

СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета 24.1.192.02

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук (НПОХ СО РАН)

г. Новосибирск

5 апреля 2024 г.

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИИ

младшим научным сотрудником Лаборатории органической электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук Куимовым Анатолием Дмитриевичем на тему: «Молекулярное легирование как эффективный метод контроля оптоэлектронных свойств органических светоизлучающих полупроводников» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Научный руководитель: к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич

Официальные оппоненты:

Демаков Павел Андреевич, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Лукова Галина Викторовна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории органической и супрамолекулярной фотохимии Отдела нанофотоники Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, г. Черноголовка;

Ведущая организация: Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Международный томографический центр» МТЦ СО РАН

На заседании присутствовали 21 членов диссертационного совета из 26, в том числе:

1. Волчо Константин Петрович	д.х.н., проф. РАН, Председатель	1.4.16
2. Тихонов Алексей Яковлевич	д.х.н., доцент РАН, Зам. председателя	1.4.3
3. Лузина Ольга Анатольевна	д.х.н., Учёный секретарь	1.4.16
4. Артемьев Александр Викторович	д.х.н., Член совета	1.4.4
5. Багрянская Ирина Юрьевна	д.х.н., Член совета	1.4.4
6. Бардин Вадим Викторович	д.х.н., Член совета	1.4.3
7. Басова Тамара Валерьевна	д.х.н., Член совета	1.4.4
8. Бородкин Геннадий Иванович	д.х.н., Член совета	1.4.3
9. Гатилов Юрий Васильевич	д.х.н., Член совета	1.4.4
10. Зибарев Андрей Викторович	д.х.н., Член совета	1.4.3
11. Карпов Виктор Михайлович	д.х.н., Член совета	1.4.3
12. Макаров Александр Юрьевич	д.х.н., Член совета	1.4.3
13. Малыхин Евгений Васильевич	д.х.н., Член совета	1.4.3
14. Меженкова Татьяна Владимировна	д.х.н., Член совета	1.4.3
15. Платонов Вячеслав Евдокимович	д.х.н., Член совета	1.4.3
16. Салахутдинов Нариман Фаридович	д.х.н., проф. РАН, Член совета	1.4.16

17. Харитонов Юрий Викторович	д.х.н., Член совета	1.4.3
18. Шелковников Владимир Владимирович	д.х.н., Член совета	1.4.4
19. Шульц Эльвира Эдуардовна	д.х.н., Член совета	1.4.16.
20. Шундрин Леонид Анатольевич	д.х.н., Член совета	1.4.4.
21. Яровая Ольга Ивановна	д.х.н., Член совета	1.4.16

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Доброе утро коллеги, в зале присутствует 21 член диссертационного совета, из них шесть человек по специальности «физическая химия» и мы можем поступить к работе. Сегодня у нас первая защита в новом составе диссертационного совета с новым номером и в повестке дня у нас два вопроса: первое это защита кандидатской диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Куимовым Анатолием Дмитриевичем по специальности «физическая химия», и второй вопрос – это принятие к защите по двум другим специальностям «медицинская химия» и «органическая химия» Мункуевым Алдаром Аюровичем. Приступаем к первому вопросу и слово предоставляется Ольге Анатольевне.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна:

Доброе утро, уважаемые коллеги, ознакомлю вас со списком документов поступивших от соискателя: заявление в диссертационный совет подано 18 января 2024 года. В деле имеется копия диплома об окончании аспирантуры НИОХ СО РАН в 2023 году по специальности 04.06.01 химические науки, список научных трудов, отзыв научного руководителя, заключение организации в которой выполнялась диссертация, отзыв ведущей организации, два отзыва оппонентов и поступили 4 отзыва на автореферат. Также в деле имеется проект заключения диссертационного совета. Все необходимые для защиты документы имеются, поэтому, можно приступать к защите. Анатолий Дмитриевич, Вам слово.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Доброе утро, уважаемые коллеги! Меня зовут Куимов Анатолий, сейчас я бы хотел вам представить свою работу – это «Молекулярное легирование как эффективный метод контроля оптоэлектронных свойств органических светоизлучающих полупроводников».

Органическая электроника является достаточно молодой областью исследований. К примеру, органические светодиоды уже сейчас можно встретить на рынке, в то время как другие устройства, например, органические полевые транзисторы, даже органические светоизлучающие транзисторы, все еще находятся в стадии разработки. И для создания таких устройств необходимы материалы, которые будут сочетать себе как полупроводниковые, так и люминесцентные свойства.

Одним из интересных материалов, используемых в органической электронике, который обладает подобными свойствами, является фуран-фениленовый соолигомер 1,4-бис-5-фенилфуран-2-ил-бензол, или FP5. Он обладает рядом весомых преимуществ по сравнению с его ближайшим аналогом – тιοфен-фениленовым соолигомером, в частности он имеет большую растворимость, увеличенную торсионную жёсткость молекулы, также улучшенные люминесцентные свойства и сопоставимую подвижность зарядов.

При исследовании данного соединения мы заметили достаточно интересную особенность, что в ходе роста кристаллов различными методами квантовый выход фотолюминесценции у полученных кристаллов разный. В частности, при использовании заведомо более чистого и дорогого метода, метода роста из пара, квантовый выход фотолюминесценции составляет 45%, в то время как, если мы используем метод роста из раствора, то квантовый выход выше и составляет 60%. И мы задались вопросом: а с чем же может быть связано такое различие? Было предположено, что в ходе синтеза данного соединения может образовываться небольшое количество соединения с более длинной цепью сопряжения, которое как бы загрязняет, встраивается, в наш исходный материал, тем самым влияя на его оптические свойства.

Целью моей работы было развитие подходов и исследование допирования кристаллов органических сопряженных малых молекул для оптоэлектроники. И перед мной стояли следующие задачи:

- 1) Обнаружить эффект молекулярного допирования в кристаллах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола. Установить наличие, структуру и концентрацию допанта.
- 2) Выявить влияние допирования на оптоэлектронные свойства 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола. Установить оптимальную концентрацию допанта для достижения максимальной эффективности фотолюминесценции и подвижности зарядов.
- 3) Предложить подходы к дизайну и синтезу самодопированных органических светоизлучающих материалов. Изучить влияние самодопирования на свойства полученных материалов.
- 4) Выявить параметры структурной совместимости различных симметричных сопряженных малых молекул для внешнего допирования кристаллов, используемых в органической оптоэлектронике.

Для начала разберем терминологию. В органической электронике в принципе существует два подхода к допированию. Это внешнее допирование, когда для реализации допирования необходим синтез как исходного соединения, так и соединения допанта. В частности, применительно к исходным соединениям я буду оперировать такими терминами как «хозяин», то есть содержание этого соединения будет гораздо больше по сравнению с соединением допанта. А соединение «гостя», это и есть то самое соединение допанта, то есть его содержание в исследуемых материалах будет гораздо меньше, менее одного процента. Касательно самодопирования здесь параллельный синтез соединения «гостя» не требуется, поскольку он уже может образовываться в небольших количествах на стадии синтеза.

Сейчас я хочу перейти к первому этапу моей работы, это исследование эффекта самодопирования фуран-фениленового соолигомера FP5.

Как я уже сказал ранее, кристаллы, полученные различными методами, обладают разным квантовым выходом фотолюминесценции. И мы начали исследовать данное соединение. Для начала мы приготовили растворы из нашего соединения и начали их возбуждать на разных длинах волн. И заметили, что при возбуждении на 456 нанометров спектр люминесценции меняет вид, то есть он соответствует другому люминофору. Более того, путем последовательных циклов роста методом физического парового транспорта нам удалось очистить это соединение от этого люминофора. То есть мы практически полностью избавились от пика, соответствующего другому соединению. Однако у нас все еще не было никакой информации о структуре данного допанта.

И для того, чтобы ее установить, мы проанализировали схему синтеза нашего целевого продукта фуран-фениленового соолигомера FP5. Где на одной стадии реакции кроссочетания Сузуки, где происходит обмен лигандами, может образовываться соединение с более длинной цепью сопряжения. Оно было синтезировано в нашей лаборатории в ходе параллельного синтеза. Оптическими методами, а также другими физико-химическими методами, мы подтвердили, что именно это соединение и является тем самым продуктом — допантом, которое встраивается в наше исходное соединение.

Затем мы задались вопросом: а существует ли какая-нибудь оптимальная концентрация, которая позволит достичь наилучшего сочетания оптических и полупроводниковых характеристик. Для этого мы приготовили растворы с различным

содержанием допанта относительно исходного вещества. Концентрации в маточном растворе вы можете видеть здесь на слайде. Как видно, с увеличением концентрации происходит плавное смещение максимумов спектров люминесценции в красную область, а также наблюдается рост квантового выхода люминесценции. Однако уже при достижении 0.025% примеси квантовый выход люминесценции максимален и равен 75%. Также здесь хочется отметить, что мы проверяли содержание примеси, в кристалле. Для этого мы взяли наши полученные кристаллы, вновь их растворили, зная коэффициент экстинкции нашего допанта и исходного соединения, мы смогли установить, что действительно содержание допанта в маточном растворе соответствует таковому в полученных кристаллах.

Затем мы исследовали влияние на полупроводниковые характеристики. При увеличении концентрации допанта влияние на полупроводниковые характеристики можно считать негативным, поскольку он служит ловушкой заряда. Однако, как уже было сказано ранее, концентрации 0.025% достаточно, чтобы достигнуть максимального квантового выхода люминесценции. Следовательно, в данном случае влияние на подвижность заряда при таких концентрациях примеси можно считать несущественным.

Сейчас я перехожу ко второму этапу моей работы – это синтетический подход к использованию эффекта самодопирования на примере другого соединения. Как уже было упомянуто ранее, концепция самодопирования не требует параллельного синтеза соединения допанта, то есть небольшое количество соединения может образовываться в ходе синтеза. И мы можем настраивать его концентрацию путем последовательных циклов роста, различными методами очистки, сублимацией и так далее. Однако, для некоторых органических соединений данные подходы могут быть неприменимыми, поскольку соединение, может быть, просто нестабильно в таких условиях. Например, в условиях сублимации высоких температур или вакуума оно может деградировать. Мы предложили синтетический подход к использованию данного эффекта. Для его реализации в нашей лаборатории было синтезировано соединение C8-BPTE двумя различными подходами. Первый подход – это с использованием реакции МакМерри, которая позволяет получать соединение незагрязненное материалом с более длинной цепью сопряжения. И уже упомянутая ранее реакция кроссочетания Сузуки, которая, напротив, подразумевает, что небольшое количество соединения с более длинной цепью сопряжения образуется в реакционной смеси. Данное соединение, как я уже

сказал, было синтезировано в нашей лаборатории двумя различными подходами, и мы исследовали их свойства.

Касательно оптических свойств спектров поглощения и спектров люминесценции они практически одинаковы для обоих образцов, за исключением небольшого отличия области 475 нм. Однако при возбуждении растворов на разных длинах волн для второго образца, который был получен с использованием реакции кроссочетания Сузуки, мы наблюдаем пик, который соответствует другому люминофору. Но наиболее интересные данные были получены, когда мы изготовили кристаллы из данного материала. В частности, при использовании материала, который был синтезирован с использованием реакции МакМерри, спектр люминесценции и его максимумы находятся в синей области. В то время как другое соединение, синтезированное с использованием реакции кроссочетания Сузуки, имеет спектр люминесценции в красной области и более высокий квантовый выход люминесценции.

Так как же можно настраивать концентрацию примеси, то есть варьировать наши оптические свойства синтетическим подходом? Мы можем брать один и тот же материал, который был синтезирован двумя подходами. Один у нас содержит примесь, другой практически ее не содержит, и мы можем смешивать наш материал в определенных концентрациях. Тем самым, варьируя концентрацию второго образца, то есть материала, который был синтезирован с использованием реакции кроссочетания Сузуки, мы можем плавно настраивать спектр люминесценции, а также увеличивать квантовый выход.

Теперь я перехожу к последней части своей работы, это исследование внешнего допирования органических сопряженных малых молекул руководства для дизайна допированных систем. В предыдущих частях работы я больше говорил об эффекте самодопирования. Сейчас я хочу поговорить об эффекте внешнего допирования. Как я уже сказал ранее про терминологию, в этой части работы я буду больше оперировать терминами «гость» и «хозяин».

В частности, для начала мы определили необходимые критерии, которые необходимо соблюсти для того, чтобы сокристаллизация осуществлялась, другими словами, осуществлялось допирование. Это перекрывание спектров поглощения допанта и фотолюминесценции хозяина для того, чтобы реализовывался перенос энергии. Второе – предпочтительно высокая эффективность фотолюминесценции допанта. Это необходимо в том случае, если мы хотим увеличить квантовый выход фотолюминесценции нашего конечного допированного материала. И наконец, у

допанта и у исходного соединения, «хозяина», должна быть схожая структура для эффективной сокристаллизации. И именно в этом параметре кроется ряд основных вопросов, поскольку термин «схожий» недостаточно очевиден.

Для того, чтобы определить те параметры, по которым мы будем сравнивать материалы, были проанализированы литературные данные, в которых уже обсуждались успешные примеры допирования. Также мы расширили литературную библиотеку нашими соединениями и определили для себя следующие параметры: 1) Влияние конформации на возможности сокристаллизации. 2) Влияние геометрии, то есть это варьирование протяженности длинной короткой осей молекулы. 3) Состав, тип, наличие гетероцикла. 4) Влияние необъемных терминальных заместителей.

Также хочется отметить, что в данной работе был использован один класс веществ – это серия сопряженных симметричных молекул, используемых и известных в органической электронике.

На данном слайде представлены те материалы, которыми мы расширяли исследуемую библиотеку соединений. Некоторые из них были коммерчески доступны, некоторые были синтезированы специально для этой работы. В частности, синим цветом представлены материалы, которые были использованы только в качестве исходного соединения. Черным цветом представлены материалы, которые были использованы как в качестве исходного соединения, так и в качестве соединения «гостя», а красным цветом выделены материалы, используемые только как соединение «гостя».

Для начала мы исследовали влияние планарности. Для этого были рассмотрены материалы, которые обладают различной планарностью, в частности антрацен и дифенилантрацен. Как видно при использовании соединений с различной планарностью влияние на спектры люминесценции, а также на квантовый выход люминесценции отсутствует за исключением небольших отличий формы пиков, которые можно связать с эффектами реабсорбции. Однако при использовании материалов с одинаковой планарностью, например дифенилантрацен и рубрен, мы видим, как у нас происходит перенос энергии с молекул «хозяина» на молекулы «гостя». Следовательно, мы можем заключить, что допирование осуществляется, то есть у нас происходит сокристаллизация.

Затем мы исследовали влияние изменения протяженности длинных осей и коротких осей молекул. Варьирование длинной оси уже было частично исследовано в ходе первой части работы, а также существует достаточно много примеров в

литературных данных. Как мы видим, при увеличении протяженности длинной оси молекулы наблюдается рост квантового выхода фотолюминесценции и смещение спектров люминесценции в красную область.

Однако если мы берем обширные поликонденсированные системы, такие как, например, перилен или пирен с различной протяженностью короткой оси, то влияние на спектры люминесценции у нас практически отсутствует, также отсутствует влияние на квантовый выход, что позволяет нам заключить то, что для данных систем (с различной протяженностью короткой оси молекулы) сокристаллизация не происходит.

В следующей части работы мы исследовали влияние типа, наличия гетероциклических фрагментов. Здесь показаны различные молекулы, которые содержат, например, фурановые фрагменты, так и без каких-либо гетероциклических фрагментов, и как видно из представленных спектров, тип, наличие гетероциклических фрагментов никак не препятствует сокристаллизации.

Затем мы исследовали влияние не объемных терминальных заместителей в параположениях концевых фенилов, например, CF₃ группа и метильная группа. Подобные не объемные группы также не препятствуют кристаллизации, что видно из представленных спектров.

В последней части работы мы исследовали возможность сокристаллизации при использовании фторзамещённых молекул в качестве исходного соединения или в качестве соединения «гостя». Однако на представленных спектрах видно, что сокристаллизация не происходит, и однозначная причина, по которой она не осуществляется, не может быть установлена, поскольку библиотека соединений в рамках данного примера еще недостаточно обширная. Конкретно для подобного рода систем могут иметь место множество эффектов, например, различные диполь-дипольные взаимодействия или влияние упаковки. Поэтому для данных систем может быть сделан только рекомендательный вывод о том, что использование фторзамещённых и не содержащих атомов фтора соединений, не рекомендуется для получения допированных систем.

Для материалов в которых сокристаллизации не происходит, то есть не происходит допирование, были записаны порошкограммы. Для этого были приготовлены смеси кристаллов с увеличенной концентрацией примеси, в частности, до 5%. И на полученных порошкограммах видны пики, соответствующие двум разным фазам, то есть материалы кристаллизуются отдельно друг от друга.

По результатам проделанной работы были опубликованы три статьи в журналах, которые вы можете видеть на слайде.

В результате из работы можно сделать следующие выводы:

1) Систематически изучены эффекты допирования в кристаллах линейных сопряженных малых молекул: показана эффективность как внешнего допирования, так и самодопирования для настройки длины волны и квантового выхода фотолюминесценции. Для самодопированных материалов установлены наличие и структура допантов.

2) Установлено, что содержание 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифурана в полученных допированных кристаллах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола соответствует его содержанию в маточном растворе. Допирование не приводит к искажению кристаллической структуры 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола.

3) Показано, что при допировании кристаллов 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифураном с содержанием 0.025 моль. % достигается максимальный квантовый выход фотолюминесценции 75%, при этом влияние на дырочную подвижность и пороговое напряжение транзисторов незначительное.

4) Показано, что разработанный синтетический подход к получению 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена, заключающийся в использовании комбинаций реакций кросс-сочетания и МакМерри, позволяет получать как чистые, так и самодопированные материалы и осуществлять варьирование их фотолюминесцентных свойств, не прибегая к трудоемким и разрушающим соединению методам очистки.

5) Выявлены параметры структурной совместимости соединений для реализации внешнего допирования органических светоизлучающих полупроводниковых кристаллов симметричных линейных сопряженных малых молекул. Показано, что молекулярная планарность, соответствие коротких молекулярных осей и наличие фторфенильных фрагментов являются критичными факторами для реализации внешнего допирования. Тип ароматических (или гетероциклических) фрагментов, их последовательность, длина цепи сопряжения, а также наличие терминальных заместителей не препятствуют получению светоизлучающих допированных кристаллов.

На этом у меня все. Спасибо большое за внимание.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Спасибо. Вопросы пожалуйста!

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

У меня первый вопрос связан со сравнением квантовых выходов фотолюминесценции двух, казалось бы, довольно близких по структурам соединений. Первое соединение – это тиофеновый аналог вашего соединения FP5, если я не ошибся. Там у вас квантовый выход фотолюминесценции этого тиофенового соединения составляет 83%. Тогда как другое соединение, содержащее тоже два тиофеновых кольца, (вы показывали синтез по реакции Сузуки, особенно на последней стадии), содержит присоединенные к тиофеновым кольцам два бензольных кольца и в пара-положениях находятся нормальные октильные группы. А два тиофеновых кольца соединены между собой этиленовой группировкой, и тиофены присоединяются в положениях 1–2 к этилену. Так вот, квантовый выход фотолюминесценции в этом случае, составляет 15%. Почему это так? Казалось бы, довольно близкие соединения. Может это я наивно говорю, как химик. Понимаете, в то же время такая разница большая квантовых выходов и в этой связи, поскольку Вы проводили реакции Сузуки, я хотел бы еще спросить. Не может ли палладиевый катализатор, содержащий трифенилфосфиновую группировку, сам являться допантом? Причем не только он, но еще и палладий как металл. Что Вы можете по этому поводу сказать?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Я могу прокомментировать это следующим образом. Все полученные соединения были, многократно сублимированы в ходе синтеза. Тем самым мы практически можем исключить влияние палладия на свойства исследуемых материалов, он тяжелее, и не сублимируется. Потом в ходе кристаллизации мы, вероятно, можем дополнительно очистить наши соединения от частиц палладия. Тем самым мы предполагаем, что наши соединения им не загрязнены.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

А если к конечному соединению добавить трифенилфосфинпалладий и посмотреть будет ли он влиять как допант на спектр фотолюминесценции?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

В ходе своего доклада я сказал, какие условия необходимо соблюсти для того, чтобы соединение, в принципе, являлось допантом и если ширина запрещенной зоны у трифенилфосфинпалладия будет более узкой, то есть, если на него теоретически

возможен перенос энергии, то это соединение может являться допантом. Но я этого не проверял и, к сожалению, данных по энергетическим уровням трифенилфосфинпалладия у меня нет.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Спасибо. Ещё один вопрос. Он касается антрацена с примесью полифторированного соединения, содержащего атомы фтора в ароматических кольцах. Там оказалось, что вот это фторированное соединение не влияет на спектр фотолюминесценции антрацена. Мне это кажется странным. Вот смотрите, антрацен – это хороший донор электронов. Известно, что его электрофильные реакции легко проходят по мезо-положениям антрацена, то есть по положениям 9-10. А фторированное соединение может выступать в роли акцептора. Не может ли в таком случае смесь этих двух соединений давать дырочную подвижность (дырочный эффект) на антраcene? То есть фторированное соединение отрывает электрон от антрацена, образуется дырка и антрацен начинает проявлять свойства дырочного полупроводника. Как Вы думаете?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Касательно поставленного вопроса. Возможно, при увеличении концентрации, если мы возьмем сокристаллы, с концентрацией антрацена и концентрацией фторзамещённого соединения 1:1, у нас смогут образовываться сокристаллы, и действительно может наблюдаться перенос заряда, и так далее. Однако при концентрациях, которые рассматривались в этой работе, в частности 1%, мы просто не видели никакого переноса. У нас эти соединения кристаллизуются отдельно друг от друга. Причина, по которой данная сокристаллизация не происходит не совсем очевидна. В нашей работе мы старались исключить влияние сразу нескольких факторов, на сокристаллизацию. В данном случае как раз имеет место влияние комбинации факторов. Касательно полупроводниковых свойств, отдельно данное соединение (фторзамещённый соолигомер) было исследовано, однако свойства допированных систем мы исследовали только в первой части работы.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Хорошо, Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

А можно обратно слайд 13. В продолжение вопроса Вячеслава Евдокимовича. А если допантом является не сам трифенилфосфин, а, допустим, его комплекс палладия с тиюфеном? Часто бывает, что подобные комплексы могут сублимироваться.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Для этого соединения мы смогли установить структуру допанта, так же, как и в первой части работы. Поэтому мы можем, для данного конкретного материала утверждать, что допантом является именно соединение с более длинной цепью сопряжения. И влияние палладиевых комплексов отсутствует. Если оно и есть, то значит, что у него ширина запрещенной зоны шире и все равно трансфер энергии будет происходить на наш конечный допант (на соединение с более длинной цепью сопряжения). То есть, если и есть какое-то влияние, то мы его просто не видим.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Возможно, чтобы дать ответ на этот вопрос, можно посмотреть содержание палладия, например использование атомно-эмиссионной спектроскопии, ее чувствительности достаточно, и у Вас будет достоверная информация.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Прокомментирую?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Да, конечно!

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Мы проводили все стандартные физико-химические исследования, такие как масс-спектрометрия, ЯМР, они ничего не показали.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Нет, нет, это не поможет. Это не те методы, которые могут засечь такие концентрации. А какое вообще было содержание более длинного соединения, полученного по реакции Сузуки.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Установление конкретного значения не являлось целью данной работы мы только оценивали его содержание.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Ну Вы же смешивали? Значит должны знать содержание.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Да, мы смешивали два наших образца. один, который был загрязненным, мы считали, что там максимальное содержание примеси.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

А максимальное это сколько?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Порядка 0.2%.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

То есть концентрация этой примеси небольшая?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Да небольшая, так же, как и в первой главе. Она, по большому счету, зависит от растворимости данного соединения с более длинной цепью сопряжения, поскольку все эксперименты проводятся растворными методами. А соединения с протяженной цепью сопряжения имеют низкую растворимость. И предел насыщения составляет порядка 0.2%

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Это касается предела насыщения в Вашем соединении, а с точки зрения синтетической процедуры уже после синтеза содержание было 0.2%?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Все понял, спасибо! Еще вопросы?

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Анатолий Дмитриевич, у меня вопрос такой. Работа Ваша посвящена синтезу новых материалов. Она конкретно ориентирована на органическую электронику. Скажите, пожалуйста, Ваши материалы как-то использовались хотя бы в тестовых режимах для создания приборов? И если использовались, то какой результат, или это только синтез, и пока неизвестно сработают ли они.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Конкретно моя работа состояла не в синтезе, а в исследовании синтезированных материалов. Некоторые из этих материалов были использованы для прототипов органических полевых транзисторов. Собственно, тем самым мы измеряли их полупроводниковые свойства. Один из материалов был использован для создания прототипа органического светоизлучающего транзистора.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Это понятно, что прототипы, Вы просто в рамках доклада ничего не упомянули об этом. Ясно, спасибо!

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Спасибо за интересный доклад. У меня вопрос такой: Вы исследуете эффект допирования на фотолюминесценцию в данной работе. Понятно, что при небольшом количестве допанта, растет квантовый выход фотолюминесценции с одной стороны, с другой стороны, он у Вас загрязняет спектр фотолюминесценции. А как это в целом влияет на спектр электролюминесценции? Понятно, что высокий квантовый выход фотолюминесценции должен коррелировать с электролюминесценцией и должен придать ей высокую эффективность. Какой будет результирующий спектр электролюминесценции, это будет один большой спектр электролюминесценции от двух компонентов или два разных спектра.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Спасибо за вопрос. Мы возбуждаем наше соединение, только вместо фотовозбуждения, мы генерируем электровозбуждение. Исходя из ширины запрещенной зоны исходного соединения и допанта, у нас также будет вся энергия переносится на допант. То есть я думаю, что спектр электролюминесценции будет, если не таким же, то очень похожим на спектр фотолюминесценции.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Понятно, еще могу задать вопрос? Данные самодопированные образцы они как-то исследовались также другими комплементарными методами, не только фотофизическими, а, например, масс-спектрометрия высоко разрешения, показала ли она только два компонента или присутствие еще допантов.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Да, данные вещества анализировались практически всеми доступными физико-химическими методами. В частности анализ масс-спектрометрии МАЛДИ (Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация), для материала из первой главы FP5 и FP8. Анализ показал небольшой пик с массой допанта. Наши соединения были

очищены сублимацией, но, действительно, также могут образовываться какие-то дополнительные примеси, однако их цепь сопряжения будет короче и перенос энергии будет осуществляться на продукт с самой длинной цепью сопряжения.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Ну и финальный, маленький вопрос. А если у вас «гость» и «хозяин» поменяются местами, скажем, содержание «гостя» будет 99%, а содержания «хозяина» 1%, что будет?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Как я уже раньше прокомментировал, необходимо чтобы соблюдались определенные условия для переноса энергии. В частности, у «гостя» более узкая ширина запрещенной зоны, у «хозяина» более широкая и подобный обратный трансфер энергии невозможен. Единственный, возможный вариант — это увеличение концентрации «гостя» относительно «хозяина», например, использование равных концентраций, тогда есть вероятность образования сокристалла под влиянием других эффектов.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Понятно, спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Еще вопросы?

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Сначала задам уточняющий вопрос, может быть, ошибаюсь. По-моему, когда Вы делали с фураном олигомеры, у Вас квантовый выход возрастал там, где был «хозяин», а когда с тиюфеном - там был «гость». Вот Вы заметили, что у Вас квантовый выход кристаллов, полученных из раствора, возрастает в области люминесценции «хозяина». Верно? Или нет?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

При получении материала из раствора у нас возрастает квантовый выход. Квантовый выход возрастает за счет того, что наше соединение допанта немного растворимо и оно встраивается в кристалл, что влияет на квантовый выход допированного материала.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Ну вот Вы показываете спектр, это спектр люминесценции хозяина. У него квантовый выход вырос до 60%, правильно или нет?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Это квантовый выход допированного материала. То есть это люминесценция «хозяина», в котором есть «гость», потому что это соединение получено растворными методами.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

У хозяина другая люминесценция?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Красным цветом показана люминесценция хозяина.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Но они практически совпадают. В отличие от тиюфенового соолигомера, у Вас нет отдельного пика, верно?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Верно, они практически совпадают, потому что концентрация примесей здесь очень маленькая.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Вот теперь, если я уточнил это, понятно, что это спектр «хозяина», вот в этом случае у Вас возрастает квантовый выход у «хозяина». Концентрация 0.025%, почему она не растет дальше? То есть у допанта еще много возможностей войти в структуру хозяина.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Здесь, как я сказал, представлен спектр чистого образца, который был почищен и спектр допированного образца, в котором есть небольшое содержание примесей, и в данном случае содержание примесей не 0.025%, а, скорее всего, порядка нескольких частей на миллион. Касательного максимального квантового выхода люминесценции, который мы исследовали. Допант служит ловушкой энергии, он практически всю энергию на себя переизлучает и дальнейшего роста квантового выхода просто не наблюдается, поскольку ему некуда больше расти. Квантовый выход в кристалле у него составляет порядка 70%.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Вопрос: почему он останавливается? У Вас очень маленькая концентрация допанта, вы его добавляете, ничего не изменяете практически, а у Вас уже останавливается рост квантового выхода.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Ввиду эффективного транспорта энергии она вся переизлучается уже таким количеством допанта.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

У Вас много «хозяина», который может передать энергию, содержание его гораздо больше, не один к одному не один к десяти, даже не один к тысяче. У Вас много еще пустых мест, куда можно передать энергию, и вот это мне не понятно, физический механизм. И относительно то же самое, связанное с тиофенами, где у вас точно показано возрастание люминесценции гостя, вопрос тот же самый: почему останавливается рост квантового выхода люминесценции?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Я уже прокомментировал ответ на данный вопрос: это связано с эффективным транспортом энергии.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

То есть Вы хотите сказать, что у Вас идет перенос энергии не от одной, двух или даже трех молекул к другой, а от нескольких тысяч молекул на одну.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Да.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Спасибо, я понял, ответ, да. И второй вопрос касается фторзамещенной молекулы, где Вы смотрели люминесценцию и сокристаллизацию. Я правильно понимаю, что Вы для всех материалов проверяли сокристаллизацию люминесценцией и рентгеном, или рентген проводился только для выбранных материалов?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

На рентгене мы проверяли для тех материалов, для которых сокристаллизация не происходит.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

И вот к этому вопросы. Вы мерили рентген, разве он чувствует разницу по концентрации 0.025%. Или там были другие концентрации?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Нет, чувствительность рентгена недостаточна для того, чтобы посмотреть есть ли влияние примеси, мы увеличивали ее концентрацию до 5%.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

То есть условия для рентгена и люминесценции разные на самом деле?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Да.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

У меня тут вопрос учебный для меня. Вот, если на одну молекулу переходит энергия с тысячи, получается она сначала перескакивает с одной на другую и переизлучает, а потом с другой перескакивает и излучает?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Нет, у нас просто идет движение экситона по молекуле до тех пор, пока он не наткнется на нашу ловушку, то есть на допант, после чего он им переизлучается.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Получается у Вас достаточно быстрое ограничение по энергии, которую может получить система? Вот у Вас тысяча молекул, Вы посветили, и каждая из этих тысяч молекул перешла в возбужденное состояние, и как она передает энергию на допант?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Ввиду эффективного транспорта энергии.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Я все еще физически пока не совсем это понимаю.

Член диссертационного совета – д.х.н., Малыхин Евгений Васильевич:

У меня примерно тот же самый вопрос о физической модели. Поскольку мы собрались в этом составе в первый раз, придется нам искать общую терминологию. Вот у меня почему-то слово допант ассоциируется со словом медиатор. Я прав или не прав? А если не прав, то, в чем разница? Я уточню. Медиаторами называются соединения, которые в том числе помогают переносу заряда.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Допант не помогает переносу заряда. Данное соединение, забирает на себя всю энергию и переизлучает ее. Я только так могу прокомментировать этот вопрос. То есть механизм другой. Поэтому мы и используем данный термин. Более того термин введен в литературу и используется в этой области.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Еще вопросы?

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Я еще хотел Вас спросить. При фотолюминесценции у вас электроны комбинируют в возбужденное синглетное состояние или в нечто другое?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Да, у нас электроны переходят в возбужденное синглетное состояние.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

А фосфоресценции у Вас не возникает, то есть триплетного состояния?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Для данного соединения нет. Чтобы это показать были проведены время разрешенные эксперименты, которые также показали наличие только флюоресценции.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

То есть в основном у Вас синглетное состояние, да?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Да.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Ну а Вы это как-то это измеряли?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Да. У нас есть времяразрешённые данные, которые опубликованы и показали наличие только флюоресценции.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Понятно, спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Коллеги, еще вопросы есть? Наверное, достаточно, спасибо. Идем дальше и следующим у нас выступает научный руководитель пока еще кандидат химических наук Казанцев Максим Сергеевич

к.х.н., Казанцев Максим Сергеевич:

Добрый день, уважаемые коллеги. В первую очередь я хотел бы поблагодарить совет за возможность представлять здесь работы по физической химии. Что касается работы Анатолия. Он пришел к нам достаточно давно в 2016 году. И, собственно, сразу перед ним были поставлены задачи по росту кристаллов, по исследованию люминесценции, как в растворе, так и в твердом теле. Это достаточно нетривиальные методы, коллеги фотофизики подтвердят, и требуют большой аккуратности при

работе. Анатолий проявил трудолюбие, заинтересованность в работе. Он очень аккуратно работает. Как мы увидели, все поставленные задачи ему сделать удалось. Надо понимать, что все эти кристаллы очень хрупкие, очень мелкие и работа с ними достаточно непростая задача. Я бы хотел отметить еще, что это не вся работа, которую он сделал за это время. Пока он работал у него вышло, если я не ошибаюсь, 8 статей по разным темам. Большинство в первом квартале. Что, в общем-то, тоже подтверждает его квалификацию. Он активно участвовал в жизни лаборатории, в конференциях, в грантах РНФ, и у него даже был собственный проект Умник, который он успешно завершил в прошлом году. Я считаю, что он, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук. Он имеет соответствующую квалификацию. Может самостоятельно ставить задачи, их решать и, собственно, он уже сложившийся ученый. Поэтому, собственно, я призываю поддержать его работу.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо, Максим Сергеевич. Теперь слово предоставляется ученому секретарю для оглашения документов поступивших в адрес совета.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна:

Я ознакомлю вас с заключением организации, в которой выполнялась диссертация, Новосибирский институт органической химии имени Ворожцова. В заключении указывается, что диссертация выполнена в лаборатории органической электроники Новосибирского института органической химии. Во время подготовки диссертации соискатель работал в должности младшего научного сотрудника.

В 2017 году соискатель окончил бакалавриат факультета естественных наук Новосибирского государственного университета по специальности «химия» и получил квалификацию бакалавра.

В 2019 году соискатель окончил магистратуру Факультета естественных наук Новосибирского государственного университета по специальности «химия» и получил квалификацию магистра.

С 2019 года по настоящее время (на момент выдачи этого заключения) обучался в очной аспирантуре НИОХ СО РАН.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2023 году.

Тема диссертации утверждена на заседании ученого совета НИОХ СО РАН 17 сентября 2019 года.

Научным руководителем является кандидат химических наук Казанцев Максим Сергеевич, занимающий должность заведующего лаборатории органической электроники.

Диссертационная работа рассмотрена на заседание объединённого научного семинара НИОХ СО РАН 27 февраля 2023 года.

Отзыв рецензента на эту работу кандидата химических наук, заведующего лабораторией фоторезистивных материалов Васильева Евгения Владимировича положительный.

В заключении по итоговому обсуждению принято следующее заключение:

Диссертация Анатолия Дмитриевича обладает актуальностью, поскольку тема исследования связана с разработкой новых материалов, быстрым развитием и внедрением новейших оптоэлектронных устройств, в основе которых лежат органические и сопряженные молекулы, что отвечает актуальности диссертации.

Также диссертация обладает научной новизной. В ней был впервые показан и изучен эффект молекулярного самодопирования в концентрации до 0.2% в кристаллах фуранфениленового соолигомера. Был разработан синтетический подход контролирования самодопирования и оптоэлектронных свойств ариленвиниленовых соолигомеров.

Впервые установлены параметры структурной совместимости соединений для реализации внешнего допирования органических светоизлучающих кристаллов.

Практическая значимость работы связана с тем, что установлены зависимости между структурой и свойствами исследованных сопряженных материалов, что может быть в дальнейшем использовано для целенаправленного дизайна светоизлучающих или полупроводниковых органических материалов для органической оптоэлектроники.

В заключении также указано, что достоверность результатов исследования, представленных в работе обусловлена тщательным подходом к исследованиям с использованием современного оборудования и согласованностью с литературными данными.

Новизна, значимость и признание научным сообществом результатов, подтверждается наличием стендовых и устных докладов на международных и всероссийских конференциях и наличием публикаций в высокорейтинговых рецензируемых журналах первого квартиля, индексированных Scopus.

По теме диссертации опубликованы три статьи в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в базу научного цитирования в Web of Science и Scopus.

Результаты работы широко представлены на международных и отечественных конференциях.

Автор диссертации принимал активное участие в постановке целей и задач научной работы, в подборе экспериментальных методов исследования и их разработки, в обсуждении результатов и в подготовке научных публикации по теме работы.

Далее в заключении подробно описывается вклад автора и какую часть работы выполнял не сам автор, в частности про синтез соединений, про изучение их полупроводниковых свойств, о том, кто делал рентгеноструктурный анализ, то есть достаточно подробно все это описано и указано, что все представленные данные оптической спектроскопии были получены и проанализированы лично автором диссертационной работы.

Диссертация соответствует формуле специальности 1.4.4 «физическая химия», пункту 12 «физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов». Диссертация рекомендуется к защите на соискании ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 «физическая химия».

Заключение принято на заседании объединённого научного семинара Новосибирского института органической химии 27 февраля 2023 года. Присутствовало на заседании 28 человек, «за» проголосовало 28 человек, «против» проголосовало 0 человек.

Подписано председателем объединенного научного семинара кандидатом химических наук Суловым Евгением Владимировичем и ученым секретарем. Утверждено директором института Еленой Григорьевной Багрянской.

Следующий документ, с которым я вас ознакомлю, это - отзыв ведущей организации.

Ведущая организация – Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук.

В отзыве ведущей организации указано, что диссертация обладает актуальностью, поскольку органические светоизлучающие полупроводники в последние годы заняли значительное место в разработке наук и материалов для оптоэлектроники. Разработка и применение органических светоизлучающих полупроводников сталкивается рядом сложностей, связанных с отсутствием методологии дизайна таких систем и с необходимостью контроля их оптоэлектронных свойств. Молекулярное легирование представляет собой эффективный метод контроля

оптоэлектронных свойств органических люминесцентных полупроводников, что обуславливает высокую практическую значимость в представленной диссертации.

Данная работа акцентирует внимание на важности тонкого управления свойствами материалов через молекулярное легирование. Высокая актуальность исследования обусловлена не только потребностью индустрии в эффективных светоизлучающих диодах, полевых транзисторов и других устройствах, но и стремлением к пониманию фундаментальной связи между молекулярной структурой и оптическими, а также электрическими свойствами материалов, что открывает двери к разработке нового поколения органических электронных устройств.

Далее в отзыве ведущей организации подробно описана структура диссертации, указано, в чем содержание каждой из пяти глав диссертации. Далее указано, что текст диссертационной работы завершается основными результатами и выводами, достоверность которых сомнений не вызывает.

Материалы работы представлены достаточно подробно и наглядно. Приведение данных в виде разнообразных таблиц и рисунков способствует хорошему восприятию полученных результатов. Выводы, представленные в конце каждой главы, а также в конце диссертации обоснованы и логичны. Материал диссертации изложен хорошим и понятным языком. Личный вклад автора не вызывает сомнений, автореферат в достаточной степени передает содержание диссертационной работы.

При прочтении текста диссертационной работы возникли следующие вопросы из замечания.

1. В третьей главе диссертационной работы для большинства измерений квантового выхода фотолюминесценции в растворах использовался тетрагидрофуран, который, в свою очередь, может содержать пероксидные соединения. Эти соединения могут оказывать влияние на тушение люминесценции. Оценивалось ли как-то влияние на фотофизические свойства?

2. Представленные результаты в последней главе диссертационной работы могут вызвать вопросы относительно воспроизводимости. Был ли спектр фотолюминесценции и значения квантового выхода фотолюминесценции представлены только для одного образца, или же проведены эксперименты на нескольких образцах (кристаллах) для подтверждения воспроизводимости полученных результатов?

3. Было бы полезно обосновать выбор оптической спектроскопии в качестве основного метода для выявления примесей в работе, а не других методов

физической химии, таких как масс-спектрометрия, рентгеновская дифрактометрия или ЯМР. Также стоит уточнить, было ли проведено количественное определение содержания примесей для образцов, представленных в последней главе. Имеется ли информация о том, как увеличение концентрации примесей влияет на физические свойства исследуемых кристаллов?

Указанные замечания и вопросы не снижают общей положительной оценки диссертационной работы и во многом носят дискуссионный характер.

Содержание диссертации и автореферата соответствует паспорту специальности 1.4.4 «физическая химия», пункту 12 «физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Отзыв о диссертационной работе Куимова А.Д. заслушан и утвержден на общеинститутском научном семинаре Международного томографического центра 12 марта 2024 года.

Диссертационная работа Куимова Анатолия Дмитриевича является цельным законченным исследованием, содержит достоверные новые результаты, по своей новизне, актуальности и практической и теоретической значимости, соответствует требованиям пунктов 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности «физическая химия».

Отзыв подготовил доктор физико-математических наук по специальности «физическая химия», старший научный сотрудник лаборатории ЭПР спектроскопии Международного томографического центра Вебер Сергей Леонидович.

Отзыв утвержден директором Международного томографического центра, доктором физико-математических наук, профессором РАН, Фединым Матвеем Владимировичем.

У нас 4 отзыва на автореферат, я их оглашу, после этого соискатель ответит на замечания.

Первый отзыв на автореферат подписан доктором химических наук, профессором национального исследовательского Томского политехнического университета Постниковым Павлом Сергеевичем и кандидатом химических наук, доцентом этого же университета Петуниным Павлом Васильевичем.

Отзыв положительный. Но есть небольшие замечания:

Безусловно, как и любой другой автореферат, автореферат Анатолия Дмитриевича не избежал некоторых незначительных ошибок, спорных утверждений и дискуссионных моментов. Например, использование таких фраз как: «в условиях атмосферы» – видимо имелось в виду в нормальных условиях, или «сопряженных материалов». На странице 9 перепутаны КВФЛ для растворов и для ФПТ, на странице 10 обсуждается схема синтеза FP5, которая в автореферате не приводится, что затрудняет понимание сути происходящего.

Есть несколько чуть более существенных моментов, которые требуют пояснения.

1. На странице 13 встречается предложение «...линейные сопряженные молекулы с протяженными алкильными заместителями могут деградировать при нагревании, при этом может происходить разрушение алифатических фрагментов.», стоит полагать, что разрушение алифатических фрагментов наименее вероятно при наличии других кандидатов: тиофенового фрагмента и двойной связи.

2. На странице 19 сделан следующий вывод «...для успешного молекулярного легирования соединения матрицы и допанта должны иметь сравнимые короткие молекулярные оси.» В целом, этот вывод подтверждается экспериментами, но, например, соединения CF3-FP5 и F2-FPF5 имеют близкие по величине короткие молекулярные оси, но последний оказывается несовместимым с антраценом. Хотелось бы попросить прояснить этот факт.

Следующий отзыв подписан кандидатом химических наук старшим научным сотрудником института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук Габриенко Антоном Алексеевичем.

Отзыв положительный. При ознакомлении с материалами автореферата возникли следующие замечания:

1. Структуры органических молекул, приведенные на рисунке 1 и 6, слишком маленькие. Хорошо разглядывать их можно только с увеличением.

2. Описание спектров, показанных на рисунке 1, не соответствует, на мой взгляд, самим спектрам. Например, в спектре поглощения наблюдается как минимум три полосы, а в тексте обсуждается только одна (при 378 нм). В спектре флюоресценции также видно три полосы при 410, 430 и 460 нм, а в тексте обсуждаются две полосы при 412 и 476. В чем причина этого несоответствия?

3. Отсутствие нумерации выводов к работе затрудняет их восприятие при прочтении.

Третий отзыв на автореферат подписан кандидатом химических наук по специальности «органическая химия» научным сотрудником института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, город Екатеринбург – Газизовым Денисом Аликовичем.

Отзыв положительный. В содержании автореферата имеются следующие вопросы и замечания:

1. Почему отсутствуют данные о кристаллической структуре соединений FP5 и FP8, в том числе полученных различными методами, а также C8-BPTE в советующих разделах.

2. При исследовании внешнего допирования органических сопряженных малых молекул, кроме метода ФЛ, также был использован метод порошковой рентгеновской дифракции для материалов, которые были определены как несовместимые для реализации допирования. Был ли использован данный подход для совместимых материалов? С чем связан выбор именно этого метода (порошковая рентгеновская дифракция), так как различия по концентрации допанта в образцах для исследований достаточно большие <1 мольного % и 5 мольных % соответственно.

3. В автореферате встречаются незначительные ошибки (например: рис. 1, стр. 8 – «вибрационной релаксации»; стр. 11 – «оптический зазор»; стр. 15 - «окислительного или электрохимического сдвигания»), которые в большинстве случаев обусловлены вольным переводом с английского.

И четвертый отзыв на автореферат подписан профессором кафедры электроники твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета, доктором физико-математических наук по специальности физика конденсированного состояния Комоловым Алексеем Сергеевичем. Отзыв положительный и без замечаний.

Пожалуйста, Анатолий Дмитриевич, ответьте на замечания ведущей организации и на отзывы.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Касательно вопросов ведущей организации. Я могу сразу перейти к ответам? Ответ на первый вопрос. Выбор растворителя ТГФ был обусловлен тем, что все исследуемые соединения были очень хорошо растворимы в нем. Более того, в известных литературных данные также, зачастую, использовался именно тетрагидрофуран, что упрощало нам сравнение наших данных с литературными данными и друг с другом.

Касательно наличия перекисных соединений – свежеприобретенный ТГФ, как и все используемые нами растворители, был очищен стандартными методами, в частности, мы его перегоняли несколько раз, а наличие перекиси также контролировалось качественными реакциями.

Касательно второго вопроса – воспроизводимости.

Все проведенные эксперименты были воспроизводимы. Была выбрана серия образцов кристаллов, то есть минимум три-пять штук, и все приведенные значения квантовых выходов, соответственно, являются усредненными значениями с соответствующими погрешностями. Более того, сходимость измерений также наблюдалась и для образцов, полученных в разное время, то есть из различных партий.

Касательно выбора оптической спектроскопии.

Я частично прокомментировал этот вопрос в ходе ответов на вопросы. Оптическая спектроскопия показала свою чувствительность при измерении таких малых концентраций примесей, в то время как другие методы, в частности, упомянутые здесь ЯМР спектроскопия, рентгеновская дифрактометрия и так далее, имеют меньшую чувствительность, они не могут уловить тех концентрации примесей, которые мы исследовали.

Касательно количественного определения примесей в последней главе.

Количественное определение примесей было проведено только для третьей главы работы (FP5 и FP8). Количественное определение примесей для последней главы не являлось целью работы, там использовалась концентрации примесей в матричном растворе порядка одного процента. И нам было интересно посмотреть именно качественный эффект, происходит ли у нас кристаллизация. Это было проанализировано по изменению спектров люминесценции и по наличию влияния на квантовый выход.

Касательно вопросов Габриенко А.А. С первым замечанием я полностью согласен, я был ограничен в числе страниц автореферата и не мог использовать картинки большего размера.

По поводу того, что описание спектров, показанных на рисунке 1, не соответствует самим спектрам, с этим замечанием я также согласен. В представленной работе мы не относили все пики, мы оперировали только максимумами спектров поглощения и люминесценции.

С тем, что отсутствие нумерации выводов работы затрудняет прочтение, также полностью согласен.

Касательно замечания, почему в автореферате отсутствуют данные кристаллической структуры FP5 и FP8. В автореферате действительно они не приведены, поскольку я выбирал данные, которые мне казались наиболее интересными и наиболее полно отражающие суть моей работы. Тем не менее, эти данные представлены в тексте диссертации, а также представлены в опубликованных работах, на которые я ссылаюсь.

Про исследование внешнего допирования малых молекул, этот вопрос я также комментировал, а именно почему была взята большая концентрация допанта. Во-первых, чтобы достичь чувствительность метода рентгеновской дифракции, а во-вторых, мы увеличили концентрацию, чтобы посмотреть, а образуются ли какие-то другие фазы, в частности, сокристаллы и так далее. Если они не образуются даже при пяти мольных процентах, то, соответственно, при одном проценте они точно не будут образовываться.

С третьим замечанием я полностью согласен, в моей работе присутствует достаточно большое количество жаргонизмов, обусловленных вольным переводом с английского языка.

Касательно деградации соединения C8-BPTE, действительно, с замечанием согласен, деградация может происходить и по другим фрагментам, тем не менее, при исследовании соединений не содержащих таких длинных протяжённых заместителей, в частности октильных (C8), соединения были достаточно стабильны и деградации по фурановым или тиофеновым фрагментам не происходило, так же, как и по двойной связи. Однако, с замечанием согласен, да, действительно, деградация может происходить и по другим фрагментам.

Касательно второго вопроса я это также немного комментировал в ходе дискуссии. В нашей работе мы исследовали влияние отдельных факторов. В данном случае, при использовании фторзамещенного соединения, может иметь место влияние комбинации факторов. То есть короткая молекулярная ось является обязательным фактором, но, вероятно, недостаточным для реализации кристаллизации. И касательно фторзамещенных соолигомеров – этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Принимаем ответы? Переходим к следующему пункту – выступление официальных оппонентов. У нас присутствует оба оппонента, за что им большое спасибо. Особенно вам, Галина Викторовна, что нашли возможность к нам приехать.

Итак, первый оппонент – доктор химических наук, Лукова Галина Викторовна, ведущий научный сотрудник лаборатории органической и супрамолекулярной фотохимии отдела нанофотоники Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, город Черноголовка.

Официальный оппонент - д.х.н. Лукова Галина Викторовна:

Я думаю, что мне не нужно, наверное, рассказывать обо всем содержании глав, потому что был прекрасный, на мой взгляд, и очень красивый доклад. Поэтому я кратко, и перейду сразу к замечаниям. Я хочу сказать, что тогда, когда я училась в университете, органическая химия была более классическая, в том плане, что для нас было важно просто получить соединение. Счастье, если вырастил кристалл, его полностью охарактеризовал, и вот она твоя победа и счастье. А сейчас уже, и это понятно, что практическое применение всегда нужно, более материалогическая направленность, если синтез, то для конкретного применения, если какие-то биологически активные вещества, то будут ли препараты на их основе и так далее. Я вообще занимаюсь фундаментальными исследованиями, изучаю законы природы и поэтому испытываю большое уважение, когда вижу, что фундаментальные законы идут навстречу, так сказать, производству. Это, конечно, не опытные образцы, но тем не менее мне очень импонирует, когда такие фундаментальные природные явления, как люминесценция, излучающие свет устройства, уже могут получать у нас в лабораториях. То есть члены лаборатории разрабатывают, что-то близкое к промышленным образцам. Другими словами, работа, как мы понимаем, имеет двойную направленность. С одной стороны, она имеет фундаментальное и также прикладное значение. Я считаю, это очень положительный дуализм, который следует отметить.

Ну, о личном вкладе автора уже было сказано, о структуре диссертации тоже. Также публикации в авторитетных журналах, доклады представленных материалов на конференциях. То есть была многочисленная апробация результатов, что естественно, имеет очень положительный эффект для работы.

Теперь я перейду к замечаниям. Их, честно говоря, у меня много, но, с другой стороны, я считаю, что если сделано много работы, то и замечаний будет много. Я должна отметить, мне очень понравилось, что содержание диссертации очень лаконично, сто с небольшим страниц. Диссертацию легко читать, ввиду большого количества иллюстраций и прочего, что является положительным аспектом работы. Тем не менее, я считаю, что нужно было бы сократить число глав с пяти до трех, тем-

более, что объем диссертации достаточно небольшой, порядка ста страниц и главы с третьей по пятую не эклектичны. Одна глава переходит в другую, тем самым можно было бы сделать просто подразделы, тем самым получилась бы абсолютно цельная классическая кандидатская диссертация из трех глав. Дальше я бы сократила число выводов. То есть я считаю, что в кандидатской диссертации должно быть не больше четырех выводов. А как шутят некоторые члены ВАК, хорошо, если в докторской диссертации есть только один реальный вывод. Поэтому вполне и в кандидатской работе можно было бы сократить число выводов. Но это незначительные замечания и конечно, дело вкуса.

Есть, естественно, как и всегда, опечатки, ошибки пунктуации и жаргонизмы. А жаргонизмы я особенно не люблю. Например, такие, как, выдающаяся растворимость. Еще там что-то было выдающееся, но я только растворимость записала. Дальше есть непонятный термин – «эффективность люминесценции». Видимо, имелся в виду, квантовый выход люминесценции. Есть англицизм – селфдопирование, в русском языке нет слова «селф». Это понятно, что это термин – самодопирование.

Далее на рисунке 10, страница 21, есть непонятное обозначение «изл. равняется». Что такое «изл» и зачем это нужно, если на картинке такой надписи нет? А если подразумевается люминесценция, то, в отечественной литературе не используется термин излучение, а используется термин люминесценция, который так и надо писать.

Четвертое замечание: в литературном обзоре приводятся фотофизические параметры, например, квантовые выходы люминесценции, однако не указывается, например, на странице 17, каким условиям они соответствуют, что необходимо. Квантовый выход люминесценции всегда измеряется при определенных параметрах. Например, если измерение проводится при обычном давлении то, этот параметр еще не указывается, но температура важна, потому что данный параметр является температурозависимым.

Пятое, цитирую: «...необходимо учитывать множество сложных процессов тушения возбужденных состояний, включая (вероятно, сверхбыстрый) безызлучательный распад» (стр. 11). Что такое «безызлучательный распад»? В литературе по фотонике такого термина нет. Оппонент может только догадываться, что это неверный перевод английского термина, обозначающего безызлучательную дезактивацию фотовозбуждения, а не физический «распад» соединения. Видимо это было «nonradiative decay» на английском языке.

Но после этого я немножко поговорила с коллегами, переслала им книгу по фотонике и сказала учить русскую терминологию, потому что, это очень частое явление, когда, во-первых, синтетики начинают заниматься, например, медицинской химией, то есть делают то, в чем вроде они разбираются, но как бы, не до конца. А, во-вторых, в данном случае фотофизика, которую, как они начинают думать, они поняли. А это есть, это отдельная область, которая требует очень больших знаний, как минимум, всю терминологию нужно спросить у коллег, которые специалисты в этой области, а не самостоятельно переводить английские статьи. Лучше русские бы читали, там, по крайней мере, терминология будет правильной. Но это для меня большая мозоль, поэтому я акцентирую внимание на этой постоянной ошибке. Например, на конференции выходит профессор синтетик и начинается говорить. Приходится вставать и говорить, извините, коллега, но вы не совсем правы.

Дальше, неправильное использование терминологии. В русской литературе не принято употребление «Ферстеровский» и «Декстеровский» перенос энергии, еще и с большой буквы. Это по-английски «Förster energy transfer» и «Dexter energy transfer» – пишут с большой буквы, поскольку это имена. По-русски так не говорят, а используют: «перенос энергии по Фёрстеру и по Декстеру». А если используются прилагательные, то написание должно быть с маленькой буквы. Подобные, использованные термины в работе – некорректный перевод английского.

Дальше, седьмое замечание. Некорректное выражение: «Зачастую FRET (FRET – английская аббревиатура, которая переводится как – безызлучательный флуоресцентный перенос энергии) реализуется преимущественно для синглетных состояний, а расстояние между молекулами донора и акцептора должно быть в диапазоне 1-5 нанометров» (стр. 31). Диполь-дипольный перенос энергии осуществляется на расстояния до 100 ангстрем, т. е. до 10 нм. Эта неточность, которая никак не влияет на содержание диссертации, но поскольку это литобзор, данные должны быть верными. Другая неточность: «В частности, для реализации переноса энергии по данному механизму необходимо значительное перекрытие электронных облаков донора и акцептора, и, соответственно, расстояние между молекулами не должно превышать двух нанометров.» Это об обменно-резонансном переносе энергии по Декстеру. Данный обменно-резонансный перенос по Декстеру осуществляется на расстояниях не более суммы радиусов взаимодействующих молекул, т. е. не до 2 нм, а до 15 ангстрем, т. е. 1.5 нм. Казалось бы, мелочь, но на самом деле это критерий. Если в фотофизике сказать, что расстояние между молекулами 20 ангстрем, то вряд ли будет

обменно-резонансный перенос энергии, потому что для этого необходимо перекрывание молекулярных орбиталей, как и для образования химической связи. Вы много примеров знаете, когда химическая связь образуется на расстоянии 20 ангстрем?

Что такое интеграл переноса и откуда он берется? Это страница 34. Нет никаких пояснений.

Девятое замечание. Не описано, как очищались растворители. Замечание уже было упомянуто в отзыве ведущей организации, или в замечаниях на автореферат. Это очень важно, поскольку все фотофизические измерения, очень чувствительны к примесям, особенно если измерения проводятся в жидкости, так как там существует просто безызлучательное тушение за счет бимолекулярного столкновения. И примеси очень сильно тушат, а там 10^9 в степени столкновений за секунду происходит. Понятно, что флуоресценция не так чувствительна к примесям, как фосфоресценция, с большими временами жизни. И в диссертации я, например, не нашла описания, как очищались растворители. Вот вы рассказывали, как чистится ТГФ, а поскольку я делала электрохимию очень сложных металлоорганических молекул в ТГФ, могу сказать, чистить его очень сложно, кетонные различные способы. Его также нужно сушить и прочее, перекись, может образовываться мгновенно. И вот это недостаток, его надо было отметить. Еще и более того, люминесценцию, квантовый выход стандартно нужно измерять при низких концентрациях. Это даже не 10^{-4} моль в литре, а по-хорошему 10^{-5} или 10^{-6} моль в литре, чтобы не было еще и тушения за счет просто столкновения светящихся частиц между собой. То же самое бимолекулярное тушение, но только не с примесью, а между собой, такого рода аннигиляция. Потому очень важно указать условия отчистки – это принципиальный момент.

Десятое замечание. У меня их много, но уже к движемся концу. Спектры поглощения и люминесценции 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола в растворе ТГФ на рис. 27. Следовало бы отнести все пики на спектрах, особенно учитывая разрешение колебательной структуры. Исходя из спектра непонятно, почему люминесценция имеет только два пика (причем 2-й регистрируется в виде плеча (так как в работе пишется два пика, а мы видим больше)), а пик при ~440 нм никак не фигурирует в обсуждении. Аналогичным образом и другие пики электронного поглощения (кроме 378 нм) никак не обсуждаются.

Одиннадцатое замечание. Оппонент должен также отметить ненужное использование термина «фотолюминесценция»: желательно было использовать просто

«люминесценцию», поскольку никаких других типов люминесценции в эксперименте не наблюдается, не триболюминесценции, ни хемиллюминесценции, поэтому нужно говорить просто люминесценция, поскольку так принято.

Неудачные выражения типа: «квантово-химические расчеты были получены». Надо: «проведены». Здесь же: «Оценка энергий граничных орбиталей для FP5 и FP8 согласно экспериментальным данным [29]» (стр. 62). Непонятно, как проводилась эта оценка, на каких экспериментальных данных (спектроскопия не дает энергии отдельных орбиталей, а их разности), а это принципиальный вопрос. Если приводятся литературные данные, следует оценить надежность их определения и ошибку измерения. Такой же рисунок (рис. 44), в целом, некорректный. Кроме того, выражение некорректно: «Экспериментальные данные: ВЗМО (оценка из ЦВА) и НСМО (рассчитанной по формуле $E_{НСМО} = E_{ВЗМО} + E_g$, где E_g – оптический зазор, полученный из точки пересечения спектров поглощения и фотолюминесценции» (стр. 62). Что такое «оптический зазор»? Такого термина нет, а «точка пересечения спектров» имеет другое название и конкретный физический смысл.

Тринадцатое замечание: хотелось бы иметь более детальное описание электрохимических измерений: вольтамперных характеристик и подвижности зарядов – в новых материалах (как проводились, в каких условиях и т. д.).

И наконец-то последнее замечание: основные выводы работы следовало бы сократить.

Замечания носят достаточно частный характер и не имеют принципиального значения на выводы и достоверность диссертации. Данная работа является квалификационной, и я считаю, что она сделана на высоком экспериментально-теоретическом уровне. Автореферат соответствует содержанию диссертации и основным положениям.

И в заключение, в научно-квалификационной работе Куимова Анатолия Дмитриевича решается задача разработки подходов к дизайну и получению высокоэффективных светоизлучающих органических полупроводников, являющихся перспективными функциональными материалами для оптоэлектроники. Представленная работа по новизне научной практической значимости, объему и полученным результатам соответствует требованиям курса 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением правительства РФ 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор Куимов Анатолий Дмитриевич заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 «физическая химия». Спасибо за внимание.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо большое, Галина Викторовна, очень тщательный разбор. Ответьте на замечания, пожалуйста.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Спасибо большое за то, что так внимательно знакомились с моей работой. Касательно замечаний, по поводу сокращения числа глав, да, действительно, наверное, можно было бы сократить количество глав, но мы решили, что так будет более проще для читателя. Но, это, как Вы и сказали, дело вкуса.

Имеются опечатки и ошибки. С замечанием согласен, а конкретно по термину селф-допирования, да, уместнее было бы употреблять самодопирование, но сам по себе термин был введен нашими коллегами из МГУ в 2019 году.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Они не правы.

Официальный оппонент - д.х.н. Лукова Галина Викторовна:

Передайте Вашим коллегам из МГУ мой пламенный привет.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Касательно третьего замечания, да, это вольная адаптация картинки из англоязычной статьи. С замечанием согласен.

Касательно приведенных в литературном обзоре фотофизических параметров, квантовых выходов. Действительно, в литературном обзоре приведены данные параметров без указания условий измерений. Однако, в основном параметры были измерены при комнатной температуре. В упомянутых статьях нет низкотемпературных измерений.

Касательно пятого замечания, про безызлучательный распад. Да, с замечанием согласен. Действительно, имелась в виду безызлучательная дезактивация фотовозбуждения.

Касательно шестого замечания, полностью согласен, это жаргонизм.

Официальный оппонент - д.х.н. Лукова Галина Викторовна:

Это не жаргонизм, а некорректный перевод с английского.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Да, основная часть, жаргонизмов связана именно с некорректным переводом с английского языка.

Касательно седьмого замечания, полностью согласен, конкретные цифры сильно зависят от того, какие молекулы исследуются. То есть, правильнее было бы написать, как Вы указали.

Что имелось в виду под интегралом переноса? Под интегралом переноса имелся в виду интеграл перекрывания волновых функций.

Десятое. Я уже отвечал на этот вопрос, в работе обсуждались только максимумы, спектров поглощения и люминесценции. Возможно, имело смысл бы обсудить все пики, но мы решили ограничиться только максимумами.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Девятое замечание?

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Да, прошу прощения, девятое, я пропустил его. По поводу, как чистились растворители. Я уже это упоминал ранее. Свежеприобретённые растворители, как минимум, несколько раз перегонялись.

Официальный оппонент - д.х.н. Лукова Галина Викторовна:

Просто нужно было это указать в диссертации.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Согласен.

Касательно фотолюминесценции, да, действительно, в работе использовалась только фотолюминесценция, однако некоторые материалы, например, F2-FPF5, обладают электролюминесценцией, поэтому мы везде и писали фотолюминесценцию. Хотя, в рамках работы, да, действительно, можно было использовать просто термин люминесценция.

С двенадцатым замечанием согласен. Разумно было бы использовать более конкретные выражения. Из спектров пересечения и поглощения мы можем взять энергию 00 перехода, а не уровни граничных орбиталей.

Официальный оппонент - д.х.н. Лукова Галина Викторовна:

Правильно! Поэтому нельзя писать, что оптический зазор получен из точки пересечения спектров поглощения и люминесценции, что такое это точка? Правильно – энергия 00 перехода. Так и нужно было написать E_g – энергия 00 перехода.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Более детальное описание электрохимических измерений. Электрохимические измерения не были целью диссертационной работы, они проводились моими коллегами, тем не менее, я могу прокомментировать. Данные измерения проводились в основном в хлористом метиле. Одно измерение, по-моему, проводилось в ацетонитриле. Использовалась трехэлектродная ячейка, где в качестве основного рабочего электрода использовался платиновый электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновая проволока, электрод сравнения – хлор-серебряный электрод.

Официальный оппонент - д.х.н. Лукова Галина Викторовна:

Извините, пожалуйста, что прерываю, тогда я так скажу, на будущее, что так вообще нельзя писать. Во-первых, потенциалы восстановления и окисления нельзя получить из энергии окисления, они только коррелируют с ней. Это важная и очень частая ошибка. Я электрохимией тоже долго занималась, поэтому говорю абсолютно профессионально. Энергию молекулярной орбитали можно определить из потенциала одноэлектронного восстановления или окисления, но всегда будет коэффициент.

Член диссертационного совета – д.х.н., Зибарев Андрей Викторович:

Вы ошибаетесь, молекулярные орбитали не являются реальными объектами. Это упрощенная математическая модель.

Официальный оппонент - д.х.н. Лукова Галина Викторовна:

Тем не менее, эта энергия коррелирует с этой самой орбиталью. Она только коррелирует, и ее вообще нельзя так померить. Во-первых, можно померить потенциал. Потенциал должен быть стандартный. Если это не равновесный процесс окисления и восстановления, то это уже нестандартный потенциал и с энергией он не будет коррелировать. Второе, если измерение проводится в разных растворителях, то у разных растворителей разная сольватация. Поэтому сказать, что потенциал окисления был измерен, допустим в хлористом метиле, а потенциал восстановления был измерен в ТГФ, там уже должны быть какие-то плюс-минус допущения, нужно что-то убирать или добавлять. Плюс еще должна быть какая-то константа за счет того, что вы измеряете потенциал именно в растворе, а он коррелирует только с молекулярной орбиталью. То есть это не есть энергия молекулярной орбитали, когда вы дельту считаете, еще ладно, этот зазор между энергиями НСМО и ВЗМО.

Это не к вам вопрос, тем более что это не ваше исследование. Я просто говорю, чтобы напомнить. Извините за это многословие.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Касательно замечания, детальное описание электрохимических исследований мы только что обсудили. По поводу подвижности зарядов – они измерялись на прототипе устройства органического полевого транзистора в геометрии с верхними электродами и верхним затвором.

И по поводу того, что количество выводов следовало бы сократить. Возможно, можно было бы использовать более лаконичные формулировки, чтобы сделать меньшее число выводов. Но опять же у нас получилось их достаточно много, по соответствию количества глав.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо, принимаете? Или еще, что-то хотите сказать или удовлетворены?

Официальный оппонент - д.х.н. Лукова Галина Викторовна:

Да, да. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Тогда переходим к выступлению второго оппонента. Кандидат химических наук Демаков Павел Андреевич, научный сотрудник лаборатории металлоорганических координационных полимеров Института неорганической химии г. Новосибирска.

Официальный оппонент - к.х.н. Демаков Павел Андреевич:

Здравствуйте, коллеги. Постараюсь без формальностей рассказать кратко и особо не повторяться с тем, что высказывалось ранее, в том числе с предыдущим оппонентом. Расскажу, в первую очередь, общее впечатление о диссертации. Диссертацию читать мне понравилось. Она написана хорошим языком, логично и последовательно, как литобзор, так и главы. В этом плане деление результатов и обсуждения на три главы оставляю, все-таки, на усмотрение самого соискателя, мне кажется, получилось неплохо, потому что содержание этих глав тематически немного разное и наблюдается развитие. Реализуемые подходы и рассматриваемые вопросы перетекают друг в друга по мере усложнения. Литературный обзор мне особенно понравился тем, что он начинается с самых азов. Соискатель рассказывает самую базу по органической химии своего класса соединений, делает вводную по органическим полупроводникам, и мне, например, как представителю института неорганической химии, это читать особенно понравилось, потому что я все понял. В том числе и по своей работе в институте тоже сделал кое-какие выводы, которые будут использовать в

моей дальнейшей работе. Литературный обзор написан хорошим языком, он хорошо иллюстрирован, и, на мой взгляд, его можно как какую-то обучающую обзорную статью прямо опубликовать, если, конечно, не существует десятков таких обзоров.

По экспериментальной части. Экспериментальная часть содержит детальное описание всех использованных реагентов, детальное описание пробоподготовки к физико-химическим измерениям, а именно к оптической спектроскопии, к люминесцентной спектроскопии и к исследованиям проводимости. Вот тут я тоже хочу отметить, что в диссертации написано много, и сегодня, слушая доклад, я явно заметил, что, видимо, при переносе содержания диссертации в 20-минутный доклад, все-таки в логике повествования многое потерялось. Ну, наверное, в какой-то мере это неизбежно при подготовке такого доклада, но, как достоинства в целом диссертационной работы, хочу отметить в том, что, да, действительно, в диссертации есть приготовление реальных излучающих устройств, для которых проведены измерения квантового выхода и проводимости, и результаты, я бы там сказал, на самом деле, не плохие.

По главам. Содержание глав я, естественно, пересказывать не буду, просто дам комментарии на несколько замечаний, которые сегодня уже звучали в ходе обсуждения работы. По поводу применения оптической спектроскопии для определения концентрации допантов в третьей главе. Опять же, это решение оригинальное, да, оно нестандартное, и мне оно показалось, во-первых, элегантным, а во-вторых, очень логичным при прочтении самой главы. Потому что, действительно, далеко не каждый аналитический метод может позволить определить примеси на уровне концентрации порядка десятых и сотых процентов. А оптическая спектроскопия, люминесцентная спектроскопия, это как раз то, что позволяет получать очень выраженный аналитический сигнал.

Официальный оппонент - д.х.н. Лукова Галина Викторовна:

Чувствительный метод.

Официальный оппонент - к.х.н. Демаков Павел Андреевич:

Да, это очень чувствительный метод. Далее я раскрою эту мысль в своих замечаниях. И по поводу пятой главы, по поводу исследования соединений «гость-хозяин», где «гость» содержится как примесь на уровне порядка одного – пяти процентов. Вот это мне показалось образцово-показательным, фундаментальным исследованием, которое приводит к практическим результатам. То есть, литературный обзор действительно обрисовал эту научную область так, что она исследована очень

ограниченно, в ней, скажем так, много белых пятен и очень мало выявлено закономерностей. А в этой диссертации Анатолий, как раз таки формулирует очень четкие вопросы о том, как влияет первый фактор, как влияет второй фактор, как влияет третий фактор. И достаточно простыми, опять же понятными достаточно широкому кругу читателей подходами, он получает результаты.

На выходе получаются действительно методические рекомендации, которые, на мой взгляд, можно использовать в дальнейшей работе, в дальнейших фундаментальных и в практико-ориентированных исследованиях на эту тему. Такое у меня общее впечатление о диссертации, надеюсь, что рассказал для слушателей что-то новое, не повторяясь с докладом.

И теперь перейду к замечаниям. Поскольку у нас все идет под запись, то я, наверное, буду почти зачитывать.

Первое замечание, которое я в отзыве под номером ноль отметил, потому что оно такое, очень распространенное и стандартное. Несмотря на то, что диссертация полностью понятна, имеет хорошую содержательность с научной точки зрения, хороший язык, но действительно не удалось избежать некоторого количества жаргонизмов, неудачных терминов. Ну, это звучало и в выступлении предыдущего оппонента, и звучали замечания при обсуждении самой работы.

В качестве примеров зачитаю: «длина цепи сопряжения у данного олигомера выше, а значит он имеет большую массу», на странице 49, «растворов кристаллов» на странице 50, «сдвиг спектра» на странице 59, и «морфология молекул» на странице 83.

Я хочу подчеркнуть, что мы все с пониманием относимся к таким ошибкам и опечаткам, они обязательно у всех возникают при подготовке большой работы, а данный труд, большой и очень серьезный с научной точки зрения, а научная часть, конечно, важнее, чем такие детали.

Далее, вопрос номер один, следующий за вопросом ноль. Это уже тоже сегодня обсуждалось, но тем не менее я раскрою. Я понимаю, что работа защищается по физической химии, соответственно, синтез не является содержательной частью этой работы в любом случае. Однако, если это делалось не автором, а его коллегами при выполнении работы, то, наверное, стоило бы это включить в диссертацию, ну или хотя бы как-то поподробнее раскрыть со ссылками на статьи в диссертации. Потому что сложно по-настоящему оценивать функциональные свойства в соединениях, не опираясь на их кристаллическую структуру, не опираясь на их результаты базовой характеристики. Сегодняшняя защита показывает, что это важно, потому что

некоторые вопросы из зала явно были спровоцированы как раз таки отсутствием в презентации, какого-либо упоминания, например методов, которыми доказывалась чистота соединений, и присутствие этих результатов хотя бы в кратком виде в докладе, естественно, повысило бы последовательность и логичность всего изложения.

Следующий вопрос-замечание. Вопрос изначально звучал так: как проверялась полнота протекания Сузуки? А возник этот вопрос как раз таки на основании того, что действительно, на мой взгляд, нет стопроцентного и убедительного доказательства, что в органических материалах нет других допантов, помимо рассмотренных в диссертации. В реакции Сузуки, в частности, еще и броморганические соединения являются промежуточными продуктами если она протекает не полностью, на мой дилетантский взгляд неорганика, они тоже могут оставаться и вносить свой вклад. И я полностью согласен с замечаниями из зала, что, например, масс-спектрометрия молекулярного иона, это не тот метод, который позволит определять чистоту продукта на таком уровне. На мой взгляд, масс-спектрометрия ICP (с индуктивно-связанной плазмой) или атомно-эмиссионная спектрометрия, дали бы действительно убедительный ответ о том, что, например, палладия или брома в системе нет. Но, с другой стороны, опять же, оценка диссертации в общем виде, позволяет мне сделать вывод, что, все-таки этих примесей нет в каком-то значимом количестве, потому что мы видим применение разных способов допирования, как внешнее, так и внутреннее. Мы видим их комбинирование, и везде мы видим логичные согласующиеся с друг с другом результаты, то есть выявленные закономерности и, наверное, если примесь, возникающая только в одном из этих подходов, имела место, то эти закономерности бы портились. Но на будущее советую высокоточные методы аналитической химии для таких вопросов.

Третий вопрос, тоже очень важный, на мой взгляд. Интересной проблемой является гомогенность распределения допанта по кристаллу. Изначально, читая диссертацию, я сформулировал этот вопрос из-за того, что смотрю на каждую фотографию и вижу, что по краям кристалл светит сильнее, чем в объеме. Я понимаю, что, возможно, это на самом деле всегда так, чисто из-за механических эффектов на поверхности кристалла. Но вопрос возник из этого, и я понимаю, что нет на него очевидного ответа. А важно это почему? Потому что, во-первых, это имеет отношение к воспроизводимости, а во-вторых, возможно, это имеет отношение к тому механизму, что на поверхности кристалла, если он достаточно крупный, может иметь место одно соотношение между гостем и хозяином и реализовываться один механизм переноса

энергии, а в объеме другое соотношение. И дополнительные раскрывающие вопросы прямо зачитаем.

Может ли легирующий компонент преимущественно скапливаться не в объемной структуре кристалла, а в его приповерхностных дефектах, которых, очевидно, намного больше, чем объемных или, наоборот, концентрироваться преимущественно в объеме кристалла хозяина по каким-либо супрамолекулярным причинам? Понятно, что за супрамолекулярные причины. И если эта негомогенность имеет место быть, то есть если автор согласен с тем, что по имеющимся материалам нельзя сделать однозначный вывод, нужно ли сделать какие-то дополнительные допущения для того, чтобы логичность полученных результатов полностью сохранялась.

Следующий короткий вопрос. Каким способом и до каких размеров частиц измельчались образцы для учета реабсорбации? Была такая процедура, достаточно хорошо описана в диссертации.

Действительно, в какой мере исследовалось влияние степени измельчения порошка на квантовый выход люминесценции, возможно и на форму спектров тоже. А каким способом образцы измельчались и до какого предела размеров кристаллитов вы реально дошли? Ну и вопрос, который развивает предыдущий, допустимо ли вообще применение методов механохимии для получения таких смешанных композитов? То есть, возможно ли допировать один люминофор другим, чисто смешав их и перетерев механохимически, потому что чисто технически это выглядит проще, проще чем процедуры выращивания крупных кристаллов, а возможно еще и долгие процедуры их очистки после этого.

И последний вопрос, который тоже отчасти обсуждался уже в ходе предыдущего обсуждения, это может ли наблюдаемый перенос энергии в сокристаллах 99:1 относиться не к одному состоянию 99% «хозяина» и 1% «гостя», а являться смесью состояний. Например, у нас может иметь место такая ситуация, что компонент которого меньше 1% является хозяином в одной фазе, а чистый компонент которого 99% может быть соответственно второй фазой. То есть, можем ли мы на спектрах без детальных дополнительных измерений наблюдать на самом деле суперпозицию нескольких состояний. И то же самое касается, еще более сложного примера, это когда у нас есть две двухкомпонентные фазы разного состава. А почему бы им не существовать даже несмотря на то, что одного компонента 99% химически, а другого

1%. То есть, допускаете ли вы такое для своих объектов и можно ли это как-то опровергнуть на основании имеющихся данных?

Так, мои вопросы закончены. Наверное, надо зачитать последний абзац. Диссертация Анатолия Дмитриевича является завершенной научно-квалификационной работой. Это в любом случае однозначно. Прделан большой объем работы, она как бы логично выстроена, поставленные грамотные цели и задачи, они грамотно решены. Выводы полностью соответствуют содержанию работы. Ну и апробация у работы приличная, публикации в журналах очень хорошие. В работе систематически исследуются различные подходы к допированию органических светоизлучающих полупроводников и корреляция между условиями синтеза, особенностями структуры и свойствами. Как следствие, работа, безусловно, направлена на практический дизайн функциональных материалов, что имеет большое значение для развития физической химии, органической химии и науки о материалах. И диссертация, конечно же, соответствует необходимым требованиям положения о присуждении ученых степеней утвержденного в его действующей редакции. И автор, Куимов Анатолий Дмитриевич, несомненно, заслуживает присуждения искомой ученой степени. У меня все.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо большое, Павел Андреевич, еще один подробный обзор, причем немножко с другой стороны. Анатолий Дмитриевич, пожалуйста, ответы на вопросы.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Спасибо большое за рецензию. Касательно ответов на вопросы. Первый по синтезу. Действительно, синтез проводился не мной, а проводился моими коллегами, за что им большое спасибо. А касательно всей характеристики, чистоты и так далее. Эти данные представлены не в тексте диссертации, а в тех работах, на которые я ссылаюсь. То есть там все описано.

Касательно второго вопроса, как определялась полнота реакции Сузуки. В ходе использования этой реакции в лаборатории не проводилась оптимизация условий реакции, не проводилась оптимизация выходов. А касательно наличия других примесей, мы это уже обсуждали в ходе нашей дискуссии. То есть мы старались по возможности от них полностью избавиться путем последовательных сублимаций, для тех соединений, для которых это возможно. И в целом мы старались добиться наиболее чистых соединений. И тем не менее, если там все-таки могут присутствовать какие-то допанты, в концентрациях меньших предела чувствительности ЯМР, у них

ширина запрещенной зоны будет шире, чем у всех исследуемых объектов. И соответственно, все равно, вся энергия у нас будет переноситься на допант.

Касательно третьего вопроса, о гомогенности распределения. Это достаточно интересный вопрос. Конкретно данное исследование не входило в рамки диссертационной работы. Тем не менее, были проведены анализы в лабораториях МГУ и также в лаборатории Гронингена, были проведены расчеты, симуляция Монте-Карло, также фото возбуждение, время разрешенные данные, которые установили, что у нас случайное распределение примеси. А допущение, которое мы делаем, мы представляем нашу систему как упорядоченную матрицу, в которой у нас встраиваются ловушки зарядов, то есть тот самый допант. А встраивается он таким образом, что одна молекула, в частности FP8, заменяет две молекулы FP5. Что было показано симуляцией и другими расчетными методами.

Касательно четвертого вопроса, какими способами измельчались и до какого характерного размера частиц. Опять же, конкретные размеры частиц не измерялись, а для измельчения использовался метод растирания вещества стеклянной палочкой на стекле. Согласно литературным данным, размеры частиц составляют порядка десятков микрон, что в принципе для такого анализа достаточно, чтобы учесть реабсорбцию.

И возвращаясь еще к предыдущему вопросу, что кристаллы светят по краям, это для них характерно, это всегда ввиду волноводного эффекта. То есть у нас свет попадает и переотражается внутри кристалла, а затем выходит по граням и дефектам кристалла.

И касательно последнего вопроса, во-первых, в данной работе рассматривались допированные монокристаллы, которые по своей морфологии и люминесценции соответствовали «хозяину». Образование другой фазы отдельных кристаллов, «гостя» маловероятно в виду, во-первых, их малой концентрации, во-вторых, как я сказал, мы уже проводили анализы в другой лаборатории методами, которые показали, что у нас, в принципе, допант случайно распределён, он не кристаллизуется отдельно внутри кристаллов, даже не агрегирует. И насколько нам известно касательно других примеров в литературе, я некоторые представил в литобзоре, именно примеры допирования, но также в литературе есть и примеры сокристаллов, но конкретно в них уже имеют место другие эффекты. На этом у меня все.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Удовлетворены?

Официальный оппонент - к.х.н. Демаков Павел Андреевич:

Более чем.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Хорошо, спасибо. Тогда переходим к следующему этапу. У нас общая дискуссия. Кто хотел бы выступить? Да, давайте.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Я хотел бы сказать несколько слов в предполагаемом плане о причине невысокого квантового выхода фотолюминесценции. По первому вопросу, который я задавал, про производное этилена, содержащего в положении 1 и 2 группировки имеющие тиофеновое кольцо, бензольное кольцо с н-октильной группой. Если предположить, что в процессе реакции МакМерри и Сузуки получается не только чистый индивидуальный транс-изомер, но и примесь цис-изомера, то тогда часть фотонов будет тратиться на перевод возможно менее стабильного цис-изомера, в более стабильный транс-изомер. А транс-изомер под действием фотонов может переходить в цис-изомер. Таким образом может происходить такой круговорот в одной молекуле, и на это тратятся фотоны, и в результате уменьшаться квантовый выход фотолюминесценции. Кроме того, было бы интересно, если бы удалось сделать индивидуальный цис-изомер и индивидуальный транс-изомер, и определить их квантовые выходы фотолюминесценции. А вдруг эти величины окажутся одинаковые? Кроме того, было бы любопытно, если бы к этиленовой связи присоединить два атома водорода, получить, например, этановое производное, где уже цис-транс-изомерии нет. И можно было бы сравнить это этановое производное с этиленовым в плане квантового выхода фотолюминесценции. И вообще возникает вопрос, как цис-транс-изомерия может влиять на квантовые выходы при фотолюминесценции? Все, спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Тут же речь идет о кристаллах. Не знаю, насколько в кристаллах возможны вот эти цис-транс-изомерии. Думаю, что она затруднена. Но вообще-то есть куда развиваться. Если кто еще хочет сказать, да, как раз хотел сказать, кто-нибудь по специальности «физическая химия».

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Конечно, здесь требуется некая дискуссия в отношении, по крайней мере, транс-изомеризации стильбеноподобной структуры. Она, в общем-то, достаточно изучена

для таких структур. Разница в спектрах поглощения и люминесценция существенна. Если была бы фотохимическая реакция, несомненно, ее бы наблюдали коллеги. Я думаю, этот вопрос можно просто исключить. Примерно то же самое касается влияния комплекса 3-фенилфосфинпаладия. Он действительно будет и поглощать, и люминесцировать где-то там в голубой области. Можно было бы допустить, что это фосфоресценция этого комплекса. Но, думаю, при комнатной температуре фосфоресценция такого комплекса с квантовым выходом 0.75, это было бы научное открытие. Поэтому можно почти однозначно сказать, что это действительно влияние более развитой системы сопряжения в тех допантах, которые коллеги изучали. Ну, это частные вопросы, где я просто хотел бы поддержать диссертанта в его ответах и, в частности, в ответе про люминесценцию на краю кристалла. Это действительно общеизвестный эффект. То есть это волноводный эффект есть в любом кристалле, в любой структуре, даже в стекле. Если мы имеем люминофор, у нас на границе всегда будет видна вот эта полоса люминесценции. То есть это примерно вот так и есть. Теперь в целом по диссертации, я прошу поддержать диссертанта в его защите и сказать, что переход от растворной химии, к которой привыкли химики, где обычно при изучении спектральных характеристик имеют дело, с концентрациями на уровне 10^{-5} при измерении люминесценции, там плотности должны быть 0.1 для ее измерения, чтобы не было реабсорбции, ситуация катастрофически меняется в кристаллах. У вас будут не те спектры поглощения, не те спектры люминесценции. Поэтому, опять же, рассуждения о потенциалах восстановления окисления, остаются в стороне, они никак не соотносятся с выводами диссертации и несколько на них не влияют, в общем говоря. Поэтому, это целостная работа, посвященная именно свойствам кристалла, здесь она является, на мой взгляд, самодостаточной и выводы ей полностью соответствуют. Я поддерживаю диссертанта.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Ещё кто-нибудь хочет выступить? Ну, думаю, в целом всё понятно. Работа интересная, междисциплинарная, это её сильное место, и отсюда же идут её слабости. Безусловно, соискателю стоило больше уделить внимание тому, как эти термины произносятся на русском языке и пишутся, и что под каждым термином лежит. И обязательно нужно уделить внимание тому, что когда Вы что-то включаете в диссертацию, даже если это не Ваша работа, то Вы должны понимать, как оно делается

и эту информацию предоставлять, в том числе и оппонентам. Если больше желающих выступить нет, тогда заключительное слово соискателю.

Куимов Анатолий Дмитриевич:

Большое спасибо за то, что меня выслушали и, в принципе, за достаточно плодотворную дискуссию.

Я хочу поблагодарить коллег своего института, в частности, Центр коллективного пользования, за то, что предоставил мне доступ к базе приборов, чтобы я мог проводить некоторые эксперименты.

Шундриной Инне Казимировне за произведенные анализы ТГА и ДСК, своим коллегам Мельниковой-Беккер Кристине Сергеевне, Мостовичу Евгению Алексеевичу и Францевой Екатерине Сергеевне за синтез некоторых материалов, которые я исследовал. Своей коллеге Сониной Алине Александровне за выполнение РСА и порошковой рентгеновской дифракции, коллегам из других лабораторий, в частности, Парашуку Дмитрию Юрьевичу из МГУ и коллегам из университета Гронинген за время разрешенные данные и другие фотофизические эксперименты. Своим оппонентам за то, что они очень подробно ознакомились с моей работой и в целом сделали достаточно полезные замечания, на которые я ответил. Своему руководителю Казанцеву Максиму Сергеевичу за руководство, за обучение, да и за всё.

И всему коллективу нашей лаборатории, который мне помогал в ходе выполнения исследований. Спасибо большое.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Переходим к голосованию. В комиссию предлагается Артемьев Александр Викторович, Багрянская Ирина Юрьевна, Шундрин Леонид Анатольевич. Кто за такой состав комиссии? Прошу голоса. Против? Воздержались? Прошу комиссию поступить к работе.

Внимание, коллеги, комиссия готова представить результаты.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Уважаемые коллеги, результаты работы счетной комиссии. Присутствовали на заседании 21 член совета в том числе 6 докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации – «физическая химия». 21 бюллетень раздали, 5 осталось в конверте, в урне - 21. Результаты голосования «за» – 20, против – 0, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Кто за то, чтобы утвердить результаты голосования? Против? Воздержались?
Единогласно. Поздравляю.

Председатель диссертационного совета
д.х.н., профессор РАН

Волчо К.П.

Учёный секретарь диссертационного совета
д.х.н.



Лузина О.А.