

ОТЗЫВ

**официального оппонента Новаковской Юлии Вадимовны
на диссертационную работу Коскина Игоря Павловича
«Теоретическое изучение фуран-фениленовых со-олигомеров как
перспективных материалов для органической электроники»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4 – физическая химия**

В настоящее время разработка материалов, характеризующихся оптимальным сочетанием полупроводниковых и оптических эмиссионных свойств, которые могут служить основой при создании эффективных диодов и транзисторов, является чрезвычайно востребованной. В зависимости от химического состава, строения и типа упаковки базовых молекулярных частиц получаемые материалы могут обладать более или менее широким спектром испускания, различными временами отклика и релаксации, различной интенсивностью генерируемого излучения и при этом быть в большей или меньшей степени подвержены воздействию различных внешних факторов, что отражается на эффективности и стабильности функционирования конструируемых на их основе устройств. Все перечисленные характеристики могут быть измерены и детально изучены в сериях достаточно длительных экспериментов. Однако, разнообразие исходных химических молекулярных систем и широкие возможности их различной дополнительной функционализации и модификации делает задачу эмпирического перебора слишком дорогой и длительной. При этом современный уровень теоретического численного эксперимента с привлечением различных методов квантовой химии, реализованных в рамках эффективных алгоритмических схем в свободно распространяемых или коммерческих программных пакетах, позволяет существенно рационализировать поиск подходящих базовых молекулярных систем. Поэтому детальное теоретическое изучение перспективных классов соединений, включая их возможные модификации, **является актуальной задачей.**

Научная новизна исследования состоит в том, что на фоне известного и достаточно изученного класса линейных сопряженных молекул, представленного исторически политиофенами, а в настоящее время и тиофен-фениленовыми со-олигомерами, выполнен сравнительный анализ аналогичных фуран-содержащих систем. С применением методов квантовой химии детально изучены 23 фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомера с различной длиной цепи сопряжения, степенью аннелирования и наличием разного числа заместителей в виде атомов фтора. Обнаружена и интерпретирована большая торсионная жесткость фуран-фениленовых со-олигомеров в сравнении с тиофен-фениленовыми аналогами. Найдены варианты фторирования фуран-фениленовых со-олигомеров, которые должны позволить достичь оптимального баланса оптоэлектронных и физико-химических характеристик систем. Изучены различные варианты аннелирования и выявлены те, которые могут оказаться наиболее перспективными в практическом применении.

Диссертация Коскина И.П. имеет классическую структуру и включает Введение, Обзор литературы, Детали расчетов, Обсуждение результатов (представленное в трех главах), Основные результаты и выводы, Заключение, Список цитируемой литературы из 160 наименований и Приложение. Работа изложена на 176 страницах машинописного текста и содержит в основной части 56 рисунков и 11 таблиц и еще 25 таблиц и 6 рисунков в трех частях Приложения.

Обзор литературы можно условно разделить на две части. Первая часть посвящена обсуждению структурных, спектральных и проводящих свойств известных олиготиофенов и олигофуранов, а также тиофен-фениленовых со-олигомеров с привлечением как экспериментальных, так и теоретических расчетных данных. Во второй части представлены теоретические основы и практически важные прикладные аспекты методов, используемых при изучении особенностей распределения электронной плотности и соответствующих типов внутримолекулярных межфрагментных взаимодействий, а также динамики транспорта зарядов.

Вторая глава посвящена деталям расчетных схем, применяемых автором при решении поставленных задач, в том числе при оптимизации структурных параметров изучаемых молекул и их ионов, анализе их электронных распределений, описании возбужденных состояний, оценке колебательных частот, вероятностей электронных переходов и энергии реорганизации при электронном и дырочном транспорте, а также подвижности зарядов.

Следующие главы посвящены непосредственно результатам теоретического моделирования молекулярных систем, сначала собственно фуран- и тиофен-фениленов, затем их фтор-производных и, наконец, аннелированных соединений. Автором детально охарактеризованы основные состояния молекул, причем основной акцент сделан на оценке энергетических барьеров вращения фенильных и, соответственно, фурановых или тиофеновых колец друг относительно друга. Сечения поверхностей потенциальной энергии вдоль соответствующих углов поворота как в нейтральных молекулах, так и в их положительных и отрицательных ионах проанализированы с привлечением геометрических и энергетических параметров, характеризующих степень сопряжения в этих системах. Особое внимание уделено возбужденным электронным состояниям, причем как синглетным, так и триплетным. При анализе влияния фторирования на свойства изучаемых со-олигомеров автором рассмотрены и сопоставлены характеристики систем, получаемых при различных вариантах введения атомов фтора, а именно при частичном или полном фторировании как отдельных, так и всех фенильных колец со-олигомера. В ряде случаев выявлены закономерности, сопровождающие постепенное увеличение числа атомов фтора. При этом рассмотрение отдельных молекул дополнено расчетами их кластеров. Наконец, при анализе потенциальных возможностей, предоставляемых аннелированием, рассмотрено несколько вариантов, вплоть до полностью аннелированных систем, и выявлены предпочтительные в плане перспектив использования в оптоэлектронных устройствах.

Детальное обсуждение строения и свойств всех рассмотренных соединений делает все формулируемые автором заключения понятными и проверяемыми, причем проверку дополнительно облегчает наличие обширного материала, вынесенного в таблицы

Приложения. Основной подход, использованный автором для получения теоретических оценок, а именно метод функционала плотности с поправкой Гримме для учета дисперсионных взаимодействий, с гибридными функционалами (B3LYP, M06-2X, ω -B97-X[D], PBE0, CAM-B3LYP и LC- ω PBE) и двух- или трехэкспонентными базисами атомных функций, дополненными диффузными и поляризационными функциями (6-31+G*, 6-311++G**, def2-TZVP и aug-cc-PVTZ), является широко применяемым в настоящее время, причем достаточная надежность получаемых величин подтверждена многочисленными публикациями в научных журналах. При этом автор на каждой стадии исследования проводит специальную серию тестов, сопоставляя различные варианты комбинации функционал/базис для выявления той, которая позволяет получить оценки, наиболее близкие к доступным результатам экспериментальных измерений.

Диссертация написана хорошим понятным языком и легко читается. Тем не менее, в тексте встречаются неудачные формулировки, например, «Критические точки с рангом < 3 являются математически нестабильными ..., и их появление характерно исключительно для нестационарных конформаций молекул» (стр. 33 – точки нестабильными быть не могут); «Электронная плотность устремляется к нулю экспоненциально» (стр. 38); «оба [угла] вращаются в положительном направлении», «один из углов вращается в положительном направлении, а другой – в отрицательном», «синхронное и асинхронное вращение ... двугранных углов» (стр. 68 – углы вращаться не могут, они лишь количественно характеризуют поворот). К числу неудачных решений можно отнести представление декартовых координат ядер молекул в таблицах П1, П7, П8, П16, П19, П22, П23 и П24 Приложения. Более удобными для восприятия и быстрого сопоставления (анализа) были бы внутримолекулярные параметры (внутренние, или естественные координаты). Еще один аспект – точность приводимых величин. Так, в таблицах П12 – П15 Приложения энергии возбуждения даны в эВ с точностью до четвертого знака после запятой. Точность расчетных оценок значительно ниже. Наконец, при обсуждении вероятности переходов при поглощении излучения на стр. 55 есть опечатки в формуле и неудачные расшифровки фигурирующих функций.

Наряду с такими стилистико-техническими моментами есть и ряд более существенных вопросов и замечаний.

- (1) Обсуждая вероятности перемещения зарядов, автор апеллирует к величине ΔG , называя ее термодинамической движущей силой реакции (стр. 49) и поясняя, что это «энергия Гиббса между полностью релаксированными (находящимися в глобальных минимумах на потенциальной поверхности энергии Гиббса) состояниями в начале и в конце акта прыжка». Не понятно, о чем идет речь, – о поверхности потенциальной энергии или поверхности энергии Гиббса. Судя по контексту, более вероятно первое. Но тогда возникает вопрос, учтены ли при оценке ΔG (помимо полных электронных энергий) энергии нулевых колебаний и тепловые вклады.
- (2) Аналогичный вопрос возникает в связи с оценками потенциалов ионизации и сродства к электрону, которые рассчитаны «как разницы между полными электронными энергиями оптимизированного иона (положительного или отрицательного) и основного состояния», под которым подразумевается

нейтральная система (стр. 59). Если энергии соответствуют оптимальным структурам, значит, речь идет об адиабатических потенциалах ионизации, которые должны включать энергии нулевых колебаний. Но об этом в тексте диссертации ничего не сказано.

- (3) Еще один вопрос, связанный с наличием колебаний, касается расчета вкладов в энергию реорганизации, отвечающих различным нормальным модам (формула (20)). Итоговая величина включает Δ_i , которые названы «безразмерными смещениями для i -го нормального колебания» ($\lambda_i = 1/2 v_i \Delta_i^2$) Как были определены соответствующие смещения?
- (4) Неясно, были ли при сопоставлении экспериментальных и теоретически рассчитанных энергий возбуждения со-олигомеров FP5 и BPTB учтены энергии нулевых колебаний в исходном состоянии.
- (5) В тексте неоднократно говорится о том, что торсионная жесткость оказывает влияние на деформационные колебания. И одновременно обсуждается вращательная степень свободы, связываемая автором с областью поверхности потенциальной энергии, которая отвечает энергии на кТ больше значения в точке минимума. Оба утверждения терминологически непонятны. По-видимому, во всех случаях речь должна идти о крутильном колебании (кольца относительно кольца) и его амплитуде.
- (6) Существенный вопрос касается того, насколько применимы оценки вращательных барьеров (и, как следствие, торсионной жесткости) к состоянию молекул в кристаллах или пленках, т.е. в том состоянии, в котором они будут использованы на практике. В диссертации приведены данные, что в кристалле тиофен-фениленовый со-олигомер BPTB характеризуется меньшим искажением (углы ϕ_1 и ϕ_2 составляют 5° и 6°) в сравнении с фуран-фениленовым FP5 (у которого углы равны 13° и 10°). Расчеты же в газовой фазе предсказывают плоское строение FP5 и неплоское строение BPTB (с углами 27° и 24°). При учете влияния окружения в варианте ONIOM оба со-олигомера оказываются неплоскими, но BPTB по-прежнему вдвое больше отклоняется от плоского строения. При этом на практике важны еще и конфигурации ионов, когда речь идет о транспорте зарядов и, соответственно, релаксации. Каковы ожидаемые отклонения в конфигурациях ионов в газовой фазе и в кристалле? И как это может сказаться на энергетических характеристиках и на свойствах конструируемых оптоэлектронных устройств?
- (7) Еще одно замечание касается возбужденных состояний (стр. 77-78). Разница в 0.2 эВ между состояниями S_1 и T_3 со-олигомера FP5 (при оптимальной конфигурации основного состояния) кажется вполне преодолимой при учете колебательного возбуждения, а потому должна играть не меньшую роль в плане интеркомбинационной конверсии в сравнении с наличием пересечения для со-олигомера BPTB (при заметно измененном значении угла ϕ_2). И близость потенциальных кривых при изменении угла ϕ_1 для обоих со-олигомеров (которая нуждается в отдельном обсуждении) тоже более чем существенна. В этих условиях ключевую роль должны играть спин-орбитальные взаимодействия, а не просто близость или совпадение энергий электронных состояний, полученных без их учета.

Эти замечания и вопросы отнюдь не умаляют ценность выполненной работы. В целом, диссертация написана на высоком научном уровне. Результаты проведенных исследований опубликованы в 3-х статьях в ведущих рецензируемых журналах, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science (Q1), и апробированы на 6 международных научных конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Коскина Игоря Павловича по тематике, методам и объектам исследования, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 в действующей редакции), а ее автор – Коскин И.П. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент
д.ф.-м.н., профессор кафедры физической
химии химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Новаковская Юлия Вадимовна
31 мая 2023 г.

Контактные данные:

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3. Тел.: +7 495 9394862

Адрес электронной почты: jvn@phys.chem.msu.ru

Наименование организации: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Химический факультет

