

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

Диссертационная работа А. А. Ширяевой посвящена актуальной задаче физики конденсированного состояния - установлению взаимосвязи между молекулярным и кристаллическим строением, электронными характеристиками и функциональными свойствами молекулярных материалов для органической оптоэлектроники. Интерес к таким материалам обусловлен развитием энергоэффективных OLED-устройств и сенсibilизированных красителем солнечных элементов. Выбор оснований Шиффа, β -аминовинилкетонов и их комплексов с ионами 3d-металлов представляется удачным: строение этих соединений допускает направленное изменение координационного узла, электронных переходов и межмолекулярных взаимодействий. Тема работы обладает несомненной научной актуальностью и хорошо соответствует специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Цель исследования сформулирована ясно и состоит в установлении связи между структурой и оптическими свойствами металлокомплексов на основе производных оснований Шиффа и β -аминовинилкетонов, а также в экспериментальной оценке их пригодности для OLED и DSSC. Поставленные задачи последовательно охватывают структурную характеристику, спектроскопическое исследование, квантово-химическое моделирование и изготовление лабораторных прототипов устройств. Такое построение работы придает исследованию завершённый характер: выявленные закономерности получили проверку на уровне реальных функциональных систем.

Особого одобрения заслуживает объем и современный уровень экспериментальной базы. Исследовано 30 новых соединений. Используются монокристаллическая рентгеновская дифракция, анализ поверхностей Хиршфельда, рентгеновская спектроскопия поглощения XANES/EXAFS, УФ-видимая и флуоресцентная спектроскопия, термический и электрохимический анализ. Экспериментальные данные дополнены расчетами DFT и TD-DFT. Взаимное согласование результатов независимых методов существенно повышает достоверность сформулированных выводов.

Научная новизна работы убедительно раскрыта в автореферате. Для серии β -аминовинилкетонов установлена роль стерического напряжения, внутримолекулярной водородной связи и гиперконъюгационных взаимодействий в формировании конформации молекул. Показано, что введение метильной группы увеличивает торсионные углы и ослабляет π -сопряжение. Для комплексов Cu(II) выявлена связь природы ароматического заместителя с локальной геометрией координационного центра: хинолильные производные формируют преимущественно пентакоординационное окружение, а нафтильные – плоско-квадратное. Эти результаты хорошо подтверждены сочетанием PCA, XANES/EXAFS и квантово-химических расчетов.

Значительный интерес представляет систематическое исследование комплексов Zn(II) с гидроксильными заместителями различной длины. Установлена инвариантность тетраэдрического узла ZnN_4 и электронного строения комплекса к длине фрагмента $(CH_2)_nOH$, одновременно показано влияние длины цепи на супрамолекулярную упаковку. Полученные соединения обладают синей фотолюминесценцией и достаточной термической стабильностью. Созданные на их основе OLED-прототипы продемонстрировали максимальную яркость до 1017 кд/м^2 , эффективность по току до $4,4 \text{ кд/А}$ и внешнюю квантовую эффективность до $2,2\%$. Приведенные характеристики подтверждают практическую перспективность исследованного класса эмиттеров.

Не менее содержательна часть работы, посвященная производным природного алкалоида глауцина. Автором показано, что планарная архитектура свободных лигандов способствует их адсорбции на TiO_2 и эффективному внутрилигандному переносу заряда. Наиболее эффективный сенситизатор обеспечил КПД DSSC 5,18%, тогда как координация с Zn(II) сопровождалась гипсохромным сдвигом поглощения, изменением характера электронного перехода и снижением эффективности примерно в 2,5 раза. Сопоставление структурных, спектральных, электрохимических и фотоэлектрических данных позволило предложить обоснованное объяснение наблюдаемой зависимости.

Теоретическая значимость исследования состоит в развитии представлений о влиянии локальной координационной геометрии и супрамолекулярной организации на электронное строение и оптические свойства молекулярных кристаллов. Практическая значимость определяется получением конкретных соединений, экспериментально проверенных в составе светоизлучающих и фотоэлектрических устройств. Работа создает хорошую основу для дальнейшего направленного поиска доступных функциональных материалов на основе комплексов неблагородных металлов.

Основные положения и выводы автореферата логично следуют из представленного материала. Результаты прошли достаточную апробацию на всероссийских и международных научных конференциях и отражены в 18 публикациях, включая статьи в рецензируемых научных журналах. Автореферат написан последовательно, содержит необходимый фактический материал и дает целостное представление о содержании диссертации, личном вкладе соискателя и степени завершенности исследования.

В качестве пожелания, в дальнейших публикациях было бы интересно подробнее сопоставить кристаллическую упаковку комплексов Zn(II) с морфологией и фазовым состоянием вакуумно-осажденных эмиссионных слоев OLED. Такое сопоставление дополнительно раскрыло бы связь между направленными π - π -взаимодействиями и характеристиками устройств.

Пожелание относится к перспективам развития исследования и не снижает высокой оценки выполненной работы.

На основании содержания автореферата можно заключить, что 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).

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

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений), профессор, профессор РАН, заведующий Кафедрой общей и неорганической химии, директор Объединенного института химических исследований Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы

Хрусталеv Виктор Николаевич

18.09.2026

Адрес: 117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, РУДН

Сайт: <https://www.rudn.ru/>

Телефон: +7-495-9550976 (раб.); +7-909-1666096 (моб.)

Электронная почта: khrustalev-vn@rudn.ru

Подпись В.Н. Хрусталева завершено

КОРОЛЬКОВА А.В.
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ДЕКАНА
ФАКУЛЬТЕТА ФМИЕН

