

## 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

Поиск новых функциональных материалов для оптоэлектроники является одним из приоритетных направлений современной физики конденсированного состояния. Особый интерес представляют молекулярные кристаллы на основе координационных соединений 3d-металлов, которые благодаря своей структурной гибкости и разнообразию электронных переходов открывают широкие возможности для создания эффективных и доступных альтернатив дорогостоящим платиновым и иридиевым комплексам, используемым в OLED-устройствах, а также для замены токсичных рутениевых сенсibilизаторов в солнечных элементах. Однако ключевая проблема – отсутствие систематических знаний о том, как именно вариации в молекулярной архитектуре (длина заместителя, природа ароматического фрагмента, тип координационного узла) влияют на супрамолекулярную организацию кристалла и, как следствие, на его оптические и транспортные свойства. В связи с этим диссертационная работа Ширяевой А.А., направленная на установление фундаментальных корреляций «структура–свойство» для широкого ряда оснований Шиффа и их комплексов с Cu(II) и Zn(II), является безусловно актуальной и своевременной.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Автором впервые реализован комплексный подход, объединяющий прецизионный рентгеноструктурный анализ с методами рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES/EXAFS) и углублённым квантово-химическим моделированием (DFT/TD-DFT). Следует особо выделить следующие принципиально новые результаты:

1. Впервые с помощью NBO-анализа количественно доказано, что введение метильной группы в  $\beta$ -аминовинилкетоны переключает баланс гиперконъюгационных взаимодействий (ослабление  $LP(N) \rightarrow \pi(C-C)$  и усиление  $LP(N) \rightarrow \pi(C=C)$ ), что приводит к контролируемому изменению торсионных углов и ширины запрещённой зоны.
2. Экспериментально (сочетанием EXAFS и PCA) установлен принципиально различный тип координации ионов Cu(II) в зависимости от заместителя: пентакоординатная квадратная пирамида для хинолильных производных против плоско-квадратной геометрии для нафтильных, что напрямую определяет наличие или отсутствие d-d переходов и величину оптической щели.
3. Впервые продемонстрирована инвариантность электронного строения комплексов Zn(II) с гидроксильными группами различной длины ( $n=2-6$ ), а также установлено пороговое значение  $n \geq 3$ , при котором в кристаллической упаковке начинают доминировать стабилизирующие  $\pi-\pi$  стэкинг взаимодействия, критически важные для эффективности OLED.
4. Доказано, что решающим фактором эффективности DSSC является не наличие атома металла, а планарность молекулярного скелета; показано, что свободные лиганды глутамина обеспечивают КПД 5,18% за счёт ILCT-механизма, тогда как комплексы Zn(II)

проигрывают в  $\sim 2,5$  раза из-за переключения на менее эффективный LLCT-механизм и гипсохромного сдвига.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии фундаментальных представлений о влиянии слабых межмолекулярных взаимодействий (водородные связи,  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг) на электронные спектры и транспортные свойства молекулярных кристаллов, что обогащает физику конденсированного состояния.

Практическая значимость диссертации подтверждена созданием действующих прототипов: OLED-устройств с яркостью до  $1017 \text{ кд/м}^2$  и внешней квантовой эффективностью 2,2% в синей области спектра, а также лабораторных образцов DSSC с рекордными для данного класса органических красителей показателями КПД. Разработанный автором подход может быть масштабирован для целенаправленного дизайна новых материалов для отечественной оптоэлектроники.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов (PCA, EXAFS, УФ/флуоресцентная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия) в сочетании с современными методами квантовой химии (DFT/TD-DFT). Полное согласие экспериментальных спектров с расчётными, а также депонирование структур в Кембриджский банк кристаллографических данных, свидетельствует о высокой надёжности работы. Основные результаты опубликованы в 6 статьях в журналах Scopus/Web of Science (включая *Inorganica Chimica Acta*, *Journal of Molecular Structure*, *Structural Chemistry*), а также прошли широкую апробацию на 8 всероссийских и международных конференциях. Автореферат написан ясным научным языком, хорошо структурирован и даёт полное представление о содержании диссертации; выводы (14 пунктов) логично вытекают из представленного материала.

Вопросы и замечания по автореферату:

При общей высокой положительной оценке работы, в качестве дискуссионных моментов хотелось бы получить следующие пояснения:

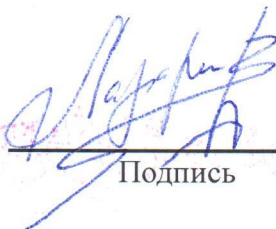
1. В разделах 3 и 4 автореферата автор делает акцент на том, что электронные свойства комплексов Zn(II) инвариантны к длине заместителя  $n$ , а в разделе 5 утверждается, что координация Zn(II) меняет механизм переноса заряда (ILCT на LLCT). Чем обусловлено такое принципиальное различие в влиянии иона Zn(II) на электронную структуру в первом и во втором случаях? Связано ли это с различием в донорных атомах ( $N_4$  или  $N_2O_2$ ) или с геометрией координационного узла?
2. В работе установлено, что для комплексов 11в-11д ( $n=3-5$ ) наличие  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий повышает эффективность переноса заряда в OLED. Насколько критично для работы приборов сохранение этих взаимодействий при переходе от кристаллической фазы к аморфной пленке, которая обычно формируется при вакуумном напылении в OLED-устройствах?
3. В автореферате указано, что квантовые выходы фотолуминесценции для комплексов цинка значительно падают при переходе из раствора в твёрдое состояние (с 35% до 21,5%). С чем именно автор связывает это тушение в твёрдой фазе - с агрегацией или с усилением безызлучательных колебательных процессов в кристаллической решётке?

Указанные вопросы носят уточняющий характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Диссертационная работа *Ширяевой Анастасии Андреевны* на тему «Кристаллическая структура и электронное строение молекулярных кристаллов для светоизлучающих и фотоэлектрических устройств» является завершённым научно-квалификационным исследованием, содержащим решение важной научно-практической задачи по установлению закономерностей «структура–свойство» в молекулярных кристаллах для оптоэлектроники и 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.*

Кандидат физико-математических наук, специальность 1.3.2 «Приборы и методы экспериментальной физики», младший научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт».

  
Подпись

/ Лазаренко Владимир  
Александрович

Адрес: 123098, г. Москва, пл. Академика Курчатова д.1

Сайт: <https://nrcki.ru/>

Телефон: +7 (499) 196–95–39

Электронная почта: [nrcki@nrcki.ru](mailto:nrcki@nrcki.ru)

Подпись Лазаренко В.А. заверяю,  
Заместитель директора – главный  
Ученый секретарь

  
Подпись

/ Алексеева Ольга  
Анатольевна

Дата: 04.09.2026