

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Ширяевой Анастасии Андреевны** «Кристаллическая структура и электронное строение молекулярных кристаллов для светоизлучающих и фотоэлектрических устройств», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

Диссертационная работа Ширяевой Анастасии Андреевны посвящена одной из востребованных и интенсивно развивающихся областей физики конденсированного состояния – созданию и исследованию новых функциональных материалов для оптоэлектроники. Поиск и анализ доступных, стабильных и эффективных материалов для органических светодиодов (OLED) и сенсibilизированных красителем солнечных элементов (DSSC) является ключевой задачей как фундаментальной науки, так и практического материаловедения. Использование комплексов 3d-металлов, таких как цинк и медь, с органическими лигандами (основаниями Шиффа) представляет собой важное направление, позволяющее снизить зависимость от дорогих и токсичных благородных металлов (Ir, Pt, Ru) и создавать материалы со сравнительно широкими возможностями настройки оптических свойств.

Автором диссертационной работы впервые систематически и на высоком методическом уровне изучена взаимосвязь «структура–свойства» для трех серий соединений, что имеет не только фундаментальное значение для понимания природы функциональных свойств молекулярных кристаллов, но и практическую ценность, поскольку напрямую направлено на улучшение характеристик реальных оптоэлектронных устройств. Таким образом, *актуальность* представленной работы не вызывает сомнений.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация изложена на 178 страницах и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и трех приложений. Работа хорошо структурирована и иллюстрирована 65 рисунками и 48 таблицами.

Во введении обоснована актуальность, четко сформулированы цель и задачи, представлена научная новизна и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен систематический обзор литературы, в котором автор демонстрирует глубокое владение фундаментальными основами физики молекулярных кристаллов — от природы ван-дер-ваальсовых взаимодействий и принципов плотной упаковки до механизмов функционирования оптоэлектронных устройств (OLED и DSSC). Особое внимание в обзоре уделено координационным соединениям 3d-металлов оснований Шиффа, при этом наиболее ценной следует признать систематизацию литературных данных по комплексам цинка(II) как эффективным эмиттерам. Результаты этой систематизации представлены в виде сводной таблицы. Выполненное исследование позволило автору не только выявить общие структурные закономерности, но и аргументированно позиционировать собственные результаты, полученные для комплексов Zn(II) с гидроксильными фрагментами $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n = 2-6$), относительно известных мировых аналогов. В заключительной части главы обоснован переход от разрозненных литературных фактов к необходимости установления количественных корреляций «кристаллическая структура – электронное строение – функциональные свойства», что непосредственно формирует целевую направленность всего диссертационного исследования.

Глава 2 содержит подробное описание используемых экспериментальных методов (рентгеновская дифракция, рентгеновская спектроскопия поглощения, УФ спектроскопия, термический и электрохимический анализ) и методов квантово-химического моделирования (DFT, TD-DFT). В расчетной части автор провел калибровку вычислительных подходов и определил наиболее оптимальное сочетание функционала и базиса для дальнейшего

расчета оптимизированных структур и электронных спектров поглощения комплексов.

В третьей главе на примере серии β -аминовинилкетонов (1–4) и их хелатов меди(II) (5–9) автором проведено комплексное исследование стерических и электронных факторов, определяющих конформационное поведение, локальную атомную структуру и природу электронных переходов. Методами NBO-анализа и квантово-химического моделирования показано, что метильный заместитель создаёт стерическое напряжение, увеличивающее угол скручивания нафталинового фрагмента с 26° до 51° , что нарушает π -сопряжение и увеличивает ширину запрещённой зоны. С использованием рентгеновской спектроскопии поглощения установлено, что хинолильные заместители стабилизируют пентакоординационное окружение иона Cu(II) с геометрией квадратной пирамиды, тогда как нафтильные — плоско-квадратную координацию. На основе TD-DFT-расчётов интерпретированы электронные спектры поглощения: для комплексов 6 и 7 полосы формируются смешанными ILCT-, LLCT- и LMCT-переходами, тогда как в комплексах 8 и 9 преобладают только LLCT-переходы, что коррелирует с уменьшением ширины запрещённой зоны и изменением типа координационного полиэдра. Полученные результаты легли в основу первого и второго научных положений, выносимых на защиту.

В четвёртой главе соискателем на примере комплексов цинка(II) 11а–11д систематически изучено влияние длины гидроксиалкильного фрагмента — $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n = 2\text{--}6$) на структурные, оптические и электролюминесцентные характеристики. Методами рентгеновской спектроскопии поглощения и циклической вольтамперометрии установлено, что электронная структура координационного узла $\{\text{ZnN}_4\}$ инвариантна к длине заместителя. В то же время методами рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии выявлено, что увеличение длины гидроксиалкильного фрагмента ($n > 3$) индуцирует формирование π – π -взаимодействий, обеспечивающих однородную морфологию плёнок с шероховатостью $R_q \sim 1$ нм, тогда как для n

= 2, 3 плёнки имеют кристаллическую структуру с дефектами ($R_q \sim 10$ нм). На основе комплексов 11в–11д ($n = 3–5$) изготовлены и в работе изучены OLED-устройства с синей электролюминесценцией, достигнуты значения яркости 1017 кд/м², эффективности по току $4,4$ кд/А и эффективного квантового выхода $2,2\%$, что свидетельствует о перспективности данных материалов для применения в качестве эмиттеров синего свечения. На основе полученных результатов сформулировано третье научное положение.

В пятой главе представлены результаты исследования глауцинсодержащих оснований Шиффа (14, 15) и их хелатов цинка(II) (16, 17). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что свободные лиганды имеют плоский сопряжённый скелет, тогда как комплексообразование приводит к формированию тетраэдрического координационного центра Zn(II). На основе измеренных электронных спектров поглощения показано, что возбуждение лигандов происходит по ILCT-механизму, а комплексов — по LLCT-механизму, что сопровождается гипсохромным сдвигом полосы поглощения. Электрохимическими методами подтверждено, что уровни высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей исследованных соединений обеспечивают термодинамическую возможность инжекции электронов в TiO₂ и регенерации сенситизатора. Полученные данные легли в основу четвёртого научного положения.

Научная новизна работы не вызывает сомнений и заключается в установлении четырех фундаментальных корреляций «структура–свойства»:

1. между стерическими факторами и конформационной лабильностью β -аминovinилкетонов;
2. между природой заместителя и геометрией координационного узла Cu(II);
3. между длиной гидроксильного фрагмента и супрамолекулярной организацией комплексов Zn(II), что позволило достичь значительных для данного класса OLED показателей;
4. между типом соединения (лиганд или комплекс) и механизмом фотосенсибилизации (ILCT или LLCT), определяющим эффективность DSSC.

Достоверность обеспечена комплексом современных экспериментальных методов (РСА, XAFS, спектроскопия, электрохимия) и их сравнением с квантово-химическими расчетами (DFT/TD-DFT). Высокое согласие экспериментальных и теоретических данных ($R^2 > 0,98$ для структур, согласие спектров в пределах нескольких нанометров), депонирование структур в международной базе данных и публикация в рецензируемых журналах подтверждают надежность работы.

Теоретическая значимость состоит в развитии физических представлений о взаимосвязи структуры и свойств молекулярных кристаллов координационных соединений, что создает основу для прогнозирования характеристик новых материалов.

Практическая значимость подтверждена созданием работающих прототипов OLED (синее излучение, эффективный квантовый выход до 2,2%, яркость ~ 1000 кд/м²) и DSSC (с эффективным преобразованием фотонов в электрический ток до 5,18%), демонстрирующих перспективность исследованных соединений для оптоэлектроники и альтернативной энергетики.

Считаю необходимым отметить, что большинство полученных выводов сделаны как результат исследования различными методами. Так, например, вывод о пентакоординационном окружении иона меди в комплексах 6 и 7 и о плоско-квадратной геометрии окружения меди в соединениях 8 и 9 сделан не только на основе рентгеноструктурных данных, но и методами XANES (рис.3.5), EXAFS (табл.3.3) и ЭСП-спектроскопии (рис.3.13).

Замечания

1. В работе часто встречается термин «перенос заряда» и обсуждается его полуколичественные оценки («повышается эффективность переноса заряда» и т.п.). В то же время, данная величина не определена в работе, что затрудняет оценивать ее анализ.
2. Для расчета характеристик возбужденных состояний объектов автором использован метод TD DFT. Однако, в работе не указано, какое

взаимодействие или процесс является временно-зависимым. В работе также отсутствуют ссылки на соответствующую литературу, где описан этот метод.

3. Выбор обменно-корреляционного потенциала и набора базисных функций среди большого числа различных вариантов сделан в результате при сравнении рассчитанного и измеренного единственного ЭСП спектра одного соединения по энергии одной линии. Более того, в рассчитанном спектре присутствует и другая линия, которая отсутствует в экспериментальном спектре.
4. Экспериментальные ЭСП спектры бета-аминовинилкетонот отличаются от рассчитанных автором как по ширине спектра, так и по взаимной интенсивности и количеству его компонентов. Однако, анализ указанных различий не приведен, а обсуждается лишь физическая природа основной, длинноволновой линии спектра.

Кроме того, к работе есть ряд замечаний технического характера. Среди них:

1. На стр.58 энергии различных таутомеров приведены с точностью 10^{-7} а.е., что наверняка выходит за точность расчета.
2. Величины вкладов различных контактов в поверхность Хиршфельда на рис.3.9.д и в тексте не совпадают.
3. Экспериментальный спектр на рис.3.13 приведен в диапазоне от 500 до 1000 нм. Но в названии он сформулирован как УФ спектр.
4. На стр.86 указано, что в XANES спектре образцов 12а-12д отсутствуют предкраевые пики. Однако, на следующей стр.87 отмечены интенсивные предкраевые пики в спектрах этих же соединений.

Тем не менее, высказанные замечания не снижают общего высокого уровня исследования и не затрагивают достоверности и значимости достигнутых результатов.

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).

07.09.2026г.

Согласен на обработку моих персональных данных.

Лагутин Борис Михайлович
доктор физико-математических наук
(специальность 01.04.07-физика конденсированного состояния),
профессор, кафедра «Физика», ФГБОУ ВО «Ростовский
государственный университет путей сообщения»
официальный оппонент

Адрес: 344038, Ростовская область, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского
Стрелкового Полка Народного Ополчения, зд. 2.

Сайт: <https://www.rgups.ru/>

Телефон: +7 (903) 439-46-89

Электронная почта: bml@rgups.ru

Подпись *Лагутин Б.М.*
УДОСТОВЕРЯЮ
Начальник управления делами
ФГБОУ ВО РГУПС
« 07 » 09 2026 г.



Э.Н. Кирсанова