2002).
- [27]. Y. Ding and H. Tajima, Optical study on the charge ordering in the organic conductor β -(ET)₂PF₆. *Phys. Rev. B* **69**, 115121 (2004).

- [28]. A. Kowalska, R. Wojciechowski, and J. Ulanski, Phase transitions in β -(BEDT-TTF)₂XF₆ (X = P, Sb or As) salts as seen by Raman spectroscopy. *Mater. Sci. Pol.* **22**, 353–360 (2004).
- [29]. R. Kobayashi, K. Hashimoto, N. Yoneyama, K. Yoshimi, Y. Motoyama, S. Iguchi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, H. Taniguchi, and T. Sasaki, Dimer-Mott and charge-ordered insulating states in the quasi-one-dimensional organic conductors δ' P- and δ' C-(BPDT-TTF)₂ICl₂. *Phys. Rev. B* **96**, 115112 (2017).
- [30]. J. A. Schlueter, B. H. Ward, U. Geiser, A. M. Kini, H. H. Wang, A. N. Hata, J. Mohtasham, R. W. Winter, and G. L. Gard, Chemical modification of the superconducting β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ structure through use of CF₃CRR'SO₃ anions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 129–140 (2002).
- [31]. J. A. Schlueter, B. H. Ward, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, J. Parakka, E. Morales, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, and R. W. Winter, Crystal structure, physical properties and electronic structure of a new organic conductor β'' -(BEDT-TTF)₂SF₅CHFCF₂SO₃. *J. Mater. Chem.* **11**, 2008–2014 (2001).
- [32]. B. H. Ward, J. A. Schlueter, U. Geiser, H. H. Wang, E. Morales, J. P. Parakka, S. Y. Thomas, J. M. Williams, P. G. Nixon, and R. W. Winter, Comparison of the crystal and electronic structures of three 2:1 salts of the organic donor molecule BEDT-TTF with pentafluorothiomethylsulfonate anions SF₅CH₂SO₃, SF₅CHFSO₃, and SF₅CF₂SO₃. *Chem. Mater.* **12**, 343–351 (2000).
- [33]. S. Kaiser, M. Dressel, Y. Sun, A. Greco, J. A. Schlueter, G. L. Gard, and N. Drichko, Bandwidth tuning triggers interplay of charge order and superconductivity in two-dimensional organic materials. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 206402 (2010).

- [34]. A. Pustogow, Y. Saito, A. Rohwer, J. A. Schlueter, and M. Dressel, Coexistence of charge order and superconductivity in β'' -(BEDT-TTF)₂SF₅CH₂CF₂SO₃. *Phys. Rev. B* **99**, 140509 (2019).
- [35]. J. Merino and R. H. McKenzie, Superconductivity mediated by charge fluctuations in layered molecular crystals. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 237002 (2001).
- [36]. I. Olejniczak, R. Wojciechowski, J. Ulanski, et al., Charge-ordering and structural transition in the new organic conductor δ' -(BEDT-TTF)₂CF₃CF₂SO₃. *J. Phys. Chem. C* **126**, 1890–1900 (2022).
- [37]. H. Akutsu, et al., Suppression of a structural phase transition by an orientational disorder of counteranions in an organic conductor β'' -(BEDT-TTF)₂ClC₂H₄SO₃. *Inorg. Chem.* **63**, 16872–16877 (2024).
- [38]. Y. Nakazawa and S. Yamashita, Thermodynamic properties of κ -(BEDT-TTF)₂X salts: Electron correlations and superconductivity. *Crystals* **2**, 741–761 (2012).
- [39]. P. Bernier, G. Bidan, and S. Lefrant, *Advances in Synthetic Metals: Twenty Years of Progress in Science and Technology*. Elsevier (1999).
- [40]. K. Kanoda, Metal-insulator transition in κ -(ET)₂X and (DCNQI)₂M: Two contrasting manifestations of electron correlation. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051007 (2006).
- [41]. K. Miyagawa, K. Kanoda, and A. Kawamoto, NMR studies on two-dimensional molecular conductors and superconductors: Mott transition in κ -(BEDT-TTF)₂X. *Chem. Rev.* **104**, 5635–5654 (2004).
- [42]. E. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures*. Springer, Berlin (2012).
- [43]. J.-P. Hansen and L. Verlet, Phase transitions of the Lennard-Jones system. *Phys. Rev.* **184**, 151–161 (1969).

- [44]. W. W. Wood and F. R. Parker, Monte Carlo equation of state of molecules interacting with the Lennard-Jones potential. *J. Chem. Phys.* **27**, 720–733 (1957).
- [45]. W. Fickett and W. W. Wood, Monte Carlo calculations for simple fluids. *Phys. Fluids* **3**, 204–214 (1960).
- [46]. W. W. Wood, Monte Carlo methods for simple liquids. In: *Physics of Simple Liquids*, edited by J. Rowlinson, G. S. Rushbrooke, and H. N. V. Temperley, North-Holland, Amsterdam, Chap. V (1968).
- [47]. J. McDonald and K. Singer, Monte Carlo studies of simple liquids. *J. Chem. Phys.* **47**, 4766–4772 (1967).
- [48]. L. Verlet and D. Levesque, Molecular dynamics studies of simple liquids. *Physica* **36**, 245–254 (1967).
- [49]. D. Levesque and L. Verlet, Molecular dynamics and thermodynamic properties of simple fluids. *Phys. Rev.* **182**, 304–312 (1969).
- [50]. A. Rahman, Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Phys. Rev.* **136**, A405–A411 (1964).
- [51]. L. Verlet, Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.* **159**, 98–103 (1967).
- [52]. A. Michels, H. Wijker, and H. K. Wijker, The equation of state of argon. *Physica* **15**, 627–633 (1949).
- [53]. A. Rotenberg, Monte Carlo calculations for simple fluids. *J. Chem. Phys.* **47**, 4873–4878 (1967).
- [54]. Y. Ihara and S. Imajo, Superconductivity and charge ordering in BEDT-TTF-based organic conductors with β'' -type molecular arrangement. *Crystals* **12**, 711 (2022).

- [55]. H. Oike, et al., Mottness and spin liquidity in a doped organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈. J. Phys. Soc. Jpn. **93**, 042001 (2024).
- [56]. R. N. Lyubovskaya, et al., Is the organic metal (ET)₄Hg₃Br₈ a quasi-two-dimensional superconductor? JETP Lett. **45**, 9–10 (1987).
- [57]. R. N. Lyubovskaya, et al., Superconductivity of (ET)₄Hg_{2.89}Br₈ at atmospheric pressure with $T_c = 4.3$ K and the critical-field anisotropy. JETP Lett. **46**, 4 (1987).
- [58]. J. M. Williams, et al., Organic superconductors—New benchmarks. Science **252**, 1501–1508 (1991).
- [59]. P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen, Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. Rev. Mod. Phys. **78**, 17–85 (2006).
- [60]. H. Taniguchi, et al., Anomalous pressure dependence of superconductivity in layered organic conductor κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈. J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 113709 (2007).
- [61]. H. Oike, et al., Pressure-induced Mott transition in an organic superconductor with a finite doping level. Phys. Rev. Lett. **114**, 067002 (2015).
- [62]. R. Li, et al., Room- and low-temperature crystallographic study of the ambient-pressure organic superconductor (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)₄Hg_{2.89} Br₈. Chem. Mater. **10**, 1521–1529 (1998).
- [63]. Y. Shimizu, et al., Spin liquid state in an organic Mott insulator with a triangular lattice. Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).
- [64]. Y. Shimizu, et al., Emergence of inhomogeneous moments from spin liquid in the triangular-lattice Mott insulator κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃. Phys. Rev. B **73**, 140407(R) (2006).
- [65]. S. Yamashita, et al., Thermodynamic properties of a spin-1/2 spin-liquid state in a κ -type organic salt. Nat. Phys. **4**, 459–462 (2008).

- [66]. M. Yamashita, et al., Thermal-transport measurements in a quantum spin-liquid state of the frustrated triangular magnet κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃. *Nat. Phys.* **5**, 44–47 (2009).
- [67]. T. Itou, et al., Quantum spin liquid in the spin-1/2 triangular antiferromagnet EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂. *Phys. Rev. B* **77**, 104413 (2008).
- [68]. T. Isono, et al., Gapless quantum spin liquid in an organic spin-1/2 triangular-lattice κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 177201 (2014).
- [69]. Y. Shimizu, et al., Pressure-tuned exchange coupling of a quantum spin liquid in the molecular triangular lattice κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃. *Phys. Rev. Lett.* **117**, 107203 (2016).
- [70]. Y. H. Lu, et al., Tuning the electronic structure of graphene by an organic molecule. *J. Phys. Chem. B* **113**, 2–5 (2009).
- [71]. S. Stankovich, et al., Graphene-based composite materials. *Nature* **442**, 282–286 (2006).
- [72]. Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **438**, 201–204 (2005).
- [73]. C.-H. Park, L. Yang, Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Anisotropic behaviours of massless Dirac fermions in graphene under periodic potentials. *Nat. Phys.* **4**, 213–217 (2008).
- [74]. S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara, Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nat. Mater.* **6**, 770–775 (2007).
- [75]. J. H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, and M. Ishigami, Charged-impurity scattering in graphene. *Nat. Phys.* **4**, 377–381 (2008).

- [76]. W. Chen, S. Chen, D. C. Qi, X. Y. Gao, and A. T. S. Wee, Surface transfer p-type doping of epitaxial graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10418–10422 (2007).
- [77]. R. Jain, K. Kabir, J. B. Gilroy, K. A. R. Mitchell, K. Wong, and R. G. Hicks, Exceptional stability of organic radicals on graphene-related systems. *Nature* **445**, 291–294 (2007).
- [78]. R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*. Academic Press, New York (1969).
- [79]. J. M. Masnovi and J. K. Kochi, Electron-transfer reactions in organic donor–acceptor systems. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6781–6788 (1985).
- [80]. O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters, Adsorption of small molecules on graphene. *Microelectron. J.* **40**, 860–862 (2009).
- [81]. P. Lazar, et al., Adsorption of small organic molecules on graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 6372–6377 (2013).
- [82]. P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [83]. W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [84]. K. Burke, Perspective on density functional theory. *J. Chem. Phys.* **136**, 150901 (2012).
- [85]. A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, Challenges for density functional theory. *Chem. Rev.* **112**, 289–320 (2012).
- [86]. S. Grimme, Density functional theory with London dispersion corrections. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **1**, 211–228 (2011).
- [87]. M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, Van der Waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004).

- [88]. H. Eshuis, J. E. Bates, and F. Furche, Electron correlation methods based on the random phase approximation. *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1084 (2012).
- [89]. E. Papirer, E. Brendle, F. Ozil, and H. Balard, Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and activated carbon by inverse gas chromatography. *Carbon* **37**, 1265–1274 (1999).
- [90]. H. Balard, D. Maafa, A. Santini, and J. B. Donnet, Study of carbon surface properties by inverse gas chromatography. *J. Chromatogr. A* **1198–1199**, 173–182 (2008).
- [91]. R. Menzel, A. Bismarck, and M. S. P. Shaffer, Heterogeneity of activated carbon surfaces studied by inverse gas chromatography. *Carbon* **50**, 3416–3421 (2012).
- [92]. E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, and J. Coca, Characterization of activated carbons by inverse gas chromatography. *J. Chromatogr. A* **1049**, 139–146 (2004).
- [93]. L. Kong, et al., Molecular adsorption on graphene. *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 443001 (2014).
- [94]. V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres, Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Phys. Rev. B* **80**, 045401 (2009).
- [95]. G. Gui, J. Li, and J. Zhong, Band structure engineering of graphene by strain. *Phys. Rev. B* **78**, 075435 (2008).
- [96]. V. Barone, O. Hod, and G. E. Scuseria, Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Lett.* **6**, 2748–2754 (2006).
- [97]. S. Linden, et al., Electronic properties of graphene investigated by photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 216801 (2012).
- [98]. Y. Sato, K. Takai, and T. Enoki, Electronic properties of graphene nanostructures. *Nano Lett.* **11**, 3468–3475 (2011).

- [99]. S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara, Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nat. Mater.* **6**, 770–775 (2007).
- [100]. E. McCann, Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. *Phys. Rev. B* **74**, 161403(R) (2006).
- [101]. F. Karlický, et al., Adsorption of organic molecules to van der Waals materials: Comparison of fluorographene and fluorographite with graphene and graphite. *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 1328–1340 (2017).
- [102]. F. Schwierz, Graphene transistors. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 487–496 (2010).
- [103]. A. K. Naik, M. S. Hanay, W. K. Hiebert, X. L. Feng, and M. L. Roukes, Towards single-molecule nanomechanical mass spectrometry. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 445–450 (2009).
- [104]. A. Ambrosi, C. K. Chua, A. Bonanni, and M. Pumera, Electrochemistry of graphene and related materials. *Chem. Rev.* **114**, 7150–7188 (2014).
- [105]. G. S. Kulkarni, K. Reddy, W. Z. Zang, K. Lee, X. D. Fan, and Z. H. Zhong, Electrical probing and tuning of molecular physisorption on graphene. *Nano Lett.* **16**, 695–700 (2016).
- [106]. V. Urbanová, F. Karlický, A. Matěj, F. Šembera, J. Janoušek, J. A. Perman, V. Ranc, K. Čépe, J. Michl, M. Otyepka, and R. Zbořil, Fluorinated graphenes as advanced biosensors: Effect of fluorine coverage on electron transfer properties and adsorption of biomolecules. *Nanoscale* **8**, 12134–12142 (2016).
- [107]. H. S. Cheng, X. W. Sha, L. Chen, A. C. Cooper, M. L. Foo, G. C. Lau, W. H. Bailey, and G. P. Pez, An enhanced hydrogen adsorption enthalpy for fluoride intercalated graphite compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17732–17733 (2009).

- [108]. M. Seydou, K. Lassoued, F. Tielens, F. Maurel, F. Raouafi, and B. Diawara, A DFT-D study of hydrogen adsorption on functionalized graphene. *RSC Adv.* **5**, 14400–14406 (2015).
- [109]. P. Lazar, F. Karlický, P. Jurečka, M. Kocman, E. Otyepková, K. Šafářová, and M. Otyepka, Adsorption of small organic molecules on graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 6372–6377 (2013).
- [110]. H. S. Cheng, X. W. Sha, L. Chen, A. C. Cooper, M. L. Foo, G. C. Lau, W. H. Bailey, and G. P. Pez, An enhanced hydrogen adsorption enthalpy for fluoride intercalated graphite compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17732–17733 (2009).
- [111]. J. Schrier, Fluorinated and nanoporous graphene materials as sorbents for gas separations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 4451–4458 (2011).
- [112]. C. T. Campbell and J. R. V. Sellers, Enthalpies and entropies of adsorption on well-defined oxide surfaces: Experimental measurements. *Chem. Rev.* **113**, 4106–4135 (2013).
- [113]. S. Mohammadi-Jam and K. E. Waters, Inverse gas chromatography applications: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **212**, 21–44 (2014).
- [114]. R. Ho and J. Y. Y. Heng, A review of inverse gas chromatography and its development as a tool to characterize anisotropic surface properties of pharmaceutical solids. *KONA* **30**, 164–180 (2013).
- [115]. E. Otyepková, P. Lazar, K. Čépe, O. Tomanec, and M. Otyepka, Organic adsorbates have higher affinities to fluorographene than to graphene. *Appl. Mater. Today* **5**, 142–149 (2016).
- [116]. F. Karlický, P. Lazar, M. Dubecký, and M. Otyepka, Random phase approximation in surface chemistry: Water splitting on iron. *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 3670–3676 (2013).

- [117]. M. Pykal, P. Jurečka, F. Karlický, and M. Otyepka, Modelling of graphene functionalization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 6351–6372 (2016).
- [118]. S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, and C. Bannwarth, Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods. *Chem. Rev.* **116**, 5105–5154 (2016).
- [119]. A. Z. Alzahrani, Structural and electronic properties of graphene upon molecular adsorption: DFT comparative analysis. *Graphene Simulation* **1**, 21–38 (2011).
- [120]. D. J. Sandman, A. J. Epstein; J. S. Chickos; J. Ketchum; J. S. Fu; H. A. Scheraga, Crystal lattice and polarization energy of tetrathiafulvalene, *The Journal of Chemical Physics* **70** (1), 305–313 (1979).
- [121]. L. A. Girifalco, M. Hodak, and R. S. Lee, Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Phys. Rev. B* **62**, 13104–13110 (2000).
- [122]. R. Blinc and B. Žekš, *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*. North-Holland, New York (1974).
- [123]. F. Kagawa and H. Oike, Quantum ferroelectricity in molecular crystals. *Adv. Mater.* **29**, 1601979 (2017).
- [124]. E. Ising, Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. *Z. Phys.* **31**, 253–258 (1925).
- [125]. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Vol. 5, Part 1. Pergamon Press, Oxford (1994).
- [126]. A. M. Kosevich, *The Crystal Lattice*. Wiley, New York (2006).
- [127]. B. Commeau, R. M. Geilhufe, G. W. Fernando, and A. V. Balatsky, Structural and electronic properties of α -(BEDT-TTF) 2I_3 , β -(BEDT-TTF) 2I_3 , and κ -(BEDT-TTF) 2X_3 (X = I, F, Br, Cl) organic charge-transfer salts. *Phys. Rev. B* **96**, 125135 (2017).

- [128]. H. Mori, T. Mori, and S. Tanaka, Systematic study of the electronic state in θ -type BEDT-TTF organic conductors by changing the electronic correlation. *Phys. Rev. B* **57**, 12023–12029 (1998).
- [129]. V. A. Lykah and E. S. Syrkin, Graphenes and CNTs: Adatoms, islands, nanocrystals, and intercalants as interacting multipoles. *Low Temp. Phys.* **46**, 269–276 (2020).
- [130]. V. A. Lykah and E. S. Syrkin, Domains of the adsorbed benzene monolayer on graphene. *Low Temp. Phys.* **48**, 353–360 (2022).
- [131]. M. Li, T. Deng, B. Zheng, Y. Zhang, Y. Liao, and H. Zhou, Effect of defects on the mechanical and thermal properties of graphene. *Nanomaterials* **9**, 347 (2019).

Додаток А.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. V. A. Lykah, E. S. Syrkin, **E. N. Trotskii**, “Heavy doped organic crystals ordering”, *Low Temperature Physics* **47** (5), 406–411 (2021), DOI: 10.1063/10.0004235, Q3.
2. **E. M. Trotskii**, E. S. Syrkin, V. O. Lykah, “Phase structures and interaction of BEDT-TTF molecules”, *Low Temperature Physics* **49** (5), 568–573 (2023), DOI: 10.1063/10.0017818, Q3.
3. **Y. M. Trotskyi**, Ye. S. Syrkin, V. O. Lykah, “Benzene on graphene: Types of domain boundaries”, *Low Temperature Physics* **52** (8), 1028–1034 (2026), DOI: 10.1063/10.0044470, Q3.
4. **Y. M. Trotskyi**, Ye. S. Syrkin, V. O. Lykah, “Structural transitions of complex organic crystals BEDT-TTF”, International Advanced Study Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020», (CM<P 2020), June 8 – 14, 2020, Kharkiv, Ukraine. Abstract: p.
5. **Y. M. Trotskyi**, Ye. S. Syrkin, V. O. Lykah, “Structural and phase transitions in BEDT-TTF”, III International Conference “Condensed Matter and Low Temperature Physics”, (CM<P 2023), June 5 – 11, 2023, Kharkiv, Ukraine. Abstract: p.
6. **Y. M. Trotskyi**, Ye. S. Syrkin, V. O. Lykah, “BEDT-TTF molecular structural phases in dependence of doping molecule characteristics”, 11th International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2023”, August 16 – 19, 2023, Bukovel, Ukraine. Abstract: p.
7. **Y. M. Trotskyi**, Ye. S. Syrkin, V. O. Lykah, “Conditions for the formation of new structural phases in BEDT-TTF”, IV International Conference “Condensed Matter

- and Low Temperature Physics”, (CM<P 2024), June 3 – 7, 2024, Kharkiv, Ukraine. Abstract: p. 188.
8. **Y. M. Trotskyi**, Ye. S. Syrkin, V. O. Lykah, “Domains and domain boundaries structure of benzene adsorbed on graphene”, Bogolyubov Kyiv Conference “Problems of Theoretical and Mathematical Physics”, September 24 – 26, 2024, Kyiv, Ukraine. Abstract: p. 50.
 9. **Y. M. Trotskyi**, Ye. S. Syrkin, V. O. Lykah, “Dynamics and structure of quasi-2D hybrid materials”, V International Conference ”Condensed Matter and Low Temperature Physics”, (CM<P 2025), June 2 – 6, 2025, Kharkiv, Ukraine. Abstract: p. 176.
 10. **Y. M. Trotskyi**, Ye. S. Syrkin, V. O. Lykah, “Benzene on graphene surface: domains and domain boundaries”, VI International Conference ”Condensed Matter and Low Temperature Physics”, (CM<P 2026), June 1 – 5, 2026, Kharkiv, Ukraine. Abstract: p. 178.

Додаток Б.**Відомості про апробацію результатів дисертації**

- 1*. Міжнародна наукова конференція «Фізика конденсованих систем і низьких температур 2020», (CM<P 2020), 8–14 червня, 2020, Харків, Україна.
- 2*. 3-я Міжнародна наукова конференція «Фізика конденсованих систем і низьких температур 2023», (CM<P 2023), 5–11 червня, 2023, Харків, Україна.
- 3*. 11-та Міжнародна конференція «Нанотехнології та наноматеріали NANO-2023», 16–19 серпня, Буковель, Україна.
- 4*. 4-а Міжнародна наукова конференція ”Фізика конденсованих систем і низьких температур 2024”, (CM<P 2023), 3–7 червня, 2024, Харків, Україна.
- 5*. Конференція імені Боголюбова у Києві «Проблеми теоретичної та математичної фізики», (Bogolyubov Kyiv Conference “Problems of Theoretical and Mathematical Physics”), 24–26 вересня, Київ, Україна;
- 6*. 5-а Міжнародна наукова конференція «Фізика конденсованих систем і низьких температур 2025», (CM<P 2025), 2–6 червня, 2025, Харків, Україна;
- 7*. 6-а Міжнародна наукова конференція «Фізика конденсованих систем і низьких температур 2026», (CM<P 2026), 1–5 червня, 2026, Харків, Україна.