

ОТЗЫВ

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

Диссертация Ширяевой Анастасии Андреевны «Кристаллическая структура и электронное строение молекулярных кристаллов для светоизлучающих и фотоэлектрических устройств», посвящена комплексному экспериментальному и теоретическому исследованию координационных соединений $3d$ -металлов (прежде всего меди(II) и цинка(II)) с основаниями Шиффа и β -аминовинилкетонами как перспективных материалов для оптоэлектроники. В работе синтезированы и охарактеризованы новые серии таких соединений, детально изучены их молекулярное и кристаллическое строение, электронное строение и оптические свойства, выполнено квантово-химическое моделирование, а также изготовлены и протестированы прототипы органических светодиодов (OLED) и сенсibilизированных солнечных элементов (DSSC), что позволяет установить связи между структурой комплексов и их функциональными характеристиками в конденсированном состоянии. В условиях роста требований к энергоэффективности источников света и устройств преобразования солнечной энергии, а также стремления к частичной замене дорогостоящих и токсичных комплексов благородных металлов более доступными системами на базе меди и цинка, исследование оснований Шиффа и их комплексов как функциональных материалов для OLED и DSSC представляется своевременным и **актуальным** направлением.

Научная новизна диссертации заключается в комплексном исследовании ряда новых серий координационных соединений $3d$ -металлов с основаниями Шиффа и β -аминовинилкетонами, включающем синтез, прецизионное

структурное описание (монокристалльная рентгенография, анализ поверхностей Хиршфельда, XANES/EXAFS), фотофизическую и электрохимическую характеристику, а также квантово-химическое моделирование. Впервые для β -аминовинилкетонов показана ключевая роль стерических эффектов и внутримолекулярных взаимодействий в определении конформационной лабильности и ширины запрещённой зоны; для комплексов Cu(II) выявлена корреляция между природой ароматического заместителя лиганда, типом координационного полиэдра и характером $d-d/CT$ -переходов в спектрах. Для комплексов Zn(II) с гидроксильными основаниями Шиффа систематически выявлено влияние длины $-(CH_2)_nOH$ -фрагмента на супрамолекулярную упаковку и фотофизику, а также впервые изготовлены и охарактеризованы прототипы OLED-устройств с синим излучением на основе этих комплексов; для производных глутамина и их Zn(II)-комплексов проведено сравнение структурных и фотоэлектрических свойств в DSSC и показана различная эффективность сенсibilизации для свободных лигандов и хелатов. **Достоверность и обоснованность** полученных результатов обеспечивается применением совокупности взаимодополняющих экспериментальных методов: монокристалльная рентгеновская дифракция, анализ поверхностей Хиршфельда, рентгеновская спектроскопия поглощения (XANES/EXAFS), УФ-видимая и люминесцентная спектроскопия, термический анализ, циклическая вольтамперометрия, измерения фотоэлектрических характеристик OLED-устройств и DSSC, а также квантово-химическое моделирование методами DFT/TDDFT. Результаты оптических и электрохимических измерений воспроизводимы, методики изготовления и тестирования устройств соответствуют современным стандартам. Полученные данные опубликованы в рецензируемых журналах из перечня ВАК, Scopus, Web of Science и представлены на профильных конференциях.

Практическая ценность работы заключается, прежде всего, в выявленных возможностях использования исследованных соединений в качестве активных слоёв оптоэлектронных устройств. Показано, что комплексы Zn(II) с гидроксильными основаниями Шиффа являются перспективными эмиттерами для OLED в синей области спектра, демонстрирующими яркость до ~ 1000 кд/м² и внешнюю квантовую эффективность до 2,2% в реальных многослойных структурах. Производные глауцина продемонстрировали эффективность до 5,18% в DSSC в качестве органических сенсibilizаторов, что подтверждает возможность их применения в фотоэлектрических устройствах на основе TiO₂. Разработанный в диссертации комплексный подход, объединяющий синтез, структурную диагностику, фото- и электрофизические измерения и компьютерное моделирование, может быть использован при целенаправленном дизайне новых координационных материалов для оптоэлектроники и солнечной энергетики.

К наиболее значимым научным результатам работы можно отнести следующие.

- Впервые показано, что введение метильной группы в аминотиленовый фрагмент β-аминовинилкетонов создаёт существенное стерическое напряжение и приводит к увеличению угла скручивания ароматического заместителя, что нарушает копланарность π-каркаса, уменьшает степень π-сопряжения и приводит к расширению запрещённой зоны и изменению межмолекулярных взаимодействий в кристаллической фазе. Для комплексов Cu(II) на их основе выявлена корреляция между природой ароматического заместителя и локальной геометрией координационного узла, определяющей ширину ΔE и наличие/отсутствие $d-d$ -полос, а также относительный вклад ILCT, LLCT и LMCT-переходов в электронные спектры.

- Впервые проведено последовательное изучение влияния длины гидроксильного фрагмента $-(CH_2)_nOH$ на локальную и супрамолекулярную структуру комплексов цинка(II) и меди(II), показано, что удлинение цепи индуцирует дополнительные π - π -взаимодействия, стабилизирующие упаковку, при сохранении инвариантного координационного узла $\{ZnN_4\}$, определяющего электронное строение и фотолюминесцентные свойства. На основе комплексов $Zn(II)$ с $n = 4-6$ изготовлены и охарактеризованы прототипы OLED-устройств с синей электролюминесценцией, демонстрирующие яркость порядка 1000 кд/м^2 и внешнюю квантовую эффективность до 2,2 %, что подтверждает их перспективность как доступных синих эмиттеров.
- Для производных глауцина и соответствующих $Zn(II)$ -хелатов проведён комплексный анализ молекулярной и кристаллической структуры, оптических свойств и фотоэлектрических характеристик в DSSC и показано, что свободные глауциновые основания Шиффа обеспечивают эффективность до 5,18% за счёт планарной архитектуры, способствующей оптимальной адсорбции на TiO_2 и ILCT-характеру возбуждения, тогда как координация с $Zn(II)$ приводит к изменению геометрии и механизма возбуждения (LLCT) и снижению эффективности до ~2,5%.
- В работе продемонстрирован интегрированный подход, включающий синтез, монокристалльную рентгенографию и анализ поверхностей Хиршфельда, рентгеновскую спектроскопию поглощения (XANES/EXAFS), оптическую и электрохимическую характеристику, изготовление и тестирование OLED и DSSC-прототипов, а также квантово-химическое моделирование методами DFT/TDDFT для интерпретации электронных спектров и заряд-переносных состояний. Этот подход позволяет последовательно увязывать атомную, молекулярную и супрамолекулярную

структуру с функциональными свойствами материалов в конденсированном состоянии и может быть использован как методологическая база для дальнейшего дизайна координационных материалов для оптоэлектроники и солнечной энергетики.

Диссертация состоит из введения, 5 разделов, заключения, списка литературы из 150 наименований, списка публикаций автора из 18 наименований и двух приложений. Она изложена на 178 страницах, включает 65 рисунков и 48 таблиц.

Во **введении** сформулированы цель и задачи исследования, описаны объекты исследования, обоснованы актуальность работы, научная новизна и практическая значимость основных результатов, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

В **первом** разделе дан обзор строения и свойств молекулярных кристаллов, природы межмолекулярных взаимодействий. Проведён анализ современного состояния исследований координационных соединений *3d*-металлов с основаниями Шиффа. Рассмотрены особенности их кристаллического строения, а также принципы применения данных соединений в качестве функциональных материалов — эмиттеров для OLED и фотосенсибилизаторов для DSSC. Особое внимание уделено анализу физических принципов работы OLED и DSSC.

Второй раздел посвящён описанию объектов исследования и методологической основы работы. Подробно охарактеризованы экспериментальные и теоретические методы. Комплекс структурных исследований включал монокристалльную рентгеновскую дифракцию с анализом поверхности Хиршфельда при рассмотрении межмолекулярных взаимодействий в кристаллах, а также рентгеновскую спектроскопию поглощения. Оптические свойства изучены методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии. Термические характеристики определены с помощью термогравиметрического

анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, электрохимические — методом циклической вольтамперометрии. Квантово-химическое моделирование выполнено в рамках теории функционала плотности (DFT) и её нестационарного варианта (TD-DFT).

В третьем разделе сначала рассматриваются результаты квантово-химического моделирования конформационной динамики и таутомерии исходных β -аминовинилкетонов, анализируются роль внутримолекулярных водородных связей и $n \rightarrow \pi$ -гиперконъюгации в перераспределении электронной плотности и энергетике конформеров. Далее по данным XANES/EXAFS и монокристалльной рентгенографии описывается локальная атомная структура и кристаллическое строение полученных Cu(II)-хелатов, их координационная геометрия и типы межмолекулярных взаимодействий. В следующей части приводятся электронные спектры поглощения комплексов меди(II), проводится их интерпретация с использованием TD-DFT, а также вводятся квантово-химические дескрипторы, позволяющие увязать структуру координационного узла, природу ароматических заместителей и наблюдаемые оптические свойства.

Четвёртый раздел посвящён влиянию длины гидроксиалкильного фрагмента $-(CH_2)_nOH$ на структуру и свойства комплексов цинка(II) и меди(II) с основаниями Шиффа. В разделе последовательно рассматриваются: локальная атомная и электронная структура комплексов Zn(II)/Cu(II) по данным рентгеновской спектроскопии поглощения, кристаллическое строение и супрамолекулярная упаковка различных представителей серии по результатам монокристалльной дифракции и анализа поверхностей Хиршфельда, а также изменение характера межмолекулярных взаимодействий при увеличении длины гидроксиалкильного заместителя. Далее исследуются электронная структура и оптические свойства комплексов Zn(II) в растворе, их твёрдотельная фотофизика,

включая корреляцию термических, электрохимических и люминесцентных параметров, и, наконец, описываются конструкции и характеристики органических светодиодов на основе этих комплексов, что позволяет установить связи между координационным узлом, длиной гидроксильного фрагмента, типом кристаллической упаковки и функциональными свойствами OLED-устройств.

Пятый раздел диссертации посвящён кристаллическому строению и фотоэлектрическим свойствам производных глутцина и их комплексов цинка(II) в сенсibilизированных солнечных элементах. Вначале подробно рассматриваются кристаллические структуры и межмолекулярные взаимодействия в комплексах Zn(II) на основе глутцинсодержащих оснований Шиффа, затем анализируется электронное строение и фотофизические свойства соответствующих соединений в растворе по данным UV-Vis и люминесцентной спектроскопии и TDDFT-расчётам. Заключительная часть раздела посвящена изготовлению и исследованию DSSC-прототипов с использованием свободных глутциновых лигандов и их Zn(II)-комплексов в качестве сенсibilизаторов: приводятся J-V-характеристики, спектры IPCE, результаты импедансной спектроскопии, сравниваются значения эффективности и обсуждается влияние планарности лиганда, типа координации и механизма переноса заряда на фотоэлектрические параметры устройств.

По диссертации Ширяевой А. А. имеется ряд **замечаний**:

1. Квантово-химическое моделирование в диссертации проводится на уровне молекулярных DFT-расчётов преимущественно с использованием глобального гибридного функционала B3LYP со стандартными базисами без явного учёта дисперсионных взаимодействий. Для описания π - π -стэкинга и когезии молекулярных кристаллов такой подход (без дисперсионной коррекции или нелокальных функционалов) не является оптимальным, так как гибридные функционалы систематически

недооценивают вклад ван-дер-ваальсовых сил и могут заметно искажать энергии межмолекулярного взаимодействия и тонкие особенности упаковки. Также следует отметить, что в современной практике исследования молекулярных материалов всё шире используют периодические расчёты в рамках стационарной теории функционала плотности с дисперсионной коррекцией для количественного описания структур и энергетики в кристаллическом состоянии, поэтому включение таких расчётов могло бы дополнительно подтвердить корректность использования гибридных функционалов без дальнедействующей коррекции и укрепить выводы о роли супрамолекулярной упаковки и π - π -взаимодействий в формировании оптических свойств.

2. Для интерпретации заряд-переносных возбуждений (ILCT/LLCT/MLCT) автор повсеместно использует глобальный гибридный функционал B3LYP, что является распространённым и практически удобным решением, но известно, что стандартные гибридные функционалы с малой долей ХФ-обмена (включая B3LYP) систематически занижают энергии заряд-переносных состояний и могут исказить их положение относительно локализованных возбуждений, особенно при слабом перекрытии донорных и акцепторных орбиталей. В современной литературе для таких задач всё чаще рекомендуют диапазонно-разделённые гибриды (CAM-B3LYP, ω -гибриды), которые лучше описывают асимптотику и энергетический профиль переходов с переносом заряда. В диссертации используемый функционал обоснован подбором под экспериментальные спектры, однако отсутствует систематическая проверка устойчивости ILCT/LLCT/MLCT-классификации и спектральных выводов на наборе диапазонно-разделённых функционалов хотя бы для ключевых комплексов.

3. Фотофизические и фотоэлектрические механизмы, обсуждаемые в диссертации (формирование и релаксация экситонов в OLED, процессы инжекции и рекомбинации зарядов в DSSC), анализируются преимущественно на основе стационарных характеристик — спектров поглощения и люминесценции, квантовых выходов, J–V-кривых, IPCE и импедансной спектроскопии. Это позволяет установить общие тенденции и качественные корреляции между структурой и функциональными свойствами материалов. Вместе с тем отсутствие специализированных временных методов (транзистентная абсорбционная спектроскопия, временноразрешённая ФЛ/ЭЛ, температурные зависимости люминесценции и эффективности устройств) ограничивает глубину механистического анализа. Предложенные сценарии переноса заряда, рекомбинационных потерь и участия триплетных состояний остаются в значительной степени косвенными.

Указанные замечания в части своей носят характер пожеланий, они не сказываются на общей положительной оценке диссертации, научной значимости основных полученных результатов и выводов, и не влияют на них.

Заключение о соответствии диссертации установленным критериям

Основные научные положения и выводы обоснованы, достоверны, имеют научную и практическую значимость. В публикациях они отражены с достаточной полнотой. Автореферат корректно отражает содержание диссертации.

Диссертация «Кристаллическая структура и электронное строение молекулярных кристаллов для светоизлучающих и фотоэлектрических устройств» является завершённой научно-квалификационной работой, которая выполнена на высоком научном уровне и соответствует требованиям,

предусмотренным пунктами 2.1 - 2.4, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук действующего «Положения о присуждении учёных степеней в ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет", утверждённого Приказом № 230-ОД от 06.07.2026, а автор диссертации – **Ширяева** Анастасия Андреевна – заслуживает присуждения ей искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

08.09.2026

Согласен на обработку моих персональных данных

Ершов Игорь Владимирович,
кандидат физико-математических наук
по специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния, доцент,
ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»,
кафедра «Физика», доцент,
официальный оппонент

(Адрес: 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, д.1,
тел. 7 863 273 13 05 e-mail: iershov@donstu.ru)

Учёный секретарь Учёного совета ДГТУ



Анисимов В.Н.