

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ширяевой Анастасии Андреевны
«Кристаллическая структура и электронное строение молекулярных
кристаллов для светоизлучающих и фотоэлектрических устройств»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Разработка новых функциональных материалов для современной оптоэлектроники и фотоэлектрических устройств является актуальным направлением физики конденсированного состояния и химии молекулярных материалов. Особый интерес представляет установление взаимосвязи между молекулярным и кристаллическим строением органических соединений и координационных комплексов, их электронным строением, оптическими характеристиками и функциональными свойствами в составе устройств. Перспективным направлением при этом является использование комплексов 3d-металлов, способных сочетать доступность исходных компонентов с возможностью направленного изменения электронных и оптических характеристик.

Поставленные в диссертационной работе Ширяевой А.А. задачи синтеза и структурного исследования новых β -аминовинилкетонов, оснований Шиффа и их координационных соединений с ионами Cu(II) и Zn(II), установления взаимосвязей между их молекулярным, кристаллическим и электронным строением, а также экспериментальной проверки функциональных свойств полученных соединений в прототипах OLED и DSSC представляются актуальными и перспективными. Существенный интерес вызывает комплексный подход автора, сочетающий методы рентгеноструктурного анализа, рентгеновской спектроскопии поглощения, оптической спектроскопии и квантово-химического моделирования.

Особого внимания заслуживает систематическое исследование влияния структурных факторов на свойства соединений. Так, для β -аминовинилкетонов установлено влияние метильного заместителя на конформацию молекул через изменение баланса стерических эффектов, внутримолекулярной водородной связи и взаимодействий неподелённой электронной пары атома азота. Для комплексов Cu(II) показана связь между природой ароматического заместителя и геометрией координационного узла. Для комплексов Zn(II) исследовано влияние длины гидроксильного фрагмента на супрамолекулярную организацию и фотолюминесцентные свойства.

Научная новизна работы определяется установлением закономерностей взаимосвязи молекулярной и кристаллической структуры исследованных соединений с их электронными и оптическими характеристиками. Важным результатом является выявление роли стерических и электронных факторов в изменении конформации β -аминовинилкетонов, установление различий в локальной геометрии Cu(II) в зависимости от природы ароматического заместителя, а также показанная независимость электронного строения комплексов Zn(II) от длины гидроксильного заместителя при одновременном изменении их супрамолекулярной организации.

Практический интерес представляет изготовление и исследование прототипов OLED на основе новых комплексов Zn(II), продемонстрировавших синюю электролюминесценцию с максимальной яркостью до 1017 кд/м^2 , эффективностью по току до $4,4 \text{ кд/А}$ и внешней квантовой эффективностью до $2,2 \%$. Интересны также результаты исследования производных глауцина в качестве сенситизаторов DSSC, для которых достигнута эффективность преобразования энергии до $5,18 \%$. При этом проведённое сравнение свободных органических лигандов и их комплексов Zn(II) позволило установить влияние координации металла на механизм возбуждения и фотоэлектрическую эффективность.

Достоверность полученных научных результатов обеспечивается использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных и теоретических методов, включающего рентгеноструктурный анализ, XANES/EXAFS-спектроскопию, УФ-видимую и флуоресцентную спектроскопию, термический и электрохимический анализ, а также расчёты методами DFT и TD-DFT. Согласование результатов независимых методов исследования и их сопоставление с результатами квантово-химического моделирования позволяют считать основные положения и выводы работы обоснованными.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 18 научных работах, включая статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Scopus, Web of Science и RSCI, а также публикации в журналах, входящих в Перечень ВАК, и материалы научных конференций.

По автореферату имеются вопросы и замечания, которые не носят принципиального характера и несколько не снижают высокой оценки выполненной работы.

1) Одним из важных результатов работы является демонстрация высокой эффективности OLED с комплексами Zn(II) и установление корреляции между их характеристиками и наличием направленных π - π -взаимодействий в кристаллической упаковке. При этом активный слой

OLED формируется методом вакуумного напыления и в условиях работы устройства может не сохранять исходную кристаллическую структуру исследуемого соединения. В связи с этим представляет интерес вопрос, имеются ли экспериментальные данные о структурном состоянии комплекса непосредственно в тонкой плёнке и насколько корректно переносить выявленные для монокристаллов закономерности на структуру активного слоя OLED.

2) В работе для комплексов Cu(II) на основании результатов TD-DFT предлагается смешанная интерпретация электронных переходов как ILCT, LLCT и LMCT, тогда как для ряда комплексов преобладают LLCT-переходы. Представляется интересным уточнить, использовались ли для однозначного разделения этих типов переходов количественные критерии, например, анализ вкладов отдельных фрагментов в граничные орбитали или разложение электронной плотности, поскольку обозначения типа перехода могут зависеть от выбранного способа интерпретации рассчитанных возбуждённых состояний.

3) В автореферате отмечается, что для всех исследованных производных глауцина и их комплексов Zn(II) энергетические уровни позволяют осуществлять инжекцию электрона в TiO_2 и регенерацию сенсibilизатора электролитом, то есть с энергетической точки зрения все соединения должны быть пригодны для работы в DSSC. При этом экспериментальная эффективность комплексов Zn(II) оказывается существенно ниже. Было бы интересно обсудить, какие дополнительные кинетические или межфазные процессы, помимо энергетической согласованности уровней, определяют наблюдаемую разницу в эффективности.

В целом высказанные замечания и вопросы носят дискуссионный характер и не затрагивают основных научных результатов и выводов диссертационной работы.

На основании изложенного считаю, что по актуальности, научной новизне, достоверности результатов, обоснованности выводов диссертационная работа Ширяевой Анастасии Андреевны на тему «Кристаллическая структура и электронное строение молекулярных кристаллов для светоизлучающих и фотоэлектрических устройств» отвечает требованиям «Положения о присуждении степеней ЮФУ» (Приказ № 230-ОД от 06.07.2026 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Ширяева Анастасия Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

Согласна на обработку моих персональных данных, связанных с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Ширяевой А. А.

доктор химических наук
профессор кафедры наноматериалов
факультета наук о материалах
МГУ им. М.В. Ломоносова
директор центра передовых
исследований НИУ ВШЭ



Уточникова Валентина Владимировна

05.09.2026

Адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ,
химический факультет.

Сайт: chem.msu.ru

Телефон: 89262685666

Электронная почта: valentina@utochnikova.ru

Подпись ВА Уточникова
Зависимо



А.Б. Лукин