Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет
імені Івана Франка

Презентація наукової роботи
на здобуття премії Президента України для молодих вчених у 2022 році

Нові мультифункціональні монокристалічні та полікристалічні матеріали для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки

Претенденти на здобуття премії:

ЩЕПАНСЬКИЙ Павло Андрійович – кандидат фіз-мат. наук, доцент кафедри загальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка

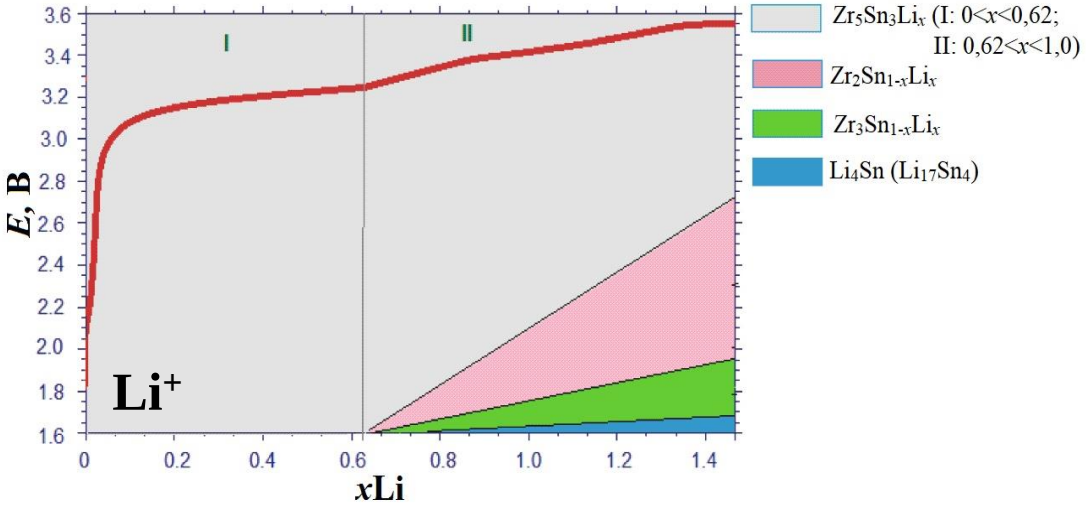
КОРДАН Василь Михайлович – кандидат хімічних наук, науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка

РУДИШ Мирон Ярославович – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник кафедри загальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка

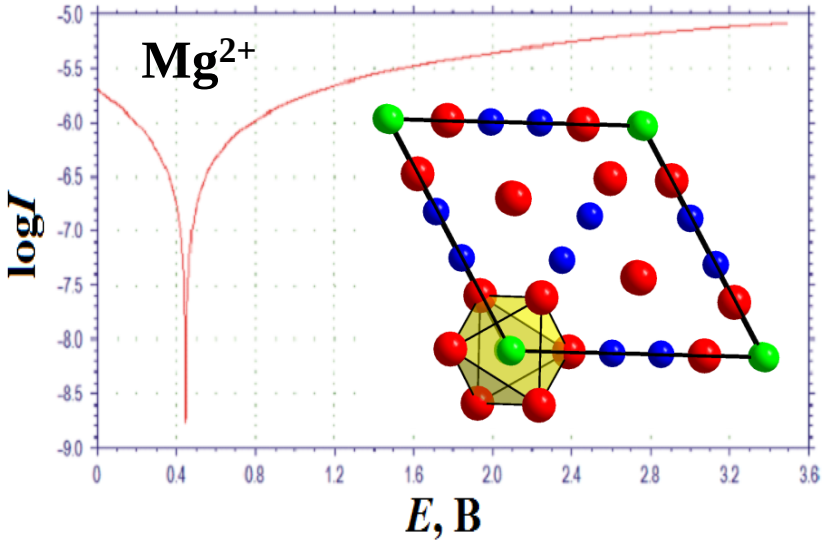
ГОРЯЧА Мирослава Миронівна – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка

Львів – 2022

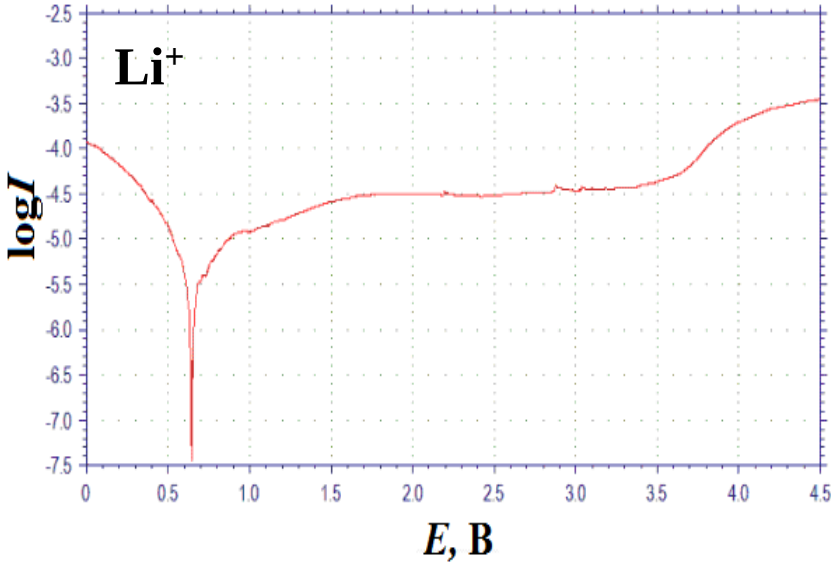
Електрохімічні властивості електроду на основі Zr_5Sn_3



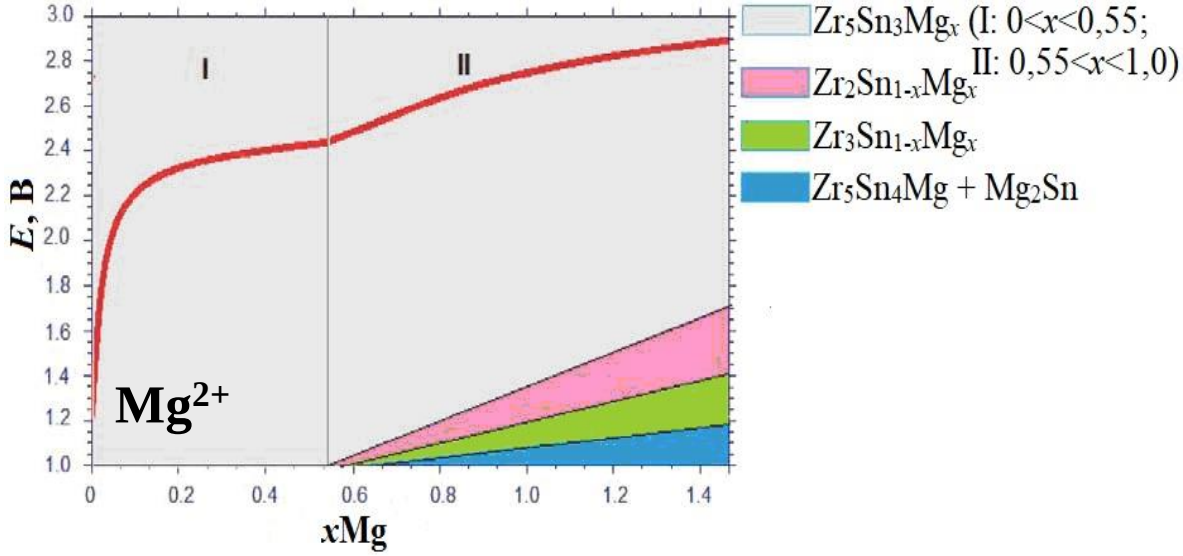
Перша зарядна крива для ХДЕЕ з електродом на основі Zr_5Sn_3 (літіювання)



Потенціо-динамічна поляризаційна крива



Потенціо-динамічна поляризаційна крива



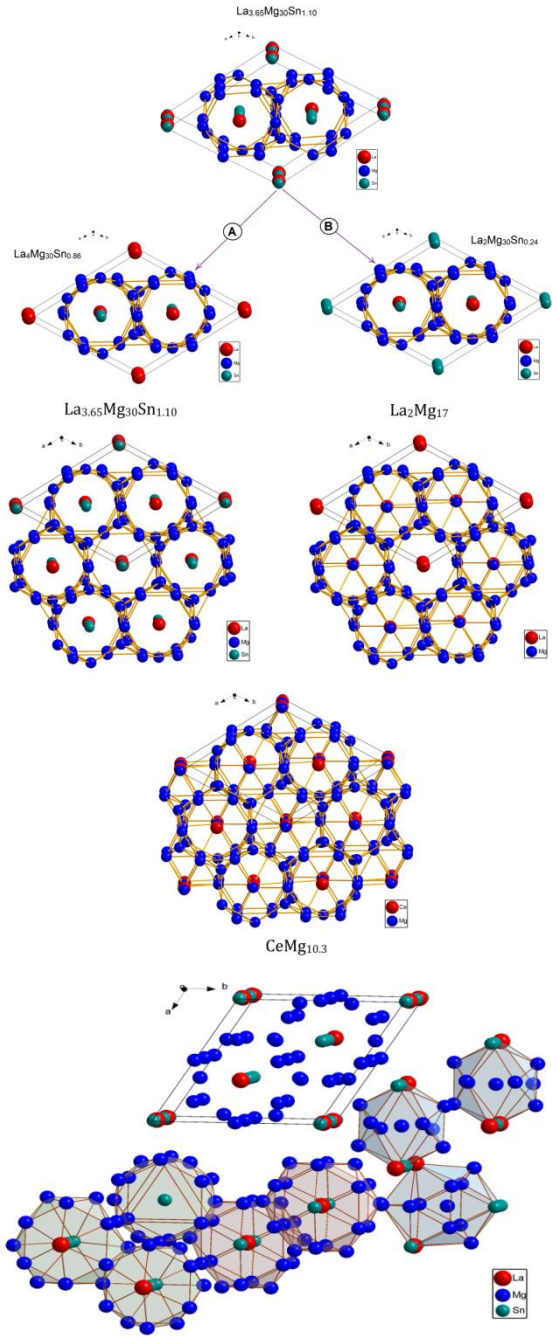
Перша зарядна крива для ХДЕЕ з електродом Zr_5Sn_3 (магніювання)

Новий структурний тип $La_{3,65}Mg_{30}Sn_{1,10}$

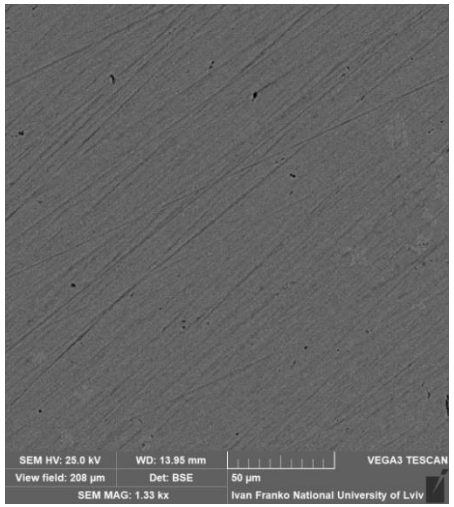
Atoms	sites	*x*	*y*	*z*	U_{iso}/U_{eq}	Occ. (<1)
La1	2*c*	1/3	2/3	1/4	0.01499(18)	
La2	2*b*	0	0	1/4	0.0183(2)	0.827(3)
Mg1	12*k*	0.36045(16)	0.03294(16)	1/4	0.0246(3)	
Mg2	12*j*	0.16402(7)	0.32803(14)	0.02035(13)	0.0221(3)	
Mg3	6*g*	1/2	0	0	0.0195(4)	
Sn1		1/3	2/3	0.6018(2)	0.025	0.2174(15)
Sn2	4*e*	0	0	0.1015(12)	0.027	0.0404(12)
Sn3	2*d*	1/3	2/3	3/4	0.027	0.032(2)

Atoms	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
La1	0.0151(2)	0.0151(2)	0.0147(3)	0.00757(11)	0.000	0.000
La2	0.0165(2)	0.0165(2)	0.0220(4)	0.00824(12)	0.000	0.000
Mg1	0.0395(8)	0.0261(7)	0.0159(6)	0.0222(6)	0.000	0.000
Mg2	0.0164(5)	0.0253(7)	0.0277(6)	0.0126(3)	0.0012(3)	0.0024(6)
Mg3	0.0156(6)	0.0236(9)	0.0220(8)	0.0118(4)	-0.0005(4)	-0.0010(8)

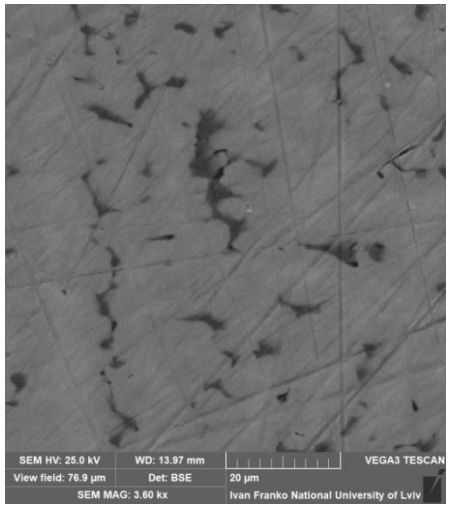
Координати атомів та теплові параметри для сполуки $La_{3,65}Mg_{30}Sn_{1,10}$ (СТ власний, ПГ $P6_3/mmc$, a = 10,3911(3), c = 10,2702(3) Å, V = 960,36(6) Å^3, R_1 = 0,0180, wR_2 = 0,0443)



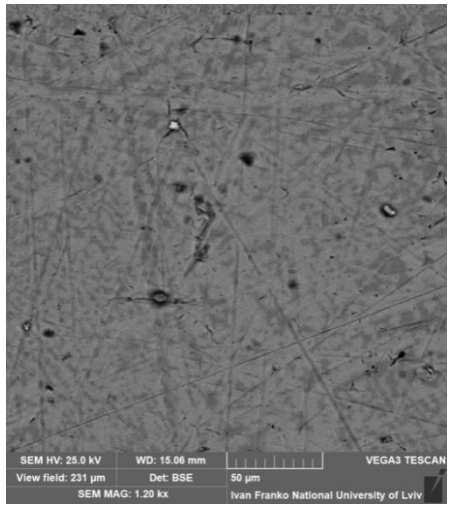
Електрохімічне гідрування твердих розчинів $La_2Mg_{17-x}M_x$



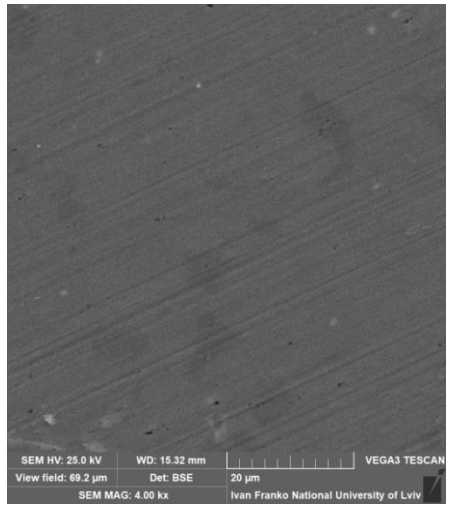
$La_{10,5}Mg_{89,5}$



$La_{10,5}Mg_{85,5}Ni_4$



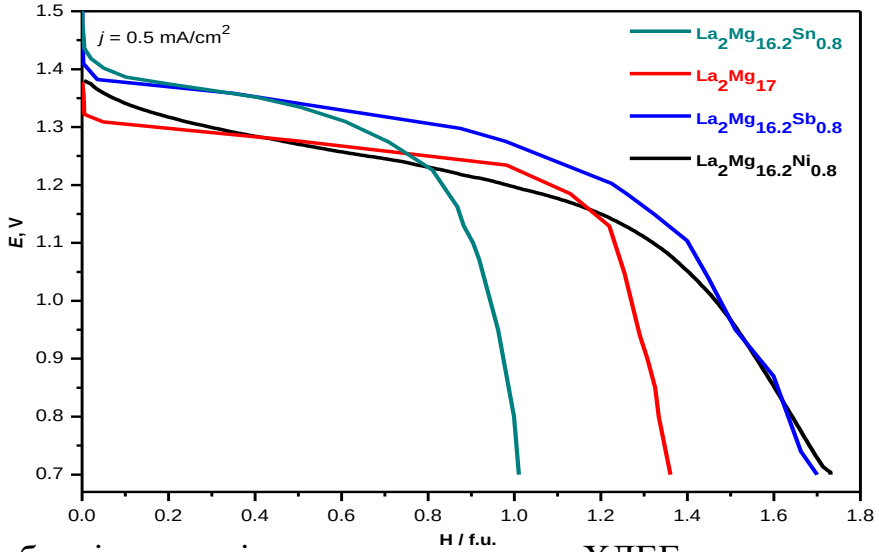
$La_{10,5}Mg_{85,5}Sn_4$



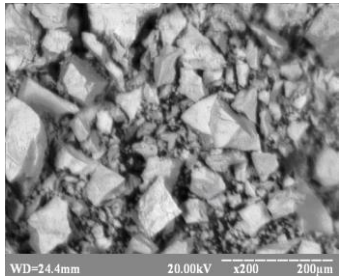
$La_{10,5}Mg_{85,5}Sb_4$

$$La_2Mg_{17-x}M_xH_y + yOH^- \underset{\text{charge (hydrogenation)}}{\overset{\text{discharge (dehydrogenation)}}{\rightleftharpoons}} La_2Mg_{17-x}M_x + yH_2O + ye^-$$

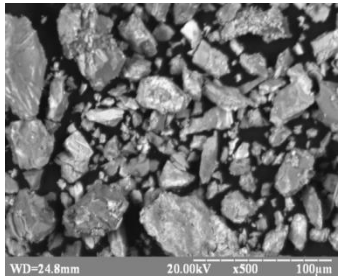
$$yNiO(OH) + yH_2O + ye^- \underset{\text{charge (hydrogenation)}}{\overset{\text{discharge (dehydrogenation)}}{\rightleftharpoons}} yNi(OH)_2 + yOH^-$$



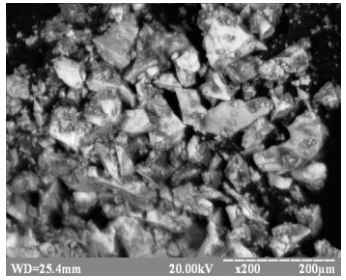
Вибрані розрядні характеристики для ХДЕЕ з електродом на основі $La_2Mg_{17-x}M_xH_y$ (M = Sn, Sb, Ni)



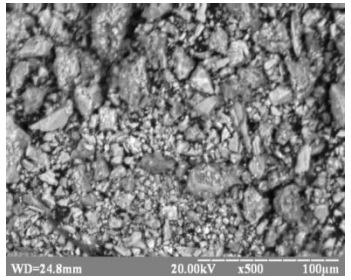
$La_{10,3}Mg_{89,7}$



світла фаза – $La_{9,9}Mg_{90,1}$;
темна фаза – $La_{26,9}Mg_{33,2}O_{39,9}$



$La_{9,6}Mg_{86,6}Sn_{3,8}$



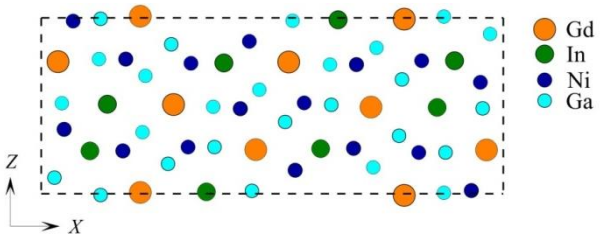
основна фаза – $La_{9,2}Mg_{88,5}Sn_{2,3}$

Кристалічна структура сполуки $GdNi_2Ga_3In$ (власний структурний тип)

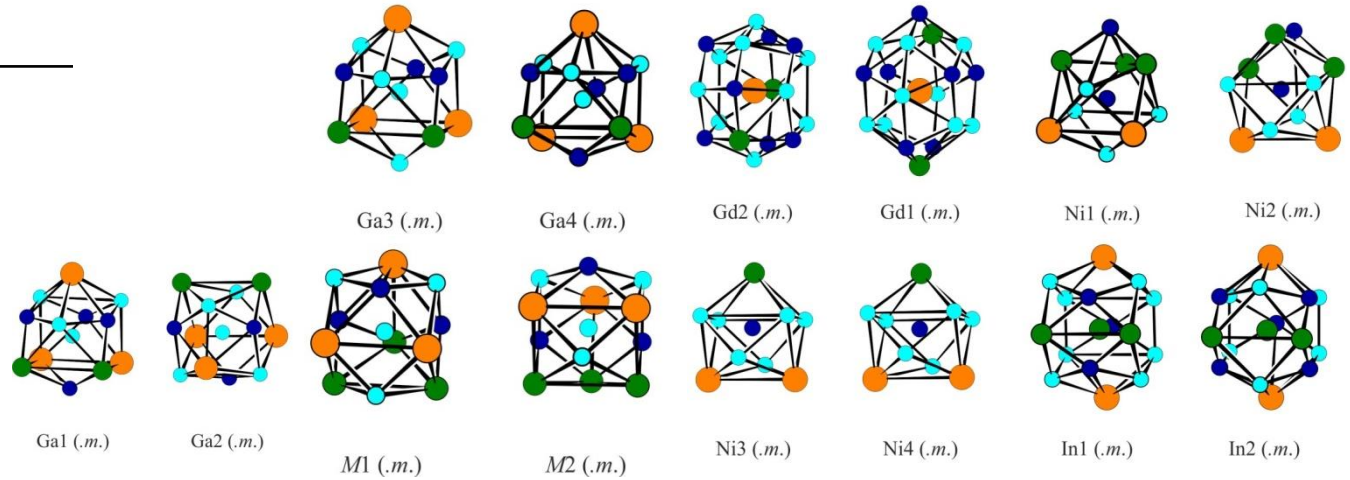
Емпірична формула	$GdNi_2Ga_{2,89(1)}In_{1,11(1)}$
Параметри комірки, нм	a = 2,42638(7) b = 0,41817(2) c = 0,92727(3) V = 0,9408(7)
Незалежні рефлекси / параметри	1610 / 88
Рефлекси $I > 2\sigma(I)$	1340
Фактор добротності F^2	1,04
R_1 / wR_2 для $I > 2\sigma(I)$	0,0213 / 0,0290
R_1 / wR_2 для всіх даних	0,0412 / 0,0430
Найбільші пік і яма на кінцевому різницевому синтезі Фур'є, е/нм·10^3	3,00 / -4,17

Уточнені параметри атомів у структурі сполук

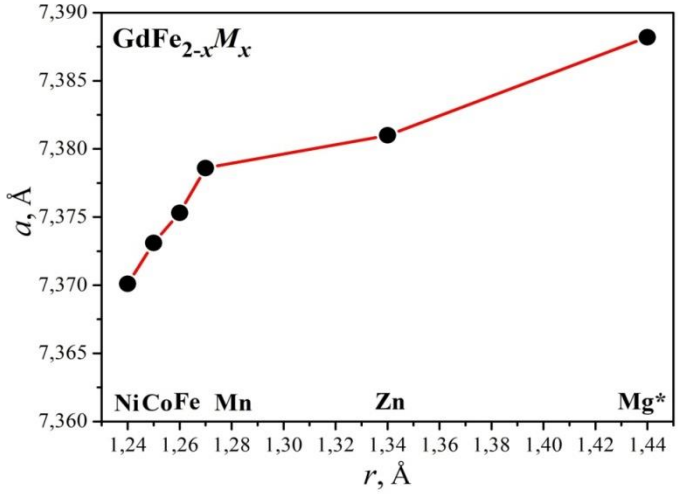
Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{екв}\cdot10^2$, нм^2
Gd1	4c	0,03622(1)	1/4	0,75165(3)	0,0060(1)
Gd2	4c	0,28525(1)	1/4	0,50842(3)	0,0059(1)
Ni1	4c	0,04963(3)	1/4	0,36624(8)	0,0090(2)
Ni2	4c	0,17646(3)	1/4	0,24275(8)	0,0086(1)
Ni3	4c	0,18291(3)	1/4	0,76536(8)	0,0065(1)
Ni4	4c	0,43084(3)	1/4	0,48189(8)	0,0073(1)
Ga1	4c	0,02834(2)	1/4	0,09166(7)	0,0071(1)
Ga2	4c	0,27444(2)	1/4	0,17031(6)	0,0074(1)
Ga3	4c	0,37493(2)	1/4	0,26505(7)	0,0070(1)
Ga4	4c	0,62820(2)	1/4	0,50649(6)	0,0065(1)
In1	4c	0,14305(2)	1/4	0,51079(4)	0,0091(1)
In2	4c	0,39497(2)	1/4	0,74315(4)	0,0081(1)
$M1$	4c	0,28123(2)	1/4	0,84897(6)	0,0076(2)
$M2$	4c	0,45549(2)	1/4	0,01613(6)	0,0083(2)
$M1$= 0,90(1) Ga + 0,10(1) In, $M2$= 0,88(1) Ga + 0,12(1) In					

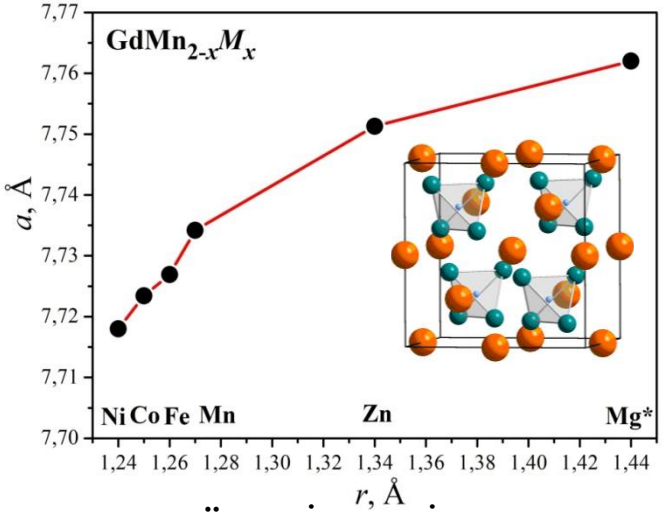


Проекція кристалічної структури сполуки та координаційні поліедри для всіх типів атомів

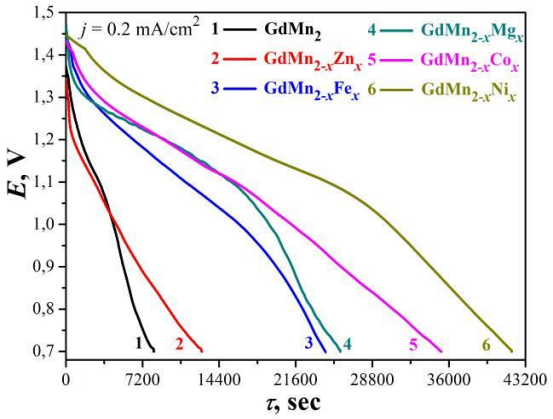


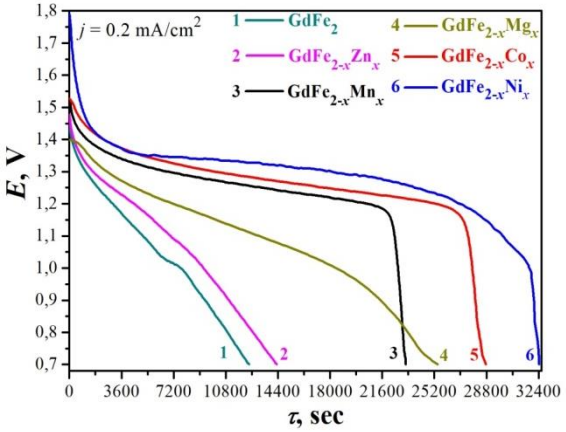
Електрохімічні властивості твердих розчинів на основі $GdFe_2$ та $GdMn_2$



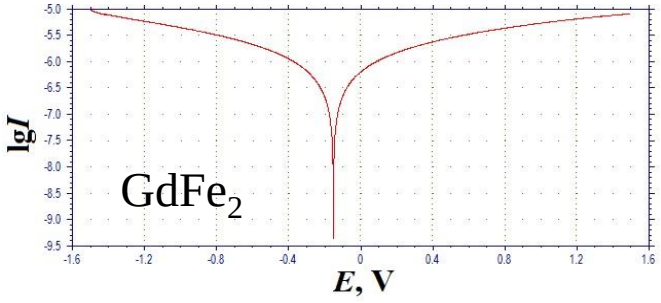


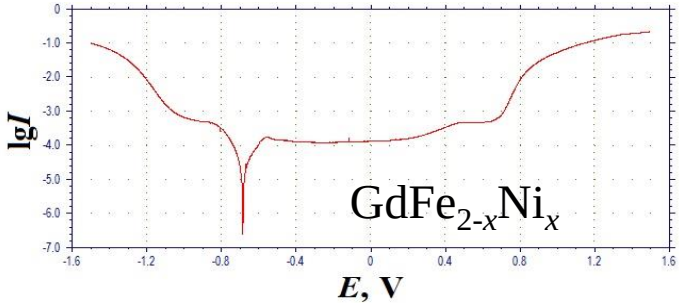
Залежність параметра *a* елементарної комірки від атомного радіуса легуючого компонента

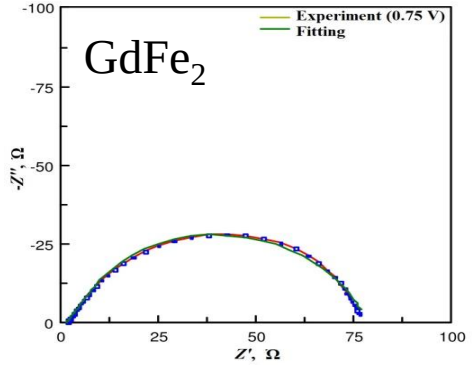


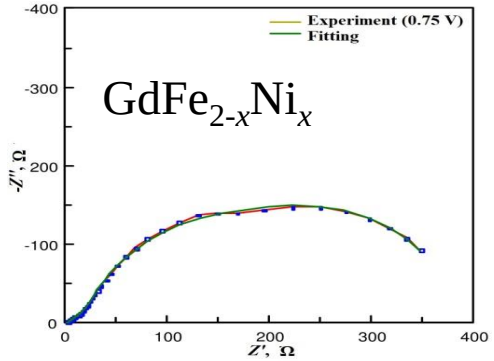


Вибрані розрядні характеристики



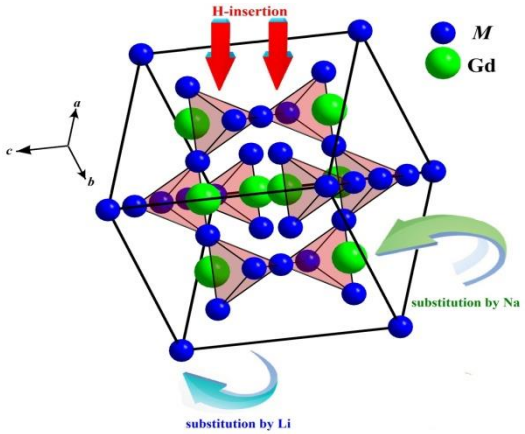






Вольт-амперні та імпедансні дослідження електродів

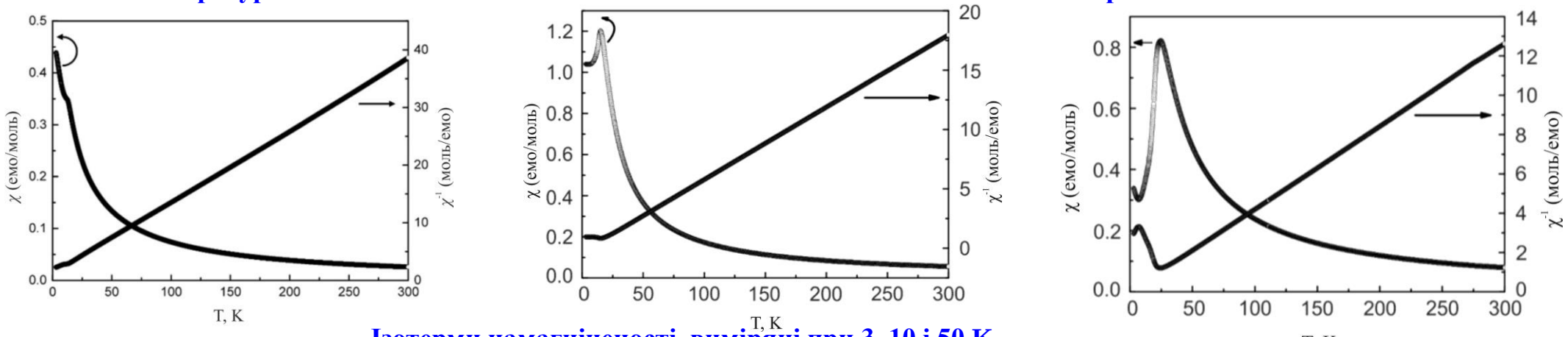
Механізми електрохімічної інтеркаляції H, Li та Na у структуру фаз GdM_2



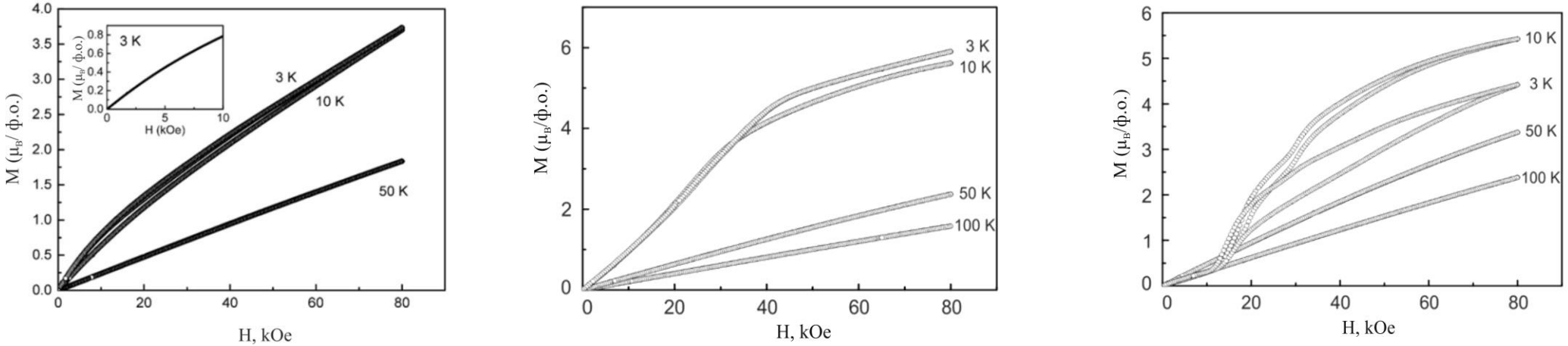
Фізичні властивості сполук

$GdPt_2Ga_3In$ $Gd_2Pt_3Ga_4In$ $Tb_2Pt_3Ga_4In$

Температурна залежність магнітної сприйнятливості та оберненої магнітної сприйнятливості

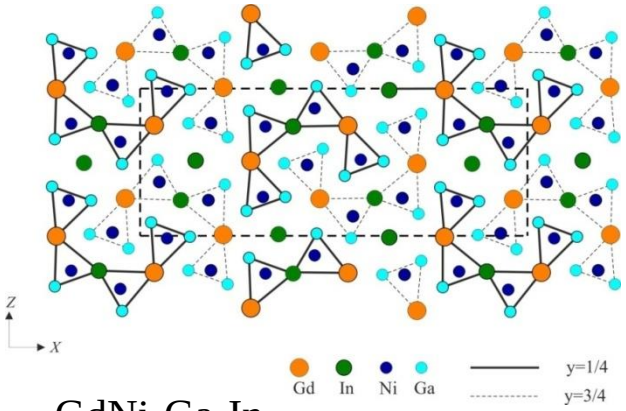


Ізотерми намагніченості, виміряні при 3, 10 і 50 K

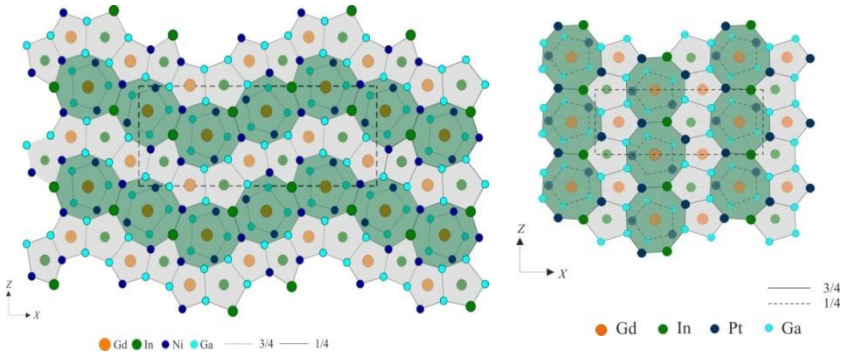


Сполука	T_N / K	μ_{eff} / μ_B	$\mu_{eff,\ theo}$ / μ_B	θ_P / K	μ_{sat} / μ_B	$g_J \times J$ / μ_B
$GdPt_2Ga_3In$	-	8,28(1)	7,94	–13,8(1)	3,7(1)	7
$Gd_2Pt_3Ga_4In$	15,8(1)	8,10(1)	7,94	+5,1(1)	5,91(1)	7
$Tb_2Pt_3Ga_4In$	26,0(1)	9,72(1)	9,72	+1,0(2)	5,43(1)	9

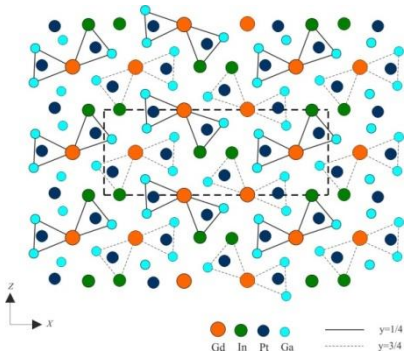
Гомологічні ряди структур сполук та укладка тригональних призм

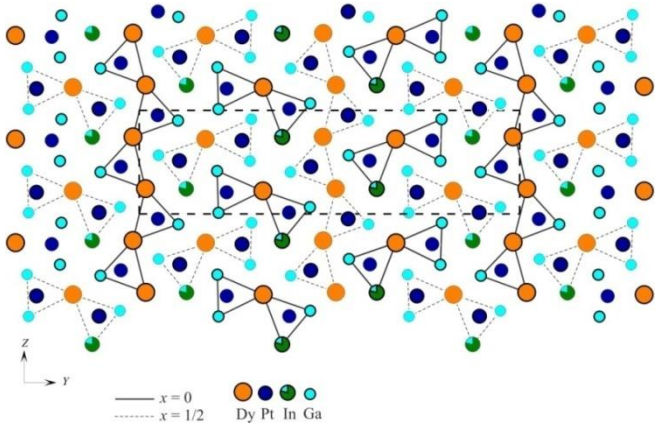


$GdNi_2Ga_3In$

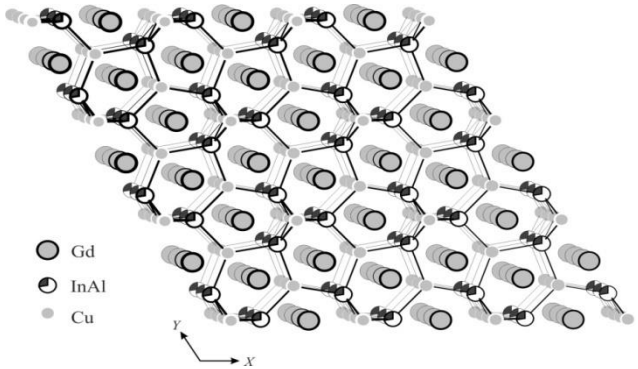


$GdPt_2Ga_3In$

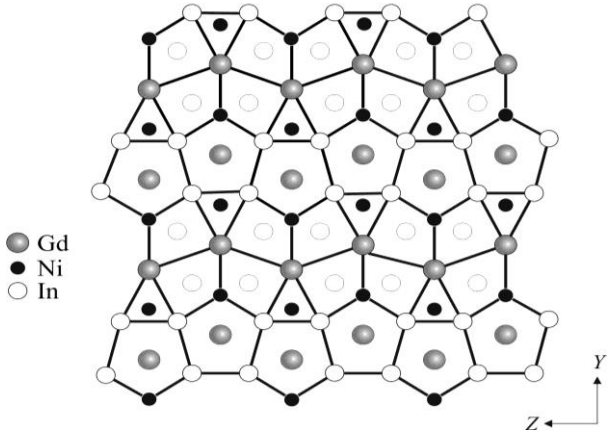




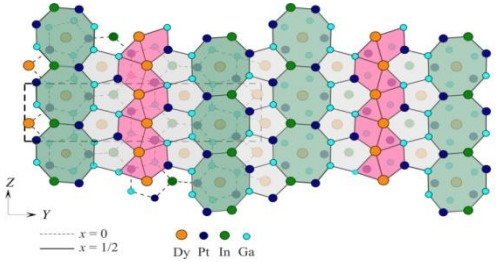
$Dy_2Pt_3Ga_4In$



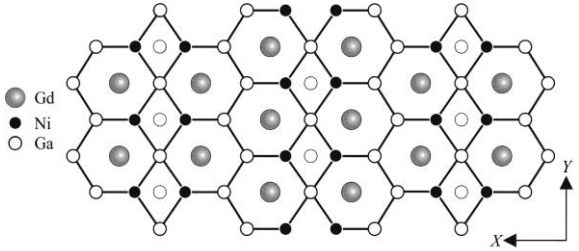
Гексагональні сітки у структурі $GdCuIn_{0,72(1)}Al_{0,28(1)}$ (CT ZrNiAl)



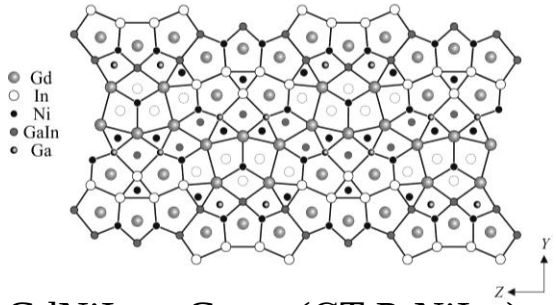
$GdNiIn_2$ (CT $MgCuAl_2$)



Колони пентагональних призм та октагонів у структурах



$GdNiGa_2$ (CT $NdNiGa_2$)

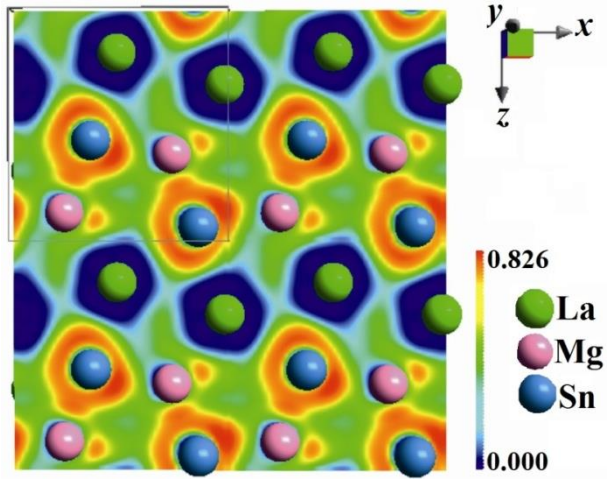


$GdNiIn_{1,06}Ga_{0,94}$ (CT $PrNiIn_2$)

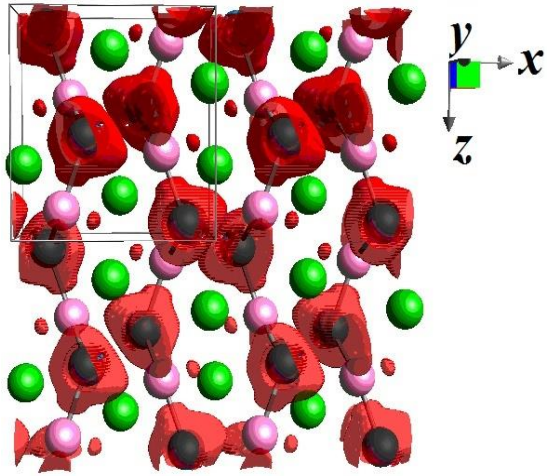
Електронна структура інтерметалідів LaMgSn і $LaMgSn_2$

$La^{\delta+}$

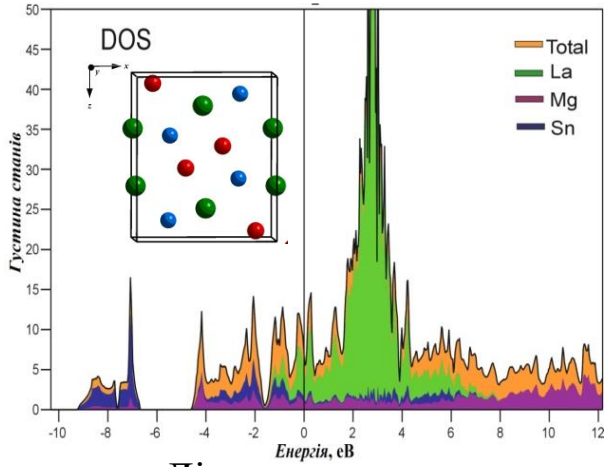
$[MgSn]^{\delta-}$



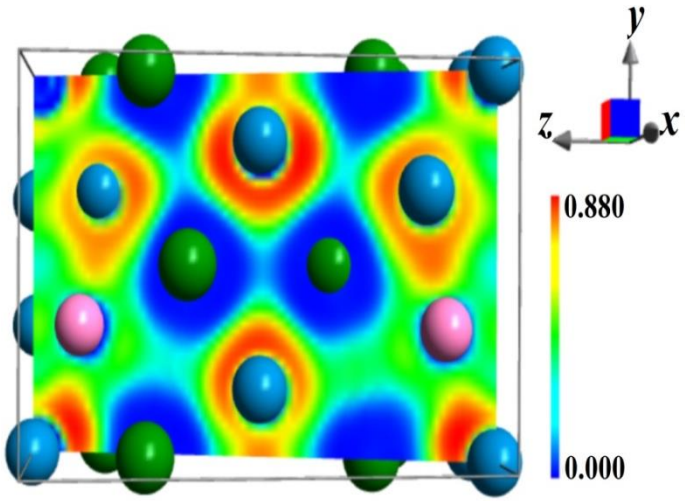
Локалізація електронної густини в структурі LaMgSn у площині (101)



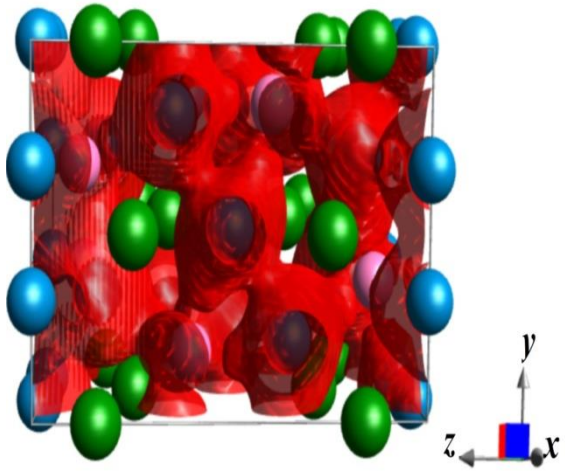
Ізоповерхня функції локалізації електронної густини у сполуці LaMgSn у площині (101)



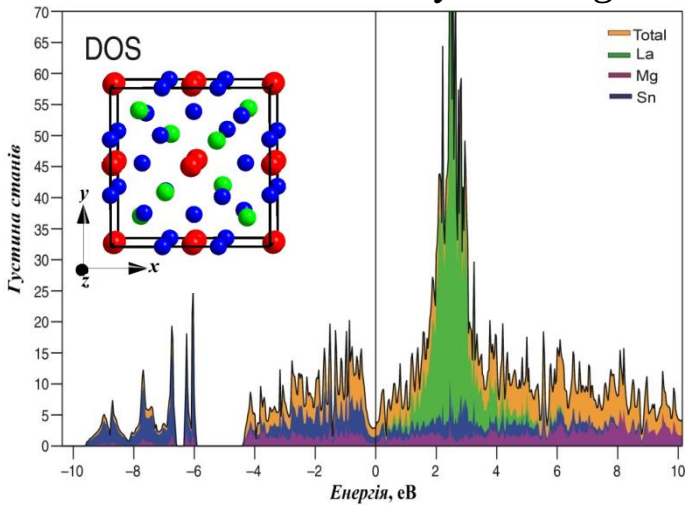
Діаграма густини енергетичних станів для сполуки LaMgSn



Локалізація електронної густини в структурі $LaMgSn_2$ у площині (011)

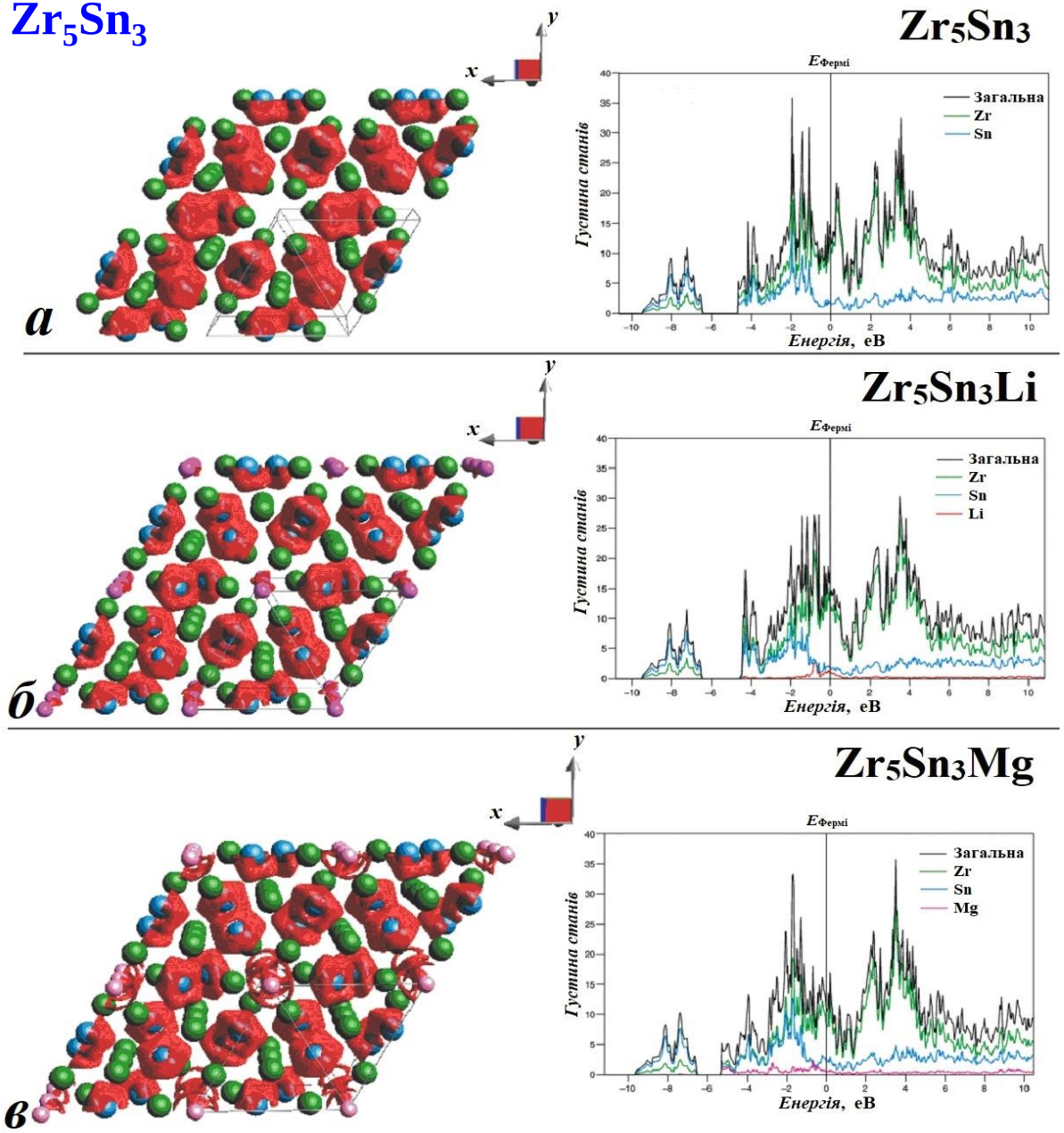


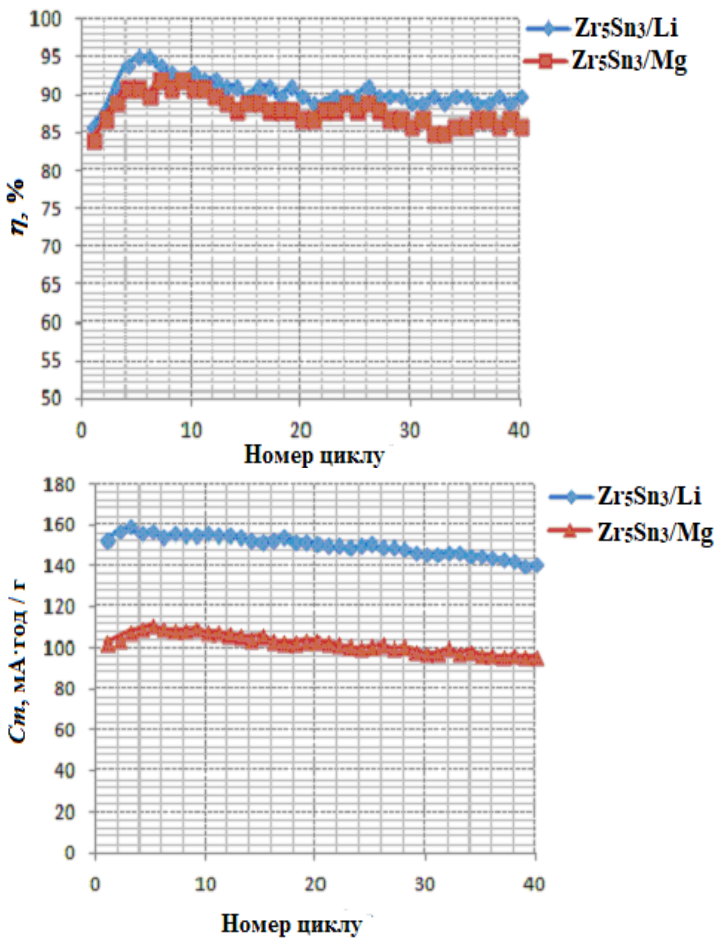
Ізоповерхні функції локалізації електронної густини у структурі $LaMgSn_2$ у площині (011)



Діаграма густини енергетичних станів для сполуки $LaMgSn_2$

Електронна структура та електрохімічні властивості твердих розчинів на основі Zr_5Sn_3



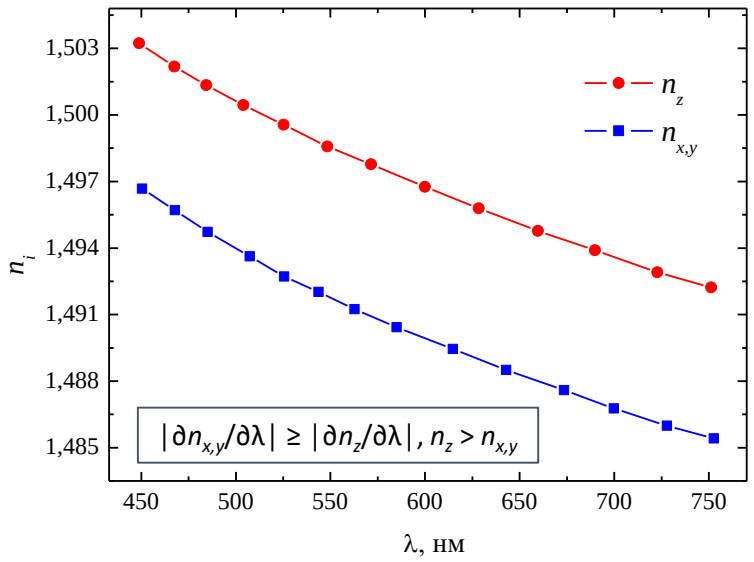


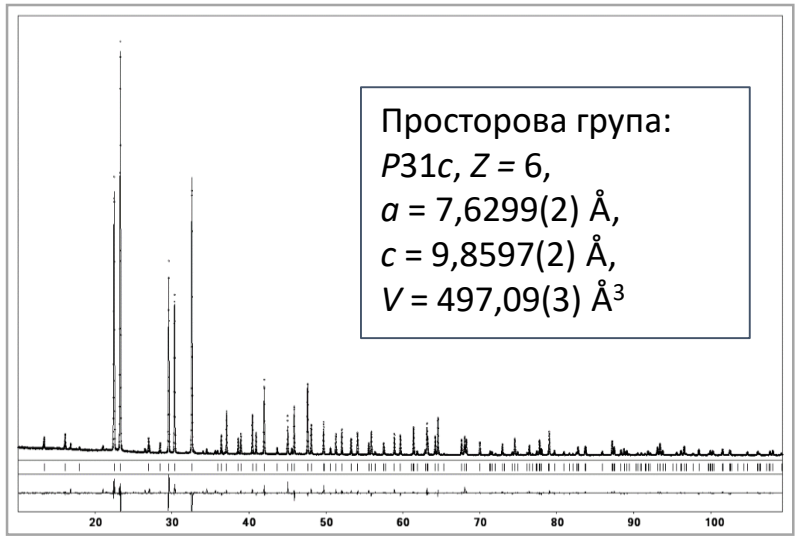
Взаємодія між Li та Zr в октаедрі [LiZr$_6$] (-*iCOHP* = 0,414 еВ)

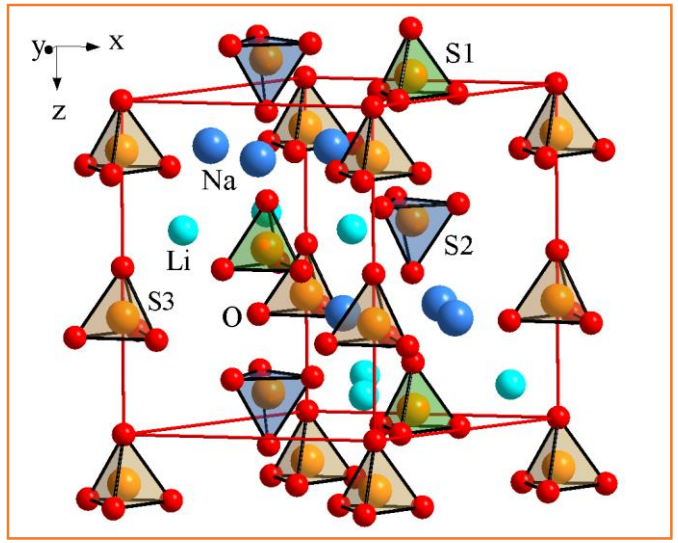
Взаємодія між Mg та Zr в октаедрі [MgZr$_6$] (-*iCOHP* = 1,620 еВ)

Функція електронної локалізації для фаз Zr_5Sn_3, Zr_5Sn_3M, M = Li, Mg та діаграма густини станів

Кристалічна структура $LiNaSO_4$







$$n_i^2(\lambda) = 1 + \frac{B_i\lambda_{УФ,i}^2\lambda_i^2}{\lambda_{УФ,i}^2 - \lambda_i^2} + \frac{B_i'\lambda_{ІЧ,i}^2\lambda_i^2}{\lambda_{ІЧ,i}^2 - \lambda_i^2} \approx 1 + \frac{B_i\lambda_{УФ,i}^2\lambda_i^2}{\lambda_{УФ,i}^2 - \lambda_i^2} - B_i'\lambda_i^2$$

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi N_0\alpha_i = \frac{\rho}{\mu}R_i$$

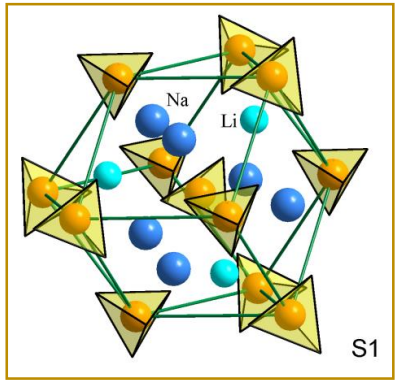
Дисперсія показників заломлення кристалів $LiNaSO_4$ за кімнатної температури

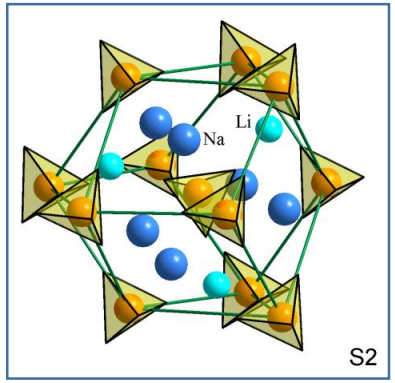
Вісь	λ_{0i}, нм	B_i, 10^{-6} нм$^{-2}$	B_i', 10^{-9} нм$^{-2}$	a_i, 10^{-24} см^3, (λ = 500 нм)	R_i, см^3/моль, (λ = 500 нм)
x,y	68,93	102,50	10,37	5,756	14,512
z	63,60	122,50	12,41	5,821	14,688

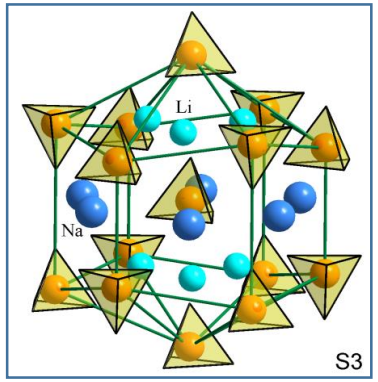
$K^+ \rightarrow Na^+$

$\delta\lambda_{0i} = -26$ нм
$\delta B = +17\%$
$\delta a_i = +7\%$
$\delta R_i = +13\%$

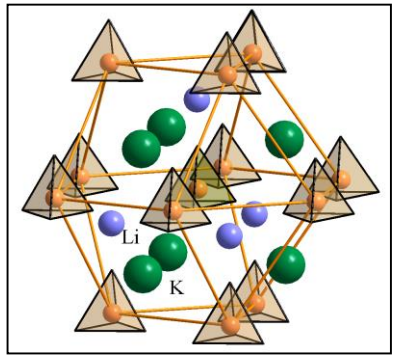
Друге координаційне оточення аніона







$LiNaSO_4$



$LiKSO_4$

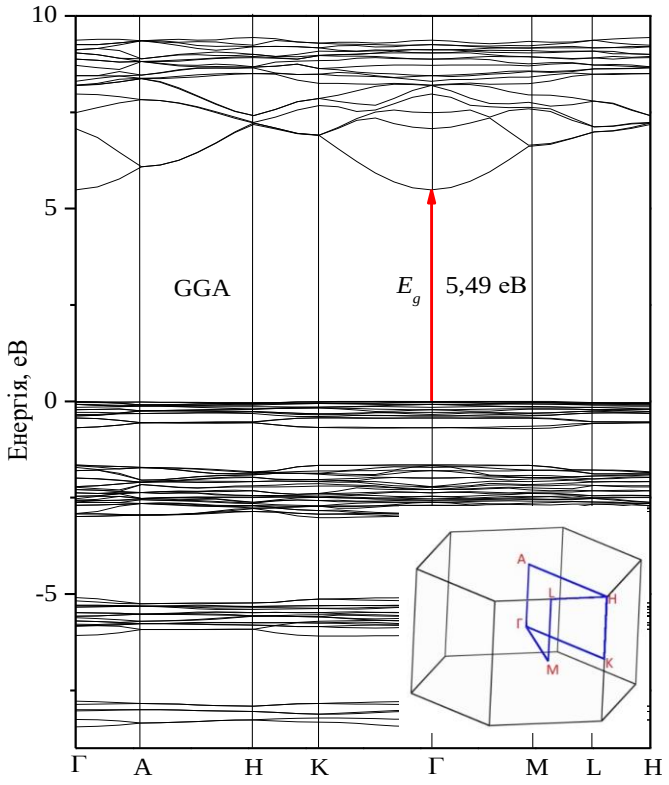
Зонна структура та оптичні спектри кристала $LiNaSO_4$

- Електронна конфігурація: Na [$2p^6$ $3s^1$]; O [$2s^2$ $2p^4$]; S [$3s^2$ $3p^4$]; Li [$1s^2$, $2s^1$];
- Енергія відсікання: 380 еВ;
- Сітка Монхрост-Пака: 2×2×1;

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega\varepsilon_0}\sum_{k,v,c}|\langle\psi_k^c|u\boldsymbol{r}|\psi_k^v\rangle|^2\delta(E_k^c - E_k^v - E)\,,$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega')\omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

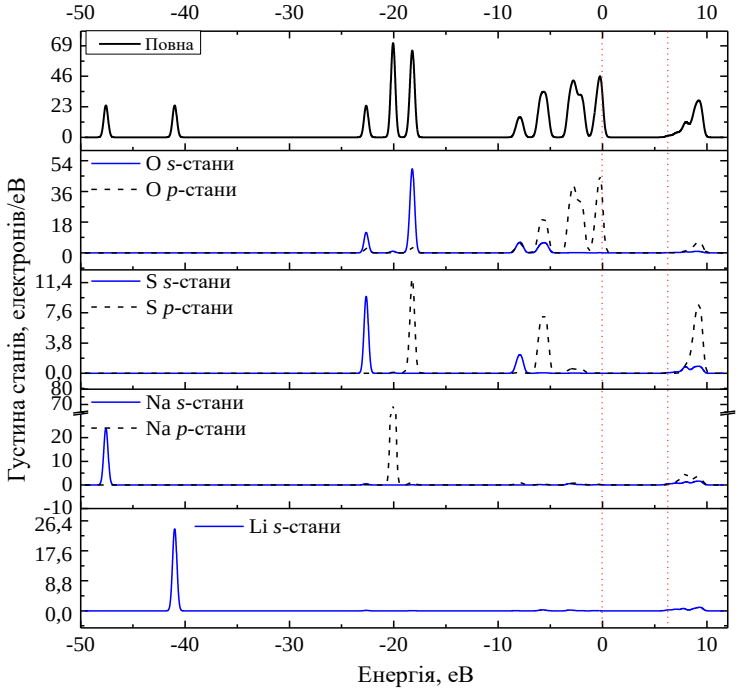
$$k = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1}{2}} \qquad n = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1}{2}}$$

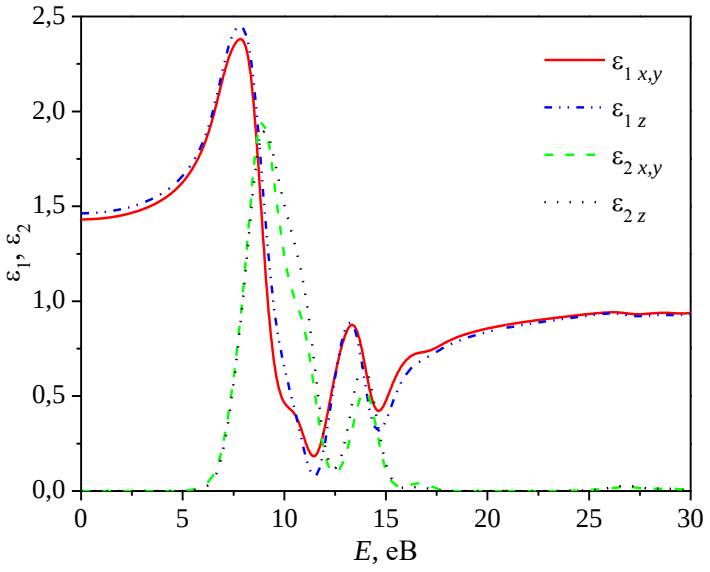


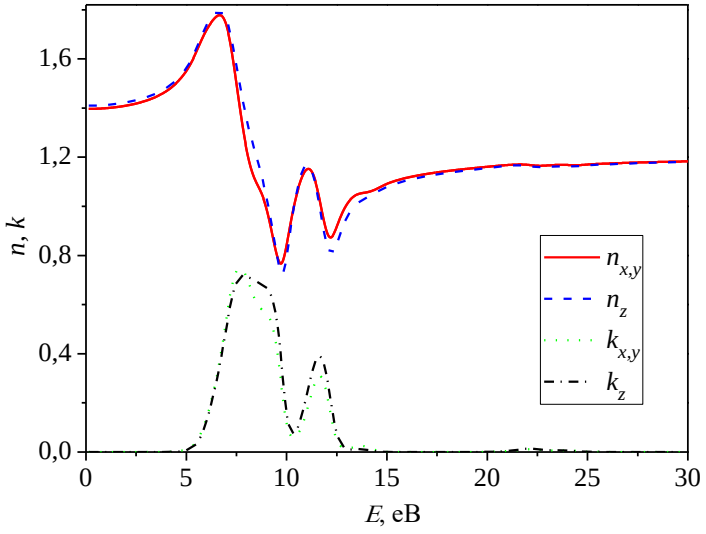
Rb → NH_4 → Na → K: +0,16, +0,17, +0,31 еВ

$LiKSO_4$ E_g = 5,8 еВ

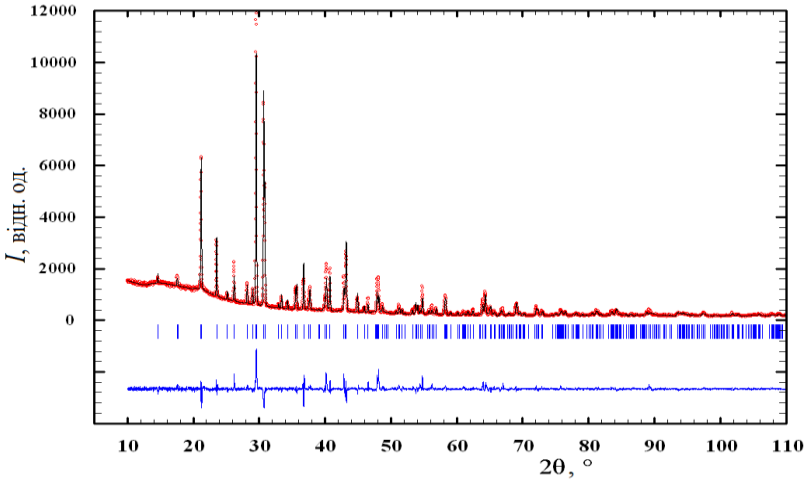
Повна і парціальна густина станів для зонно-енергетичної діаграми E(**k**) кристала $LiNaSO_4$



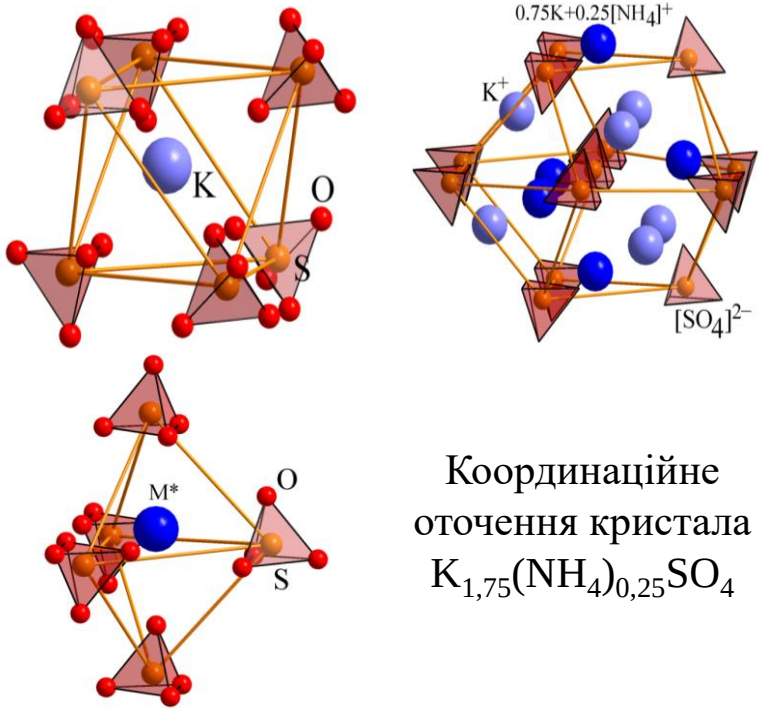




Кристалічна структура $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

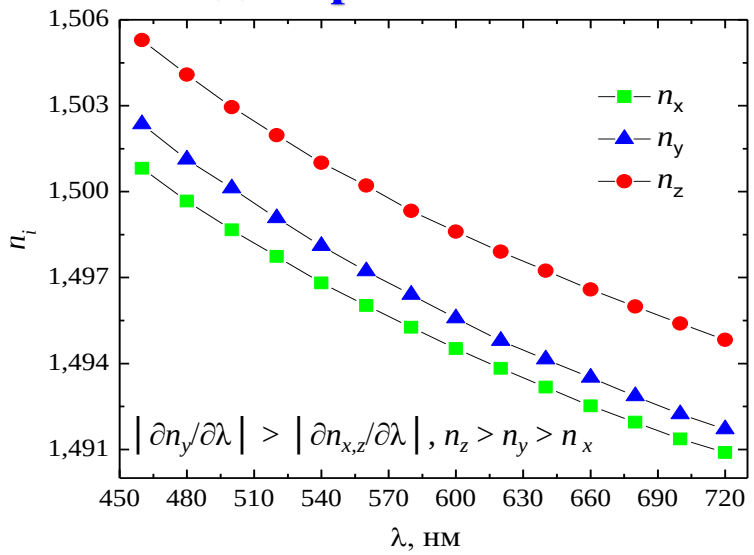


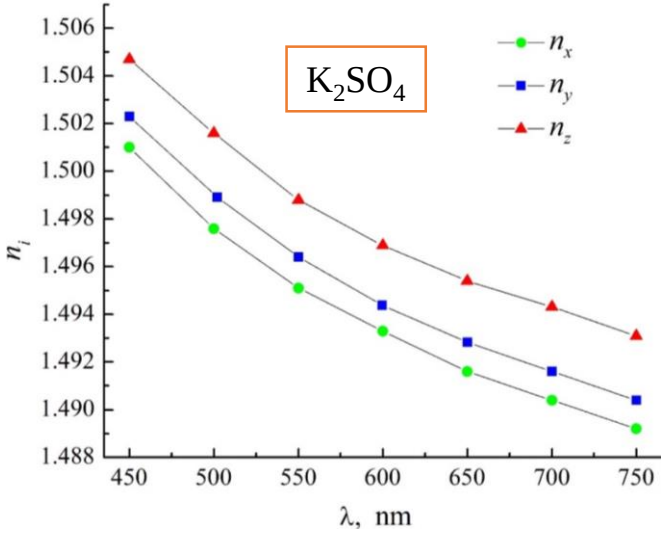
Дифрактограма зразка $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$



Координаційне оточення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

Дисперсія показників заломлення та двопроменезаломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$





Вісь	$\lambda_{U,i}$, нм	B_i, 10^{-6} нм$^{-2}$	B'_i, 10^{-9} нм$^{-2}$	α_i, 10^{-24} см^3, (λ = 500 нм)	R_i, см^3/моль, (λ = 500 нм)
x	76,09	211,48	30,09	7,737	19,517
y	80,09	190,99	29,85	7,756	19,564
z	78,97	197,96	29,14	7,795	19,663

K_2SO_4 → $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

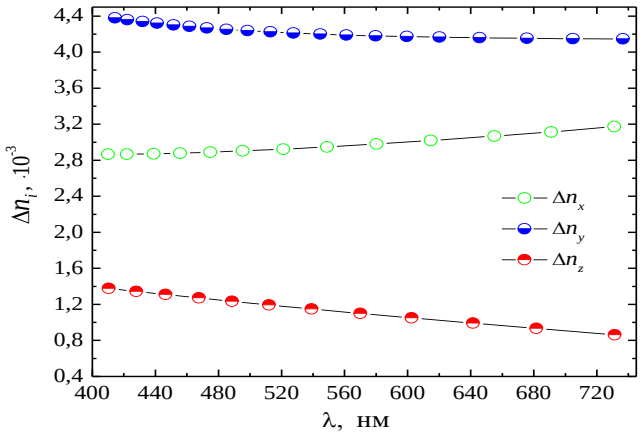
$\delta n = +1{,}2\cdot10^{-3}$

$\delta\lambda_{01} = -12$ нм

$\delta B = +50\cdot10^{-6}$ нм$^{-2}$

$\delta a = +0{,}15$ (2,1 %)

$\delta R = +0{,}25$ (1,2 %)



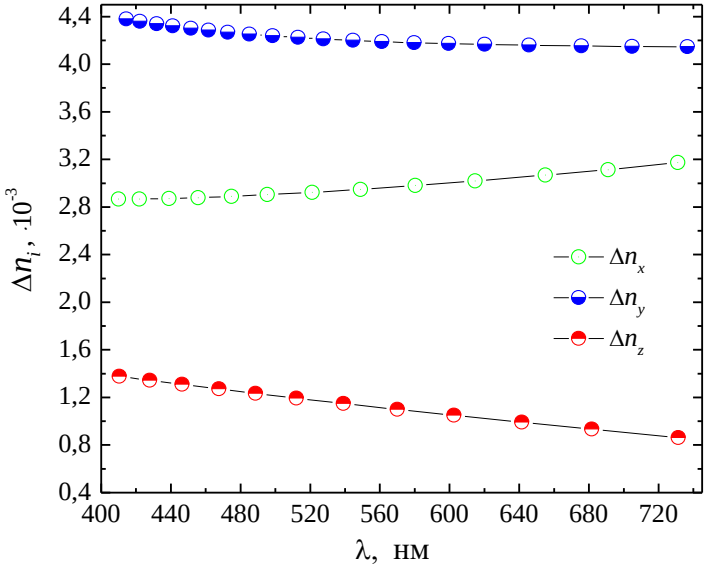
Дисперсія двопроменезаломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

$\partial\Delta n_z/\partial\lambda = -1{,}62\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$,

$\partial\Delta n_y/\partial\lambda = -1{,}25\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$,

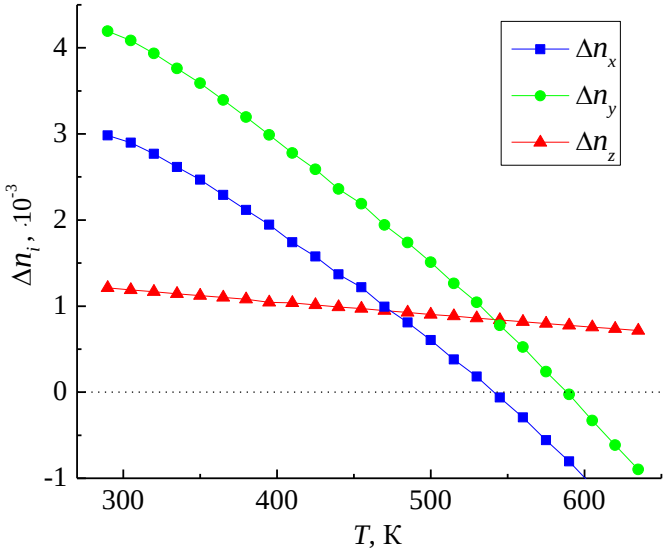
$\partial\Delta n_x/\partial\lambda = +1{,}09\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$

Двопроменезаломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$



$\partial\Delta n_z/\partial\lambda = -1{,}62\cdot 10^{-6}$ нм$^{-1}$,
$\partial\Delta n_y/\partial\lambda = -1{,}25\cdot 10^{-6}$ нм$^{-1}$,
$\partial\Delta n_x/\partial\lambda = +1{,}09\cdot 10^{-6}$ нм$^{-1}$

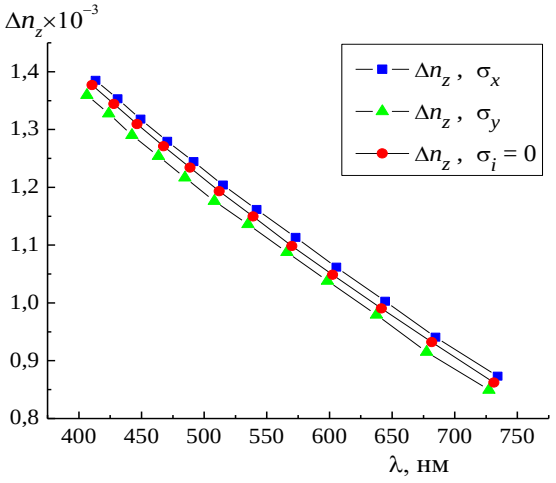
ІТ (перетин $n_y = n_x$) в кристалі повинен спостерігатись для довжини хвилі ~1350 ± 60 нм

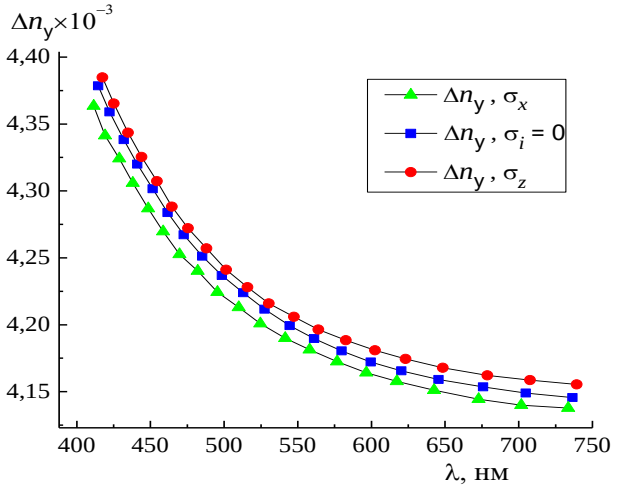


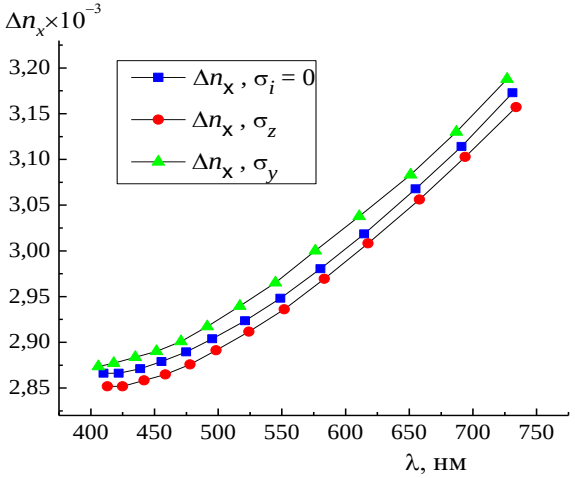
Температурна залежність двопроменезаломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

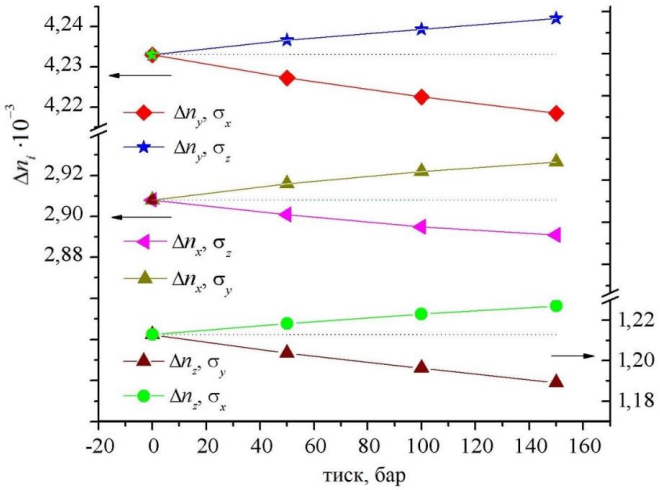
$\partial\Delta n_z/\partial T \sim -0{,}14\cdot 10^{-5}$ K^{-1}
$\partial\Delta n_x/\partial T \sim -1{,}2\cdot 10^{-5}$ K^{-1}
$\partial\Delta n_y/\partial T \sim -1{,}4\cdot 10^{-5}$ K^{-1}

$\Delta n_x = 0$ ($n_z = n_y$): $T_{01} \approx 541$ K
$\Delta n_y = 0$ ($n_z = n_x$): $T_{02} \approx 589$ K





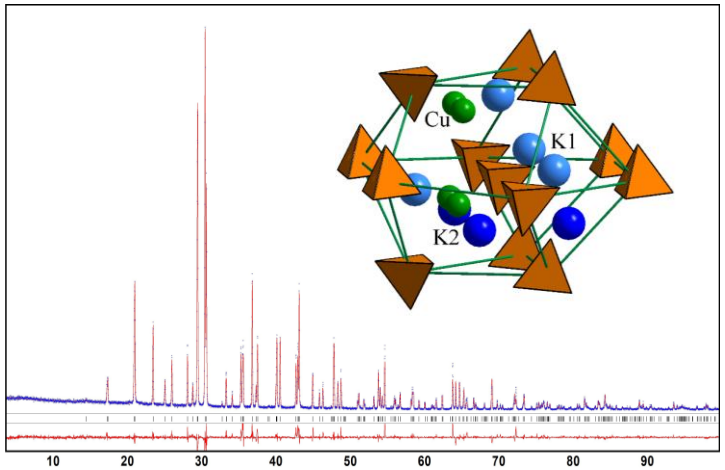


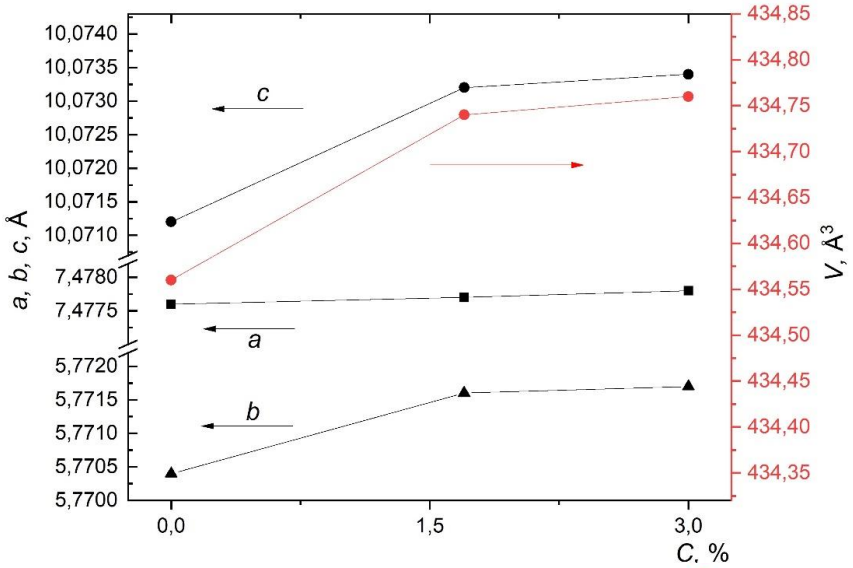


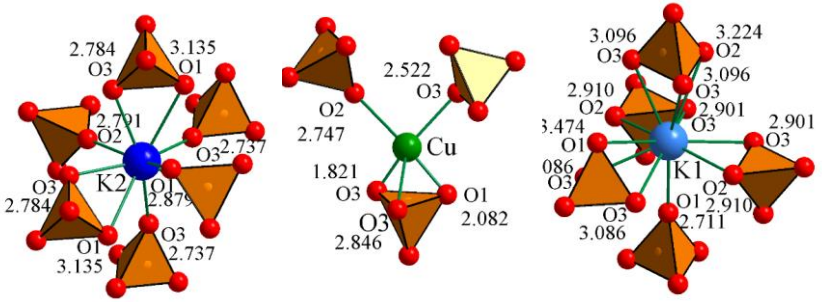
Дисперсія двопроменезаломлення кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ за кімнатної температури для різних напрямків стискання (150 бар)

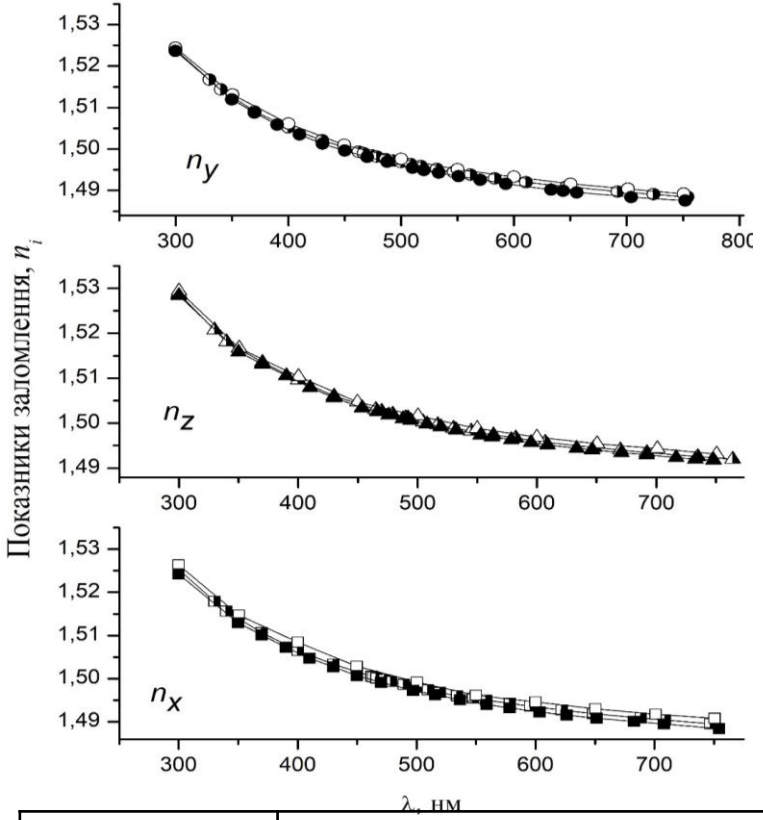
$\Delta n_i = 0$ (500 нм): $\sigma_z \approx 8{,}3$ кбар
$\sigma_x \sim \sigma_z \approx 7{,}5$ кбар
$d\lambda_0/d\sigma = 0{,}2$ нм·бар$^{-1}$ $\sigma_x \sim \sigma_y \approx 10{,}5$ кбар

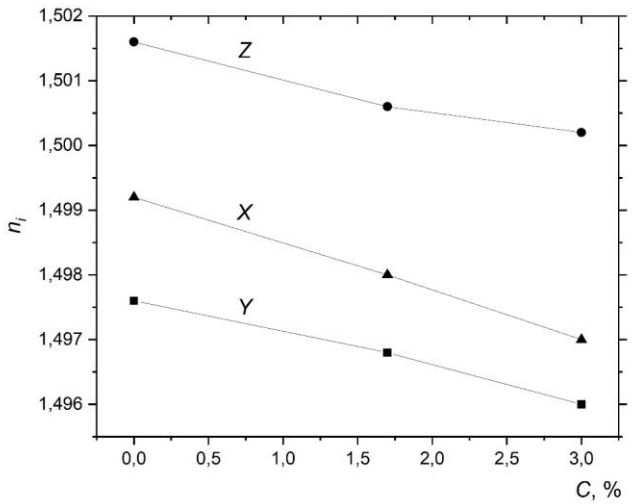
Структура та дисперсійні залежності показника заломлення кристала $K_2SO_4:Cu^{2+}$









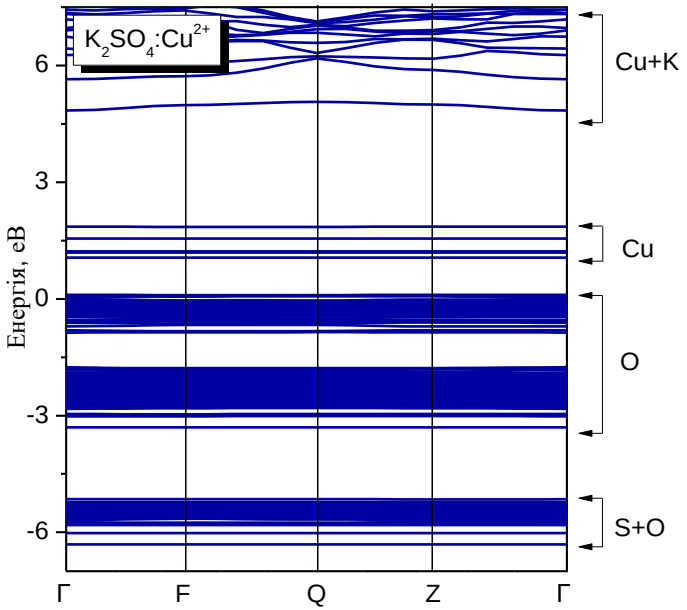


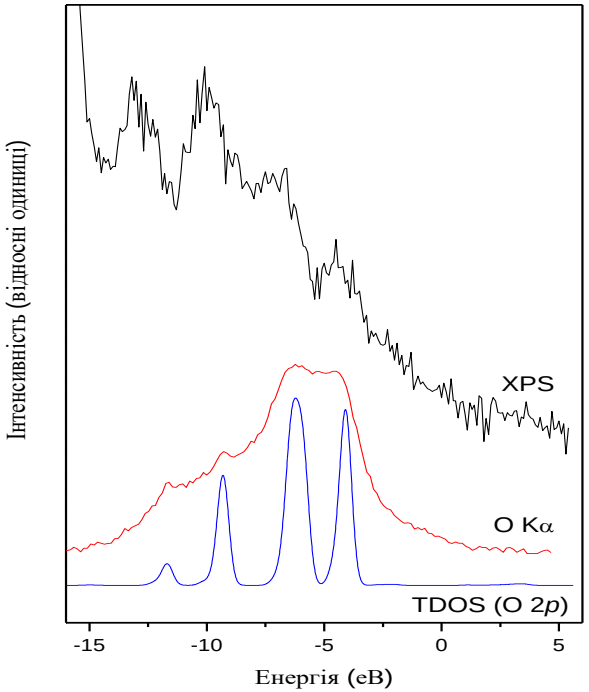
$n_z > n_x > n_y$, $dn_z/d\lambda > dn_x/d\lambda > dn_y/d\lambda$

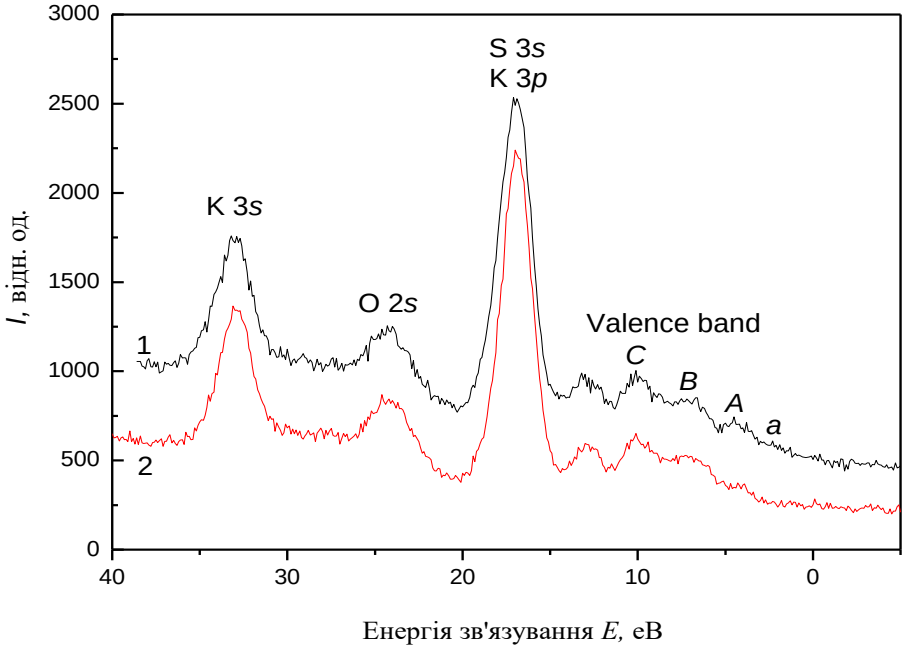
$\max(\delta n_i) \sim 2{,}5\cdot10^{-3}$

	Кристал, напрямок								
	K_2SO_4			$K_2SO_4:Cu^{2+}$(1,7%)			$K_2SO_4:Cu^{2+}$(3%)		
	X	*Y*	*Z*	*X*	*Y*	*Z*	*X*	*Y*	*Z*
n_i	1,4992	1,4976	1,5016	1,4980	1,4968	1,5006	1,4970	1,4960	1,5002
$\partial n_i/\partial\lambda$, 10^{-5} нм$^{-1}$	6,2	5,1	6,6	6,1	5,3	5,8	6,1	5,2	6,3
λ_{0i}, нм	90,322	90,329	91,130	91,734	91,673	92,859	94,046	94,096	94,657
B_i, 10^{-6} нм$^{-2}$	148,033	147,527	146,175	142,961	142,757	140,231	135,432	134,921	134,597
B_i', 10^{-9} нм$^{-2}$	6,738	6,137	4,576	4,610	1,504	2,217	2,195	1,504	0,608
R_i,10^{-6} м^3	19,217	19,164	19,295	19,185	19,144	19,269	19,158	19,125	19,263
α_i, 10^{-24} см^3	7,622	7,601	7,653	7,609	7,593	7,643	7,599	7,586	7,640
ρ, г/см^3	2,660			2,649			2,641		

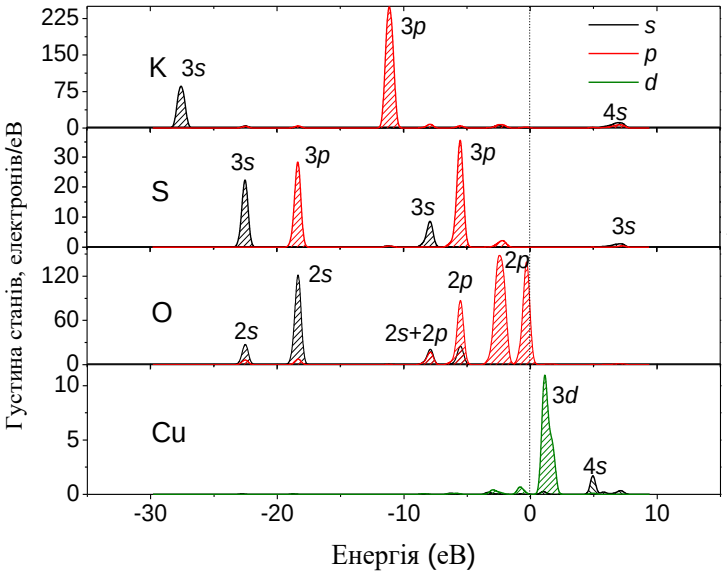
Зонно-енергетична структура кристалів $K_2SO_4:Cu^{2+}$

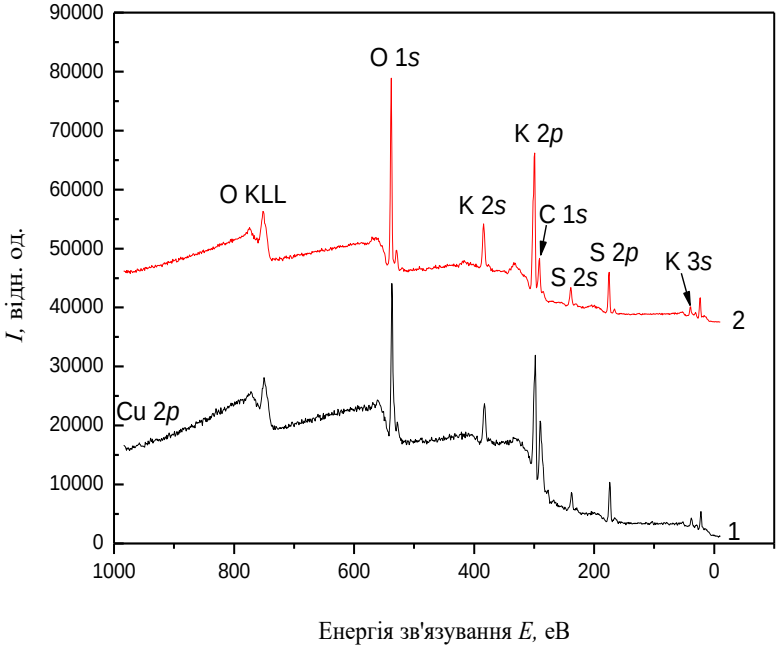






$E_{g,експ.чист.}$ = 7,6 еВ
$E_{g,теор.чист.}$ = 5,46 еВ
$E_{g,теор.дом.}$ = 4,86 еВ

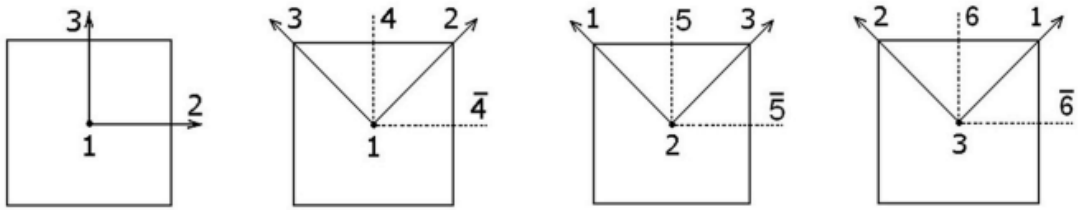




Енергії зв’язування (±0,1 еВ) кристала K_2SO_4, легованого іонами міді (3,0 %) та нелегованого K_2SO_4 (для порівняння).

Остов	$K_2SO_4:Cu^{2+}$ (3,0 %)	K_2SO_4
O 2*s*	24,3	24,3
K 3*s*	33,0	33,0
S 2*p*	168,7	168,6
K $2p_{3/2}$	292,7	292,7
K $2p_{1/2}$	295,0	295,1
O 1*s*	531,4	531,5
Cu $2p_{3/2}$	932,9	-
Cu $2p_{1/2}$	952,6	-

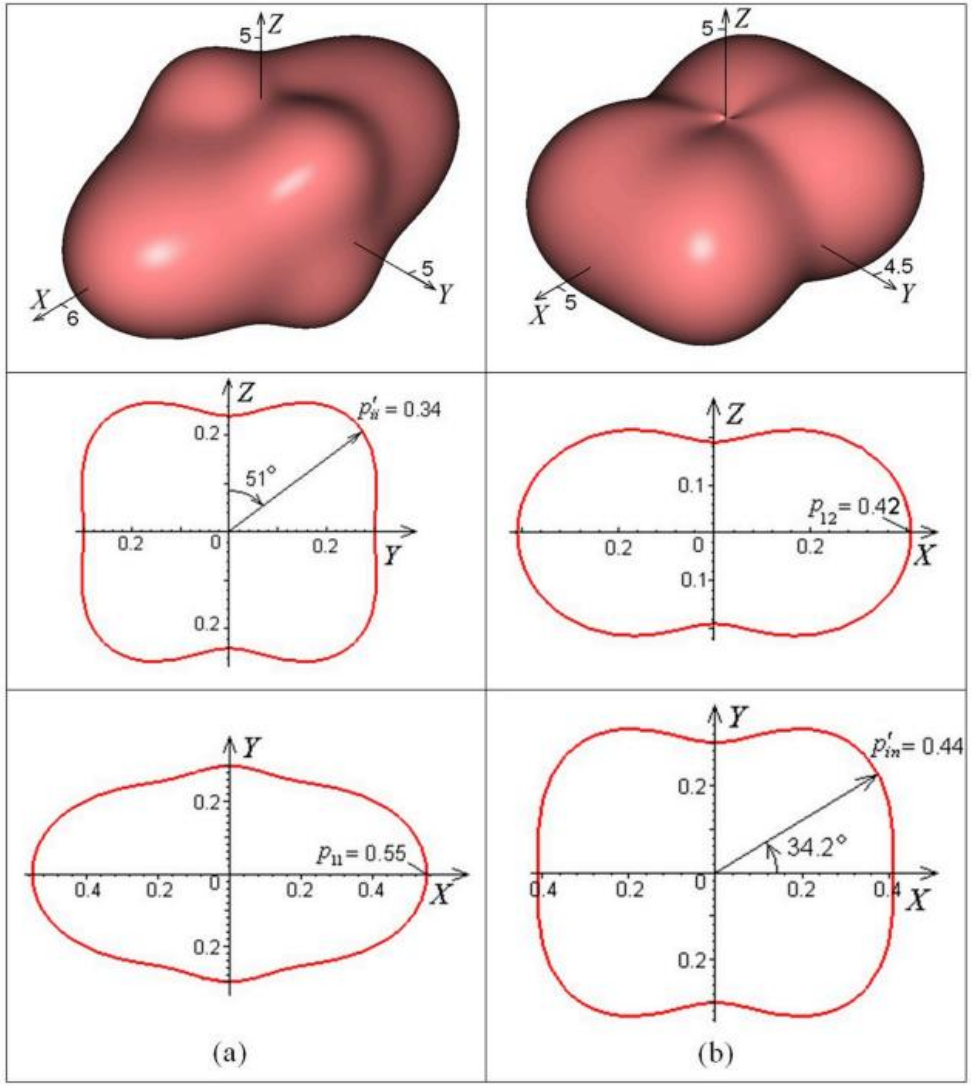
Фотопружність кристалів сульфату амонію



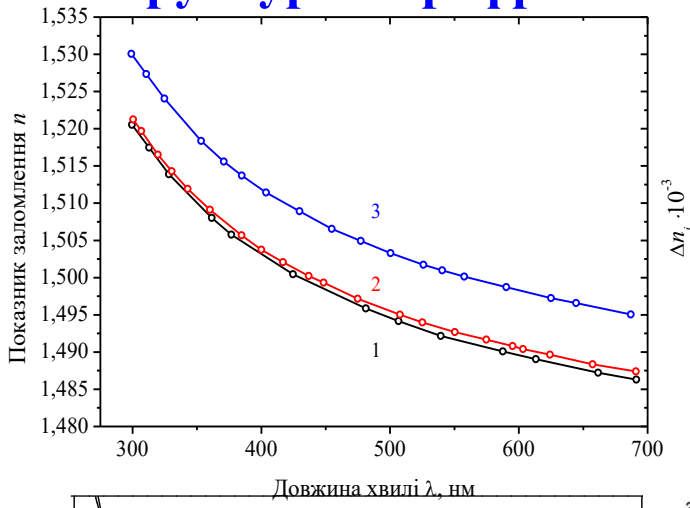
П’єзооптичні та пружнооптичні коефіцієнти $(NH_4)_2SO_4$ (в Бр)

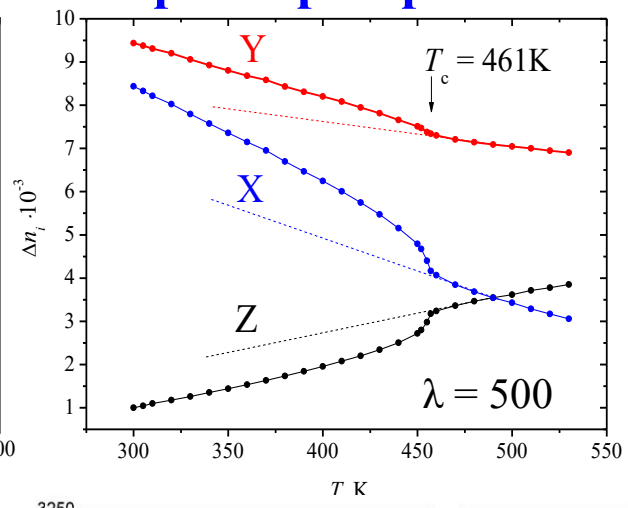
π_{11}	π_{12}	π_{13}	π_{21}	π_{22}	π_{23}
11.0 ± 1.5	6.5 ± 1.0	3.1 ± 0.7	4.1 ± 0.8	6.0 ± 1.1	3.6 ± 0.7
p_{11}	p_{12}	p_{13}	p_{21}	p_{22}	p_{23}
0.55 ± 0.06	0.42 ± 0.04	0.38 ± 0.03	0.30 ± 0.04	0.30 ± 0.04	0.28 ± 0.03
π_{31}	π_{32}	π_{33}	π_{44}	$^*\pi_{55}$	π_{66}
2.0 ± 0.7	2.9 ± 0.8	4.8 ± 0.8	8.5 ± 2.6	0.35 ± 2.75	–4.4 ± 2.2
p_{31}	p_{32}	p_{33}	p_{44}	$^*p_{55}$	p_{66}
0.20 ± 0.03	0.19 ± 0.03	0.24 ± 0.03	0.09 ± 0.03	0.005 ± 0.040	–0.04 ± 0.02

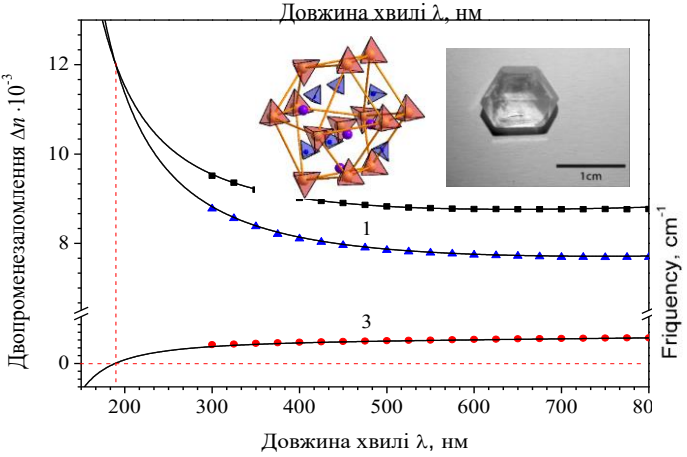
$$M_2 = \frac{n_i^6 p_{in}^2}{\rho V_n^3} = 20{,}8 \cdot 10^{-15} c^3/кг$$



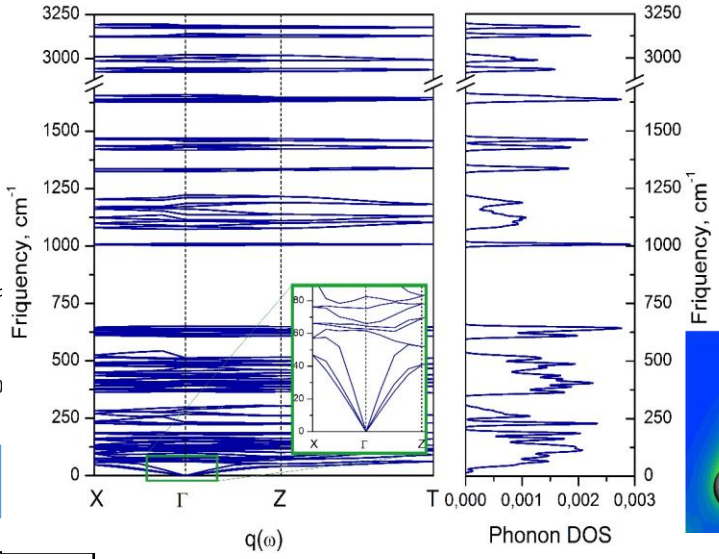
Структура та рефрактивні параметри кристала $LiNH_4SO_4$

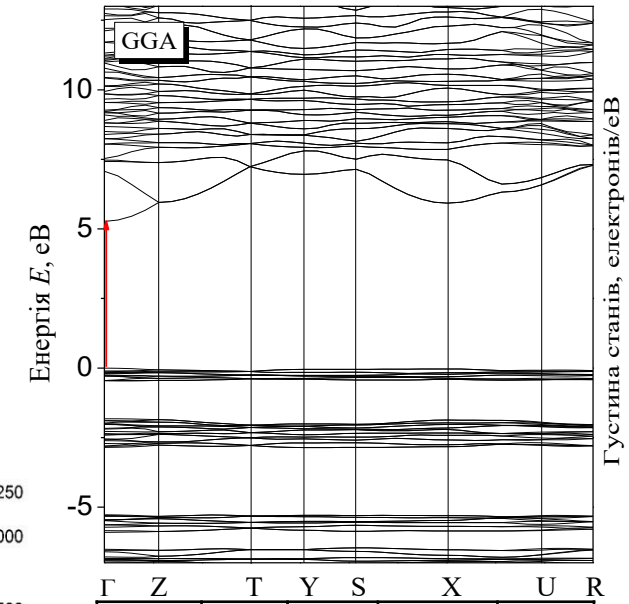




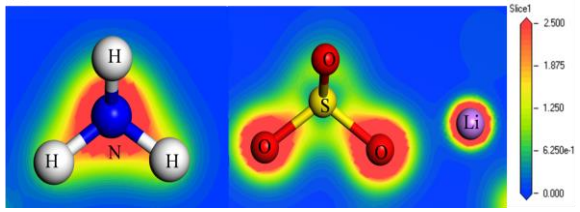


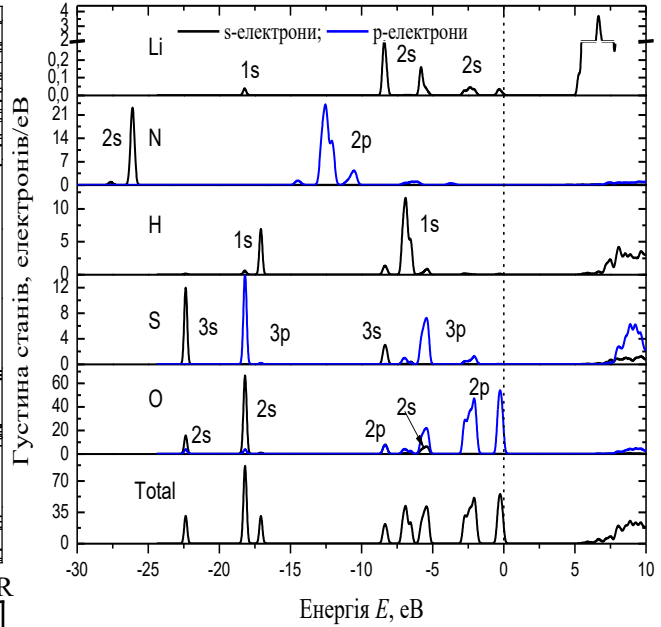
$\Delta n_x = \Delta n_y$ (λ = 190 нм) та $\Delta n_z = 0$.

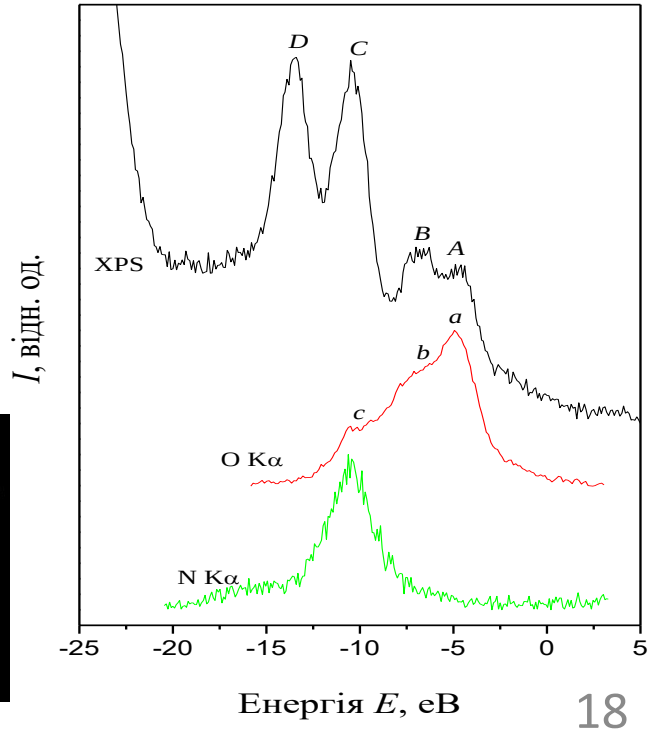




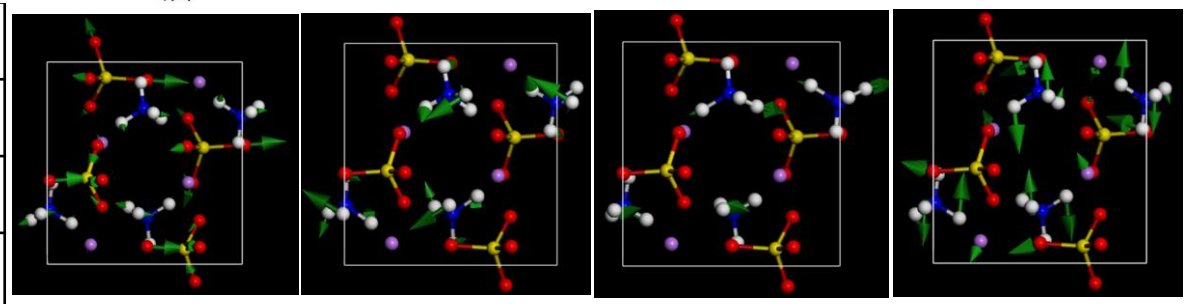
	LDA	GGA	B3LYP	Експ.
E_g, eB	5,5	5,27	7,2	6,3







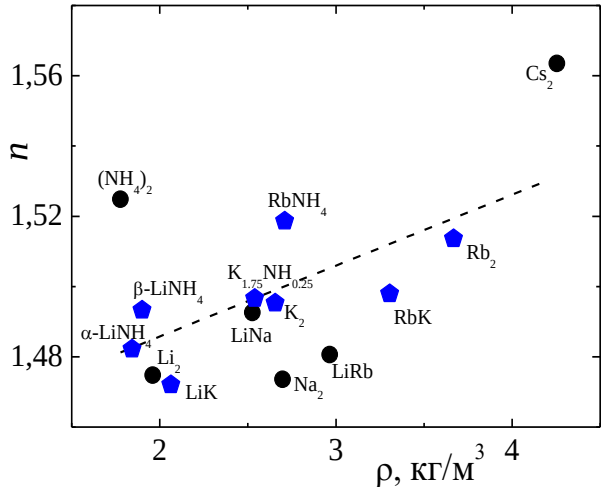
	λ_{01}нм	λ_{02}нм	B_2, 10^{-6} нм$^{-2}$	B_2, 10^{-9} нм$^{-2}$
X	90,0	970,7	147,7	9,6
Y	88,9	937,9	151,6	8,3
Z	89,1	913,2	152,1	8,1

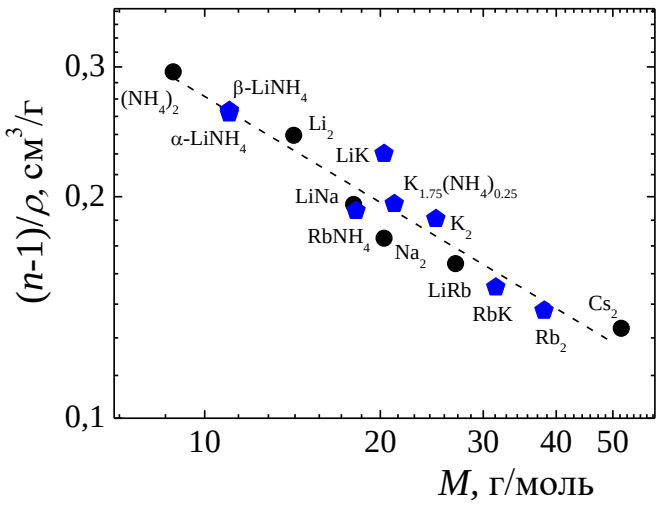


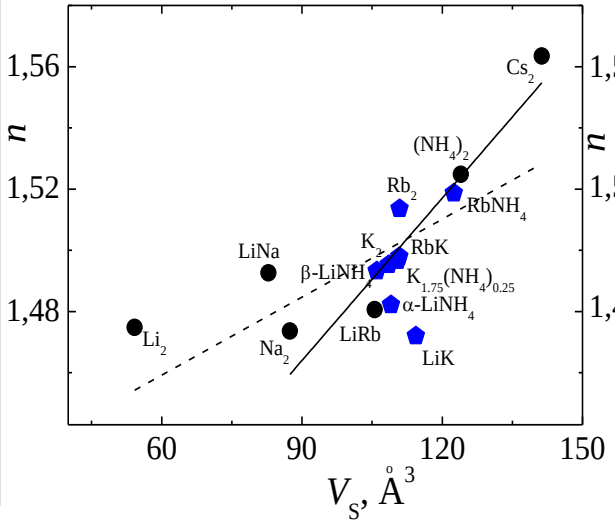
(а) (б) (в) (г)

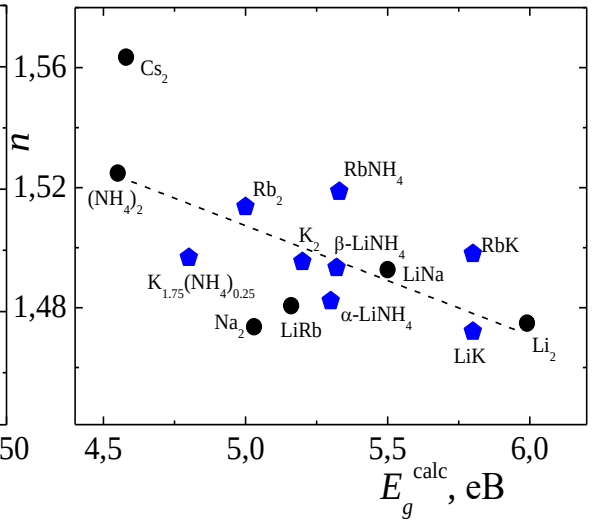
Кореляційний аналіз оптико-електронних параметрів кристалів групи $ABSO_4$

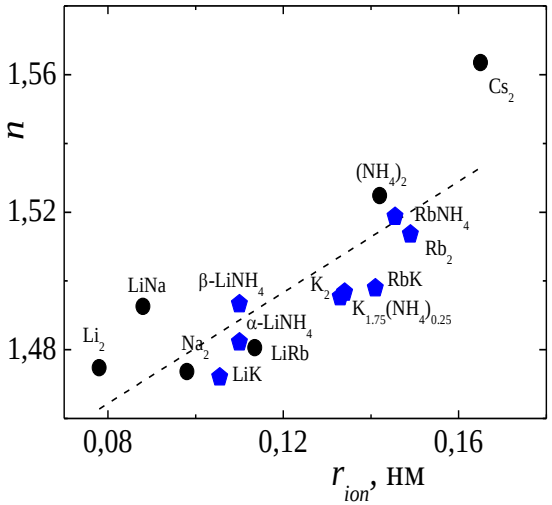
Залежність	Кількість точок даних (кількість проаналізованих кристалів*)	Коефіцієнт кореляції Пірсона r
$n(\bar{a})$	13 (10)	**0,72 (0,93)**
$n(V_S)$	14 (11)	**0,70 (0,93)**
$n(\rho)$	14	0,59
$[(n-1)/\rho](M)$	14 (13)	**–0,96 (–0,98)**
$[(n^2-1)/\rho](M)$	14	**–0,96**
$(n^2-1)/[(n^2+2)\rho](M)$	14	**–0,96**
$n(E_g^{exp})$	5	–0,54
$n(E_g^{calc})$	14	**–0,64**
$n(\bar{E}_g^{calc})$	13	–0,44
$n(\lambda_0)$	11	0,05
$n(B)$	11	0,004
$n(R)$, $n(\alpha)$	14 (12)	**0,87 (0,966)**
$\Delta n(\Delta a)$	14	–0,297
$\Delta n(\Delta V_S)$	15	**–0,65**
$\Delta n(\Delta E_g^{calc})$	13	**–0,60**
$\Delta n(\Delta\lambda_0)$	11	0,013
$\Delta n(n)$	14	–0,13
$\Delta n(\Delta R)$	14	**0,987**
$n(r_{ion})$	14	**0,825**
$\bar{a}(r_{ion})$	14 (11)	0,30 **(0,92)**





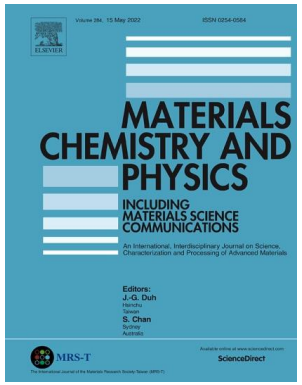




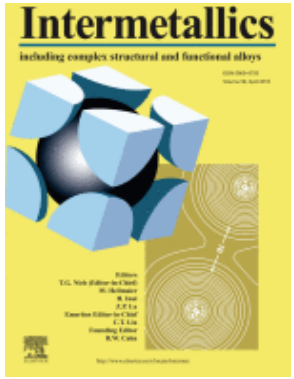


ПУБЛІКАЦІЇ

Результати досліджень за темою роботи викладено в 134 публікаціях: 53 статті (в тому числі 24 статті у міжнародних журналах, які індексуються у наукометричних базах даних Web of Science та Scopus), 78 тез доповідей на міжнародних конференціях та семінарах, а також 3 патенти України на корисну модель. Загальна кількість посилань на публікації авторів/h-індекс роботи, згідно баз даних складає відповідно: Web of Science – 83/5, Scopus – 107/6, Google Scholar – 229/9. Сумарний h-індекс авторів становить 23 (Scopus).

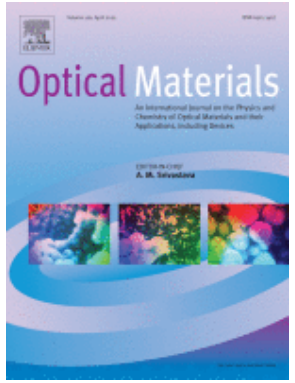


IF = 4.05

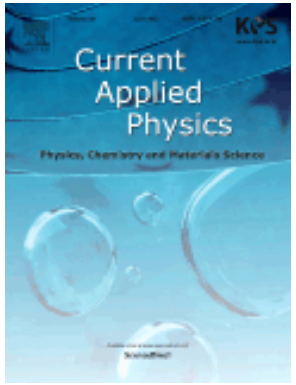


IF = 3.43

IF = 3.36



IF = 3.08



IF = 2.48

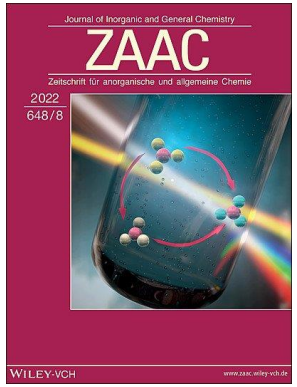
IF = 2.43

IF = 2.37

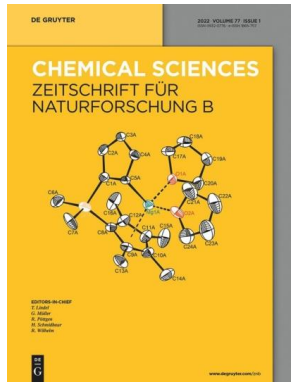
IF = 2.36

IF = 1.62

IF = 1.35



IF = 1.24



IF = 1.05