

ОТЗЫВ

оппонента на диссертацию И. П. Коскина «Теоретическое изучение фуран-фениленовых со-олигомеров как перспективных материалов для органической электроники», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа И.П. Коскина посвящена исследованию структурных, физико-химических, оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиофен-фениленов с различной длиной цепи сопряжения, степенью аннелирования и фторными заместителями.

Актуальность работы. Современная органическая электроника является одним из самых актуальных направлений в научно-техническом прогрессе, т.к. объединяет органическую и неорганическую химию с физикой твердого тела с целью перевода различных электронных устройств (информационно-вычислительных, сенсорных, запоминающих, двигательных и др.) на новую элементную базу. В частности, как отметил И.П. Коскин в своей работе, линейные, π - сопряженные малые молекулы находят широкое применение в целом ряде технологий как с применением растворов (светоизлучающие люминофоры, лазеры на красителях, органические сцинтилляторы), так и кристаллов, пленок (органические светоизлучающие диоды – OLED, органические полевые транзисторы – OFET, органические светоизлучающие транзисторы – OLET, органические лазеры). Структурное разнообразие линейных, сопряженных органических молекул позволяет управлять свойствами электронных устройств посредством вариации длины цепи сопряжения, взаимного расположения и вида гетероциклов, введением заместителей, использованием полиморфных модификаций, применением различных методов кристаллизации и молекулярного допирования. Несмотря на накопленный к настоящему времени достаточно большой объем информации по химическому составу, электронному строению, а также электро- и фотофизическим характеристикам различных органических молекул, однозначных рекомендаций по использованию тех или иных молекул и их модификаций при создании электронных устройств с заданными свойствами, пока, не существует. Тем не менее, современные теоретические методы, включая методы квантовой химии, позволяют получать детальную информацию о структуре и электронном строении как неорганических, так и органических молекулах, более того, моделировать молекулы, меняя их состав и структуру, рассчитывать и находить механизмы наблюдаемых физические эффектов и предсказывать новые. В связи с этим теоретическая работа И.П. Коскина, основанная на применении методов квантовой химии, является востребованной и **актуальной**, т.к. направлена на исследование физико-химических свойств нового класса соединений на основе фуран- и тиофен-

фениленов, обладающих уникальными различающимися характеристиками по растворимости, квантовом выходе фотолюминесценции, проводимости.

Таким образом, исследование И.П. Коскина направлено на квантово-химическое исследование структурных, оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров и их производных. Для достижения данной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- изучить структурные особенности исследуемых соединений: молекулярную геометрию и торсионные барьеры и установить факторы, влияющие на торсионную жесткость;
- провести моделирование оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров;
- установить влияние аннелирования на физико-химические свойства фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров;
- выявить корреляции физико-химических, оптических и полупроводниковых свойств исследуемых соединений со структурой.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач были выбраны методы, основанные на теории функционала плотности (DFT), что обоснованно, т.к. разработанные теоретические уровни расчетов при использовании DFT позволяют проводить исследовательские работы при оптимальном соотношении между качеством получаемых результатов и потраченным временем на расчеты. Для анализа возбужденных состояний применялась динамическая теория функционала плотности (TDDFT), в некоторых случаях с использованием приближения Тамма-Данкова. Для расчетов энергий реорганизации электронов и дырок, значения которых важны для характеристики полупроводниковых свойств исследуемых систем, строились поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Анализ нековалентных взаимодействий проводился при помощи квантовой теории атомов в молекулах Бейдера (QTAIM или AIM), усеченного градиента плотности (RDG) и поверхностей Хиршфельда. Степень сопряжения анализировалась при помощи индексов порядка связи по Вибергу. Указанный выбор теоретических методов исследования обеспечил **достоверность полученных результатов**, и полученные результаты оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными (межатомные расстояния, спектры поглощения, соотнесение ИК спектров и др.).

Основными результатами проведенной работы являются:

1. Методами теории функционала плотности показана бóльшая торсионная жесткость 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола по сравнению с 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензолом как в основном, так и в возбужденном состояниях, что приводит к значительному снижению энергии реорганизации для транспорта зарядов и энергии.

2. На примере 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола и 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола с помощью анализа приведённого градиента электронной плотности основных и возбужденных состояний продемонстрировано, что увеличение торсионных барьеров при замене тиофенового фрагмента на фурановый происходит за счет увеличения эффективности π -сопряжения; дисперсионные взаимодействия не оказывают существенного влияния на величины торсионных барьеров.

3. Показано наличие пересечения возбужденных состояний S_1 и T_3 1,4- бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола, которое может служить дополнительным безызлучательным каналом релаксации, затрудненным для 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола по причине его большей торсионной жесткости.

4. Показано, что избирательное введение атомов фтора в фуран-фенилены в *пара*- или *мета*-положения фенилов приводит к увеличению торсионной жесткости. Введение атомов фтора в *орто*-положения фенильных фрагментов приводит к снижению торсионной жесткости и потере планарности по причине электростатического отталкивания атомов фтора и кислорода.

5. На основе данных моделирования показано, что в ряду исследуемых фторсодержащих производных фуран-фениленов: 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(перфторфенил)фуран) и 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(3,5-дифторфенил)фуран) обладают наибольшей подвижностью и наименьшей анизотропией транспорта зарядов соответственно.

6. Показано, что аннелирование приводит к снижению энергии реорганизации транспорта зарядов для тиофен-фениленов. Потенциал ионизации, статическая поляризуемость, энергии поглощения и излучения увеличиваются при аннелировании фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров, в то время как энергия ВЗМО и энергетический зазор между граничными орбиталями уменьшаются.

Новизна и значимость результатов подтверждается наличием трех публикаций, опубликованных И.П. Коскиным в соавторстве, в международных рецензируемых журналах (входящих в перечень ВАК, один из журналов имеет импакт фактор 19.9) и четырех докладов на международных конференциях.

Практическая и теоретическая значимость работы: Проведенное теоретическое исследование фуран-фениленовых со-олигомеров востребовано как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Найденные зависимости между структурой и свойствами исследованных линейных, сопряженных малых молекул могут быть использованы в дальнейшем для направленного молекулярного дизайна перспективных светоизлучающих и полупроводниковых материалов для органической оптоэлектроники. В целом, полученные данные способствуют дальнейшему развитию научного направления физической химии, связанного с вопросами органической электроники.

Список замечаний и вопросов по диссертации и автореферату:


1. В литературном обзоре, раздел «Квантово-химические методы изучения нековалентных взаимодействий», можно было бы рассмотреть работы, в которых предлагается двухпараметрический анализ нековалентных взаимодействий для лучшего понимания слабых и сильных взаимодействий на основе метода AIM (см. например, W. Nakanishi, et al. "Atoms-in-Molecules Dual Parameter Analysis of Weak to Strong Interactions: Behaviors of Electronic Energy Densities versus Laplacian of Electron Densities at Bond Critical Points" *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 13593) и использовать эти подходы в своей работе.
2. Автор использует методы AIM и RDG для характеристики нековалентных взаимодействий в незамещенном фуран-фениленовом со-олигомере 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (FP5) и тиофен-содержащем аналоге 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола (BPTB), а также их модификациях, находящихся как в основном, так и возбужденных состояниях. Нашел результаты, которые противоречат друг другу. Например, автор пишет «Анализ нековалентных взаимодействий в *S1r* состоянии **BPTB** при помощи *QTAIM* показывает, что, в отличие от основного состояния, между близлежащими атомами *H...H* фениленового и тиофенового фрагментов образуются дополнительные критические точки связи. Однако, как и прежде, анализ *RDG* показывает, что данные противоположные по знаку, но близкие по силе взаимодействия частично или полностью компенсируются...». Вообще говоря, в литературе нет теоретического доказательства, что методы AIM или RDG могут применяться к возбужденным состояниям, т.к. эти методы разрабатывались для систем, находящихся в основном состоянии (также, как и DFT). Есть только работы, которые по расчетным результатам показывают, что AIM достаточно универсален и его можно применять к возбужденными состояниями, оптимизация структур которых выполнена на высоких теоретических уровнях (см., например, D. Ferro-Costas, et al. Beyond the molecular orbital conception of electronically excited states through the quantum theory of atoms in molecules. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2014, 16, 9249). Получаемые автором противоречия могут быть связаны с фундаментальными основами методов AIM или RDG.
3. При расчете энергий реорганизации для переноса зарядов (дырок и электронов) автор ссылается на использование формул 15 и 16, в которых используются поверхности энергии Гиббса. Однако при изложении результатов нигде не указана температура. Таким образом, действительно ли рассчитанные ППЭ соответствуют ППЭ Гиббса?
4. Рис.42 (диссертация) и рис.6 (автореферат) не соответствуют подписям (отсутствуют рисунки, отвечающие букве «б»).

Указанные замечания не влияют на высокую оценку общего уровня диссертации И.П. Коскина и носят уточняющий и дискуссионный характер. Судя по содержанию представленного материала, автор обладает широким кругозором и высокой научной квалификацией по использованию методов квантовой химии в интерпретации оптических и полупроводниковых свойств органических систем. В разделе «Детали расчетов» подробно описан весь набор используемых методов для исследования молекулярных систем, находящихся в основном и возбужденном состояниях, указаны сетки интегрирования и критерии сходимости для всех проведенных вычислений. Тщательность проведенных расчетов позволила, на мой взгляд, получить очень впечатляющие результаты. Например, было обнаружено пересечение состояний S_1 и T_3 для 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола, что позволило определить механизм тушения флюоресценции; было проведено вычислительное моделирование вибронной структуры наиболее яркой полосы поглощения ($S_0 \rightarrow S_1 v$) для **FP5** и **BPTB** и получено очень хорошее согласие с экспериментальными спектрами поглощения. И.П. Коскин в своей работе уделил особое внимание к исследованию слабых нековалентных взаимодействий и эффектам аннигиляции, смог определить их роль в функциональности материалов. Следует отметить, что И.П. Коскин сформулировал перспективы дальнейших своих исследований (изучение механизмов тушения флюоресценции, связанных со спин-орбитальным взаимодействием, пересечением возбужденных состояний, сольватными эффектами, кинетическая и термодинамическая стабильность фуран-фениленов, их устойчивость по отношению к окислителям и др.), что указывает на его личную увлеченность научной проблемой.

Диссертационная работа изложена на 176 страницах машинописного текста, включает 56 рисунка, 11 таблиц и 3 приложения. Содержание состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, пять глав (литературный обзор, описание вычислительных деталей, три главы посвящены результатам исследования), параграфа, посвященному основным результатам и выводам, заключения и перечня цитируемой литературы, который насчитывает 160 работ, благодарностей и трех приложений, содержащих более детальную информацию о результатах квантовохимического исследования и моделирования свойств рассматриваемых соединений. Принципиальных замечаний по оформлению диссертации нет, текст написан ясно и четко, хотя и имеются орфографические ошибки, как в самой диссертации, так и в автореферате.

Диссертационная работа Игоря Павловича Коскина является законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение актуальной научной задачи, связанной с характеристикой свойств фуран- и тиофен-фениленов, предложены перспективные пути дизайна линейных, сопряженных малых молекул в органической электронике, имеющей существенное значение для специальности 1.4.4.

Физическая химия. Автореферат и научные публикации правильно и полностью отражают содержание диссертации. Считаю, что работа «И.П. Коскина «**Теоретическое изучение фуран-фениленовых со-олигомеров как перспективных материалов для органической электроники**» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук (пункты 9-14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 в действующей редакции), а ее автор, Игорь Павлович Коскин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Оппонент, д.ф.-м.н. (специальность - 02.00.04 – физическая химия (1.4.4.)),
Светлана Геннадьевна Козлова ,
заведующий лабораторией физической химии конденсированных сред,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук,
Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
Телефон: (383) 330-94-90; E-mail: sgk@niic.nsc.ru, <http://www.niic.nsc.ru>.
23.05.2023

