

**УТВЕРЖДАЮ**  
Директор Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки  
Институт физики твердого тела  
им. Ю. А. Осипьяна РАН

доктор физико-математических наук,  
член-корреспондент РАН



А. А. Левченко

« 9 » мая 2022 года

### **ОТЗЫВ**

ведущей организации на диссертационную работу

Кулишова Артема Андреевича «Особенности роста кристаллов линейных сопряженных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20 (01.04.18) – «Кристаллография, физика кристаллов»

Диссертационная работа Кулишова Артема Андреевича посвящена разработке и развитию эффективных методов получения кристаллов линейных сопряженных олигомеров на примере аценов и олигофениленов для органической электроники и фотоники, а также выявлению взаимосвязи между молекулярным строением, особенностями роста и структурой кристаллов.

Практическая ценность работы состоит в том, что автором развиты эффективные методы выращивания кристаллов линейных аценов и олигофениленов из растворов и паровой фазы, позволяющие получать монокристаллические образцы в масштабе ~ 1 см для фундаментальных и прикладных задач электроники и фотоники. Для рассматриваемых соединений двух семейств линейных молекул кристаллы низших гомологов (нафталин, антрацен, дифенил, пара-терфенил) представляют большой интерес как эффективные скинтилляционные материалы, а кристаллы высших гомологов являются эффективными органическими полупроводниками (тетрацен, пентацен) и синими излучателями (пара-кватерфенил, пара-квинкифенил, пара-сексифенил). Учитывая, что рост кристаллов рассматриваемых линейных сопряженных молекул ещё мало изучен, а для высших олигофениленов (пара-кватерфенил, пара-квинкифенил, пара-сексифенил) практически не исследован, то актуальность и практическая значимость работы не вызывает сомнений.

В ходе выполнения работы автором получен целый ряд новых результатов как фундаментального, так и прикладного характера.

Впервые для исследуемых высших линейных олигофениленов и аценов определены и отработаны эффективные методы выращивания из растворов и пара плоских монокристаллов сантиметрового масштаба; проведено сравнительное исследование зарождения и роста кристаллов в условиях парового физического транспорта (ПФТ) в классическом исполнении (градиентное температурное поле) и с двумя температурными зонами. Было установлено, что двузонный метод позволяет точнее управлять параметрами роста и значительно превосходит по качеству получаемых кристаллов классический градиентный способ. В ходе исследования особенностей роста кристаллов пентацена в условиях парового физического транспорта были выделены и впервые исследованы методом РСА игольчатые кристаллы сантиметрового масштаба производного пентацена - 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацена. Впервые установлено, что при выращивании из пара в приблизительно одинаковых условиях роста морфологическое качество кристаллов линейных аценов выше, чем у кристаллов линейных

олигофениленов. Были проведены экспериментальные и теоретические исследования поверхностных свойств кристаллов исследуемых аценов и олигофениленов и на основе классической термодинамической теории зародышеобразования впервые были определены критические размеры зародышей кристаллов линейных олигофениленов и аценов при образовании из растворов и паровой фазы.

В ходе исследования роста кристаллов в условиях метода ПФТ автором разработан новый термогравиметрический способ определения энтальпии сублимации, который на примере линейных аценов (нафталин, антрацен, тетрацен) для малых интервалов температур показал хорошее согласие с литературными данными.

Для решения поставленных задач диссертантом используется широкий набор методов: дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрия, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия оптического поглощения и фотолюминесценции, оптическая и атомно-силовая микроскопия, методы висячей и сидячей капли для определения поверхностных свойств растворов и развитой грани кристаллов. Автором сконструированы и изготовлены установки для выращивания кристаллов. Рост кристаллов осуществлялся из растворов методами испарения растворителя, «осадитель - растворитель» и снижения температуры раствора, а также из паровой фазы методами ПФТ. При выращивании кристаллов из пара был тщательно исследован классический способ с градиентным тепловым полем, а также впервые для выращивания органических кристаллов был предложен и изучен способ с двузонным температурным полем, показавшим в ходе исследований свою высокую эффективность. Такой широкий комплекс современных методов роста и анализа кристаллов, несомненно, способен обеспечить достоверность полученных в работе результатов.

### **Структура и основное содержание диссертации**

Диссертационная работа Кулишова А. А. построена по традиционной схеме: введение, обзор литературы (Глава 1), описание материалов и методик исследования (Глава 2), экспериментальной (Глава 3) и теоретической (Глава 4) частей работы, общие выводы и список цитируемой литературы (263 наименования). Работа изложена на 221 странице, проиллюстрирована 98 рисунками и 28 таблицами. Главы делятся на разделы, а в конце каждой главы (кроме Главы 2) приводятся подробные промежуточные выводы.

Во **Введении** обоснованы актуальность диссертационной работы, её научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные результаты работы.

В **Главе 1** дается литературный обзор, в котором рассмотрены основные известные методы выращивания органических кристаллов. Автором представлены подробные сведения по физико-химическим свойствам исследуемых соединений, росту и структуре кристаллов и их поверхностным свойствам. Представлены данные теоретических и экспериментальных исследований зародышеобразования кристаллов на основе органических линейных сопряженных молекул в растворах и паровой фазе. На основе проведенного анализа показано, что в литературе весьма немного сведений по росту исследуемых соединений из растворов, а для высших гомологов ( $n \geq 4$ ) данные и вовсе отсутствуют. Также отсутствуют сведения по выращиванию монокристаллов сантиметрового масштаба высших олигофениленов ( $n \geq 4$ ), в связи с чем их кристаллическое строение при низких температурах остается ещё недостаточно исследованным. Автором отмечено, что влияние формы сопряженной молекулы и её конформационной гибкости на особенности кристаллизации и склонность к формированию масштабных монокристаллов в настоящее время ещё мало изучено. В отношении молекулярного строения линейные ацены характеризуются наличием жесткой формы с ромбической симметрией  $D_{2h}$ , а олигофенилены – гибкой конформационной структурой, допускающей вращение сопряженных фенильных групп относительно друг друга, при этом только плоская конфигурация олигофениленов имеет симметрию  $D_{2h}$ , а в общем случае молекулы будут иметь более низкую симметрию вплоть до ассиметричного состояния ( $C_1$ ). Отмечено, что роль конформации при кристаллизации для

линейных сопряженных молекул ещё малоисследована, а для семейства олигофениленов практически не изучена, и по этой причине их выбор как родственной группы для сравнения с жесткими безконформационными аценами представляется обоснованным для анализа взаимосвязи «структура молекулы – рост и структура кристаллов».

В **Главе 2** представлена экспериментальная часть работы, включающая описание объектов исследования, методик выращивания и исследования кристаллов, а также приведен вывод уравнения для определения энтальпии сублимации в условиях метода парового физического транспорта в квазистационарном приближении для малого температурного интервала.

**Глава 3** посвящена исследованиям роста кристаллов из растворов и паровой фазы. Представлены результаты уточнения растворимости, фазового поведения кристаллов при нагреве и кристаллической структуры. Автором выполнен большой объем работы по исследованию особенностей роста кристаллов из растворов и пара, в результате чего установлены эффективные методы выращивания и определены условия для получения монокристаллов сантиметрового масштаба. Заслуживает внимания внушительный по объему комплекс систематических исследований роста кристаллов в условиях парового физического транспорта с градиентным и двузонным тепловыми полями, в результате чего получен ряд интересных результатов по влиянию температурного фактора на характер осаждения и роста кристаллов. Стоит отметить, что для высших гомологов исследуемых соединений, пентацена и *пара*-сексифенила, при выращивании из пара в условиях двузонного температурного поля, судя по всему, получены кристаллы рекордных размеров. Анализ кристаллического строения полученных монокристаллов методом монокристаллической рентгеновской дифракции при 85 и 295 К позволил сделать важное заключение о том, что отличительной особенностью линейных олигофениленов является реакция их молекулярного и кристаллического строения на внешнее воздействие (в частности температуру), в отличие от кристаллов аценов, которым свойственна стабильность по температуре, что, скорее всего, может являться причиной более лучшего морфологического качества кристаллов последних при выращивании в условиях парового физического транспорта, когда температура в зоне осаждения меняется в широком интервале.

**Глава 4** посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию поверхностных свойств кристаллов, а также термодинамическому анализу параметров зародышеобразования кристаллов из растворов и паровой фазы. Экспериментально установлено поверхностное натяжение растворов в условиях, близких к ростовым, и поверхностная энергия развитой грани (001) кристаллов методами висючей капли и контактного угла смачивания соответственно. Поверхностная энергия некоторых низкоиндексных граней кристаллов определена с помощью моделирования методом атомного силового поля OPLS. Полученные сведения по анизотропии поверхностных свойств исследуемых органических кристаллов, а также данные по поверхностному натяжению растворов позволили в рамках классического подхода на хорошем уровне выполнить моделирование параметров зародышеобразования кристаллов в условиях роста из растворов и паровой фазы. Надо сказать, что в силу острого недостатка данных по поверхностной энергии кристаллов работ по исследованию стадии зарождения кристаллов сравнительно не много, а для исследуемых линейных сопряженных молекул, за редким исключением, почти нет. В этой связи проведенные исследования представляют большой интерес для теории и практики кристаллизации линейных сопряженных молекул и актуальны при разработке тонкопленочных устройств органической оптоэлектроники путем осаждения слоев из паровой фазы или раствора.

Диссертация выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Полученные результаты опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах (10 статей), входящих в перечень ВАК, и представлены на национальных и международных научных конференциях (21 доклад). Кулишовым А. А. определены эффективные методы выращивания из растворов и пара органических монокристаллов сантиметрового масштаба и впервые в рамках систематического подхода на примере семейств линейных аценов и олигофениленов исследовано влияние конформационной гибкости молекул на особенности кристаллизации.

Особенно стоит отметить важность результатов об анизотропии зародышей кристаллов (глава 4.2 диссертации). Обнаружение различия в критических размерах зародыша вдоль различных кристаллографических осей является новым, а самих высокоанизотропных объектов для выращивания кристаллов не так много: слюда, купратные ВТСП и описываемые автором ацены и олигофенилены. С точки зрения практики, это может привести к появлению таких экзотических режимов выращивания кристаллов, когда растёт только одна грань, а размеры других не увеличиваются, что автор кратко обсуждает в конце главы 4.2. Кроме того, эта часть исследований имеет для специалистов по выращиванию кристаллов мировоззренческое значение, ибо развивает наши представления в отношении такого базового пункта, как зародышеобразование. Вместе с тем заслуживает внимания предложенный новый способ определения энтальпии сублимации в ходе роста кристаллов в условиях парового физического транспорта.

Таким образом, представленное диссертационное исследование, безусловно, вносит весомый вклад в развитие фундаментальных основ и практики роста кристаллов линейных сопряженных органических молекул.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

### **Замечания по диссертации**

При общем положительном впечатлении от диссертационной работы Кулишова А. А., тем не менее, имеется несколько **замечаний**:

1. В тексте диссертационной работы имеются отдельные опечатки и неточности, например, в подписи к рисунку 1.1б на стр. 13 («частно-кристаллическая»), во втором абзаце на стр. 145 («...представленного на рисунок 3.62»), в промежуточной формуле 2.19 на стр. 63 и др.

2. В секции 3.1.4., где описывается получение кристаллов антрацена методами ПФТ, не совсем понятно, чем обусловлен выбор температуры горячей зоны в двухзонной модификации метода? Почему для получения больших образцов нельзя использовать температуру, соответствующую максимальной скорости роста кристаллов (Рисунок 3.14)?

3. Не ясно, по какой причине не исследована кристаллическая структура *пара*-сексифенила (6Р), хотя достаточно крупные для рентгеноструктурного анализа кристаллы выращены были.

4. Также, к сожалению, не представлены данные ДСК об уточнении фазового поведения 6Р при высоких температурах, учитывая весьма скудную информацию об этом в литературе.

5. В выводах автор указывает, что конформационная гибкость молекул олигофениленов обуславливает нестабильное поведение кристаллической структуры по температуре (наличие низкотемпературных фазовых переходов), в отличие от жестких аценов. На наш взгляд, наличие исследований по влиянию температурного фактора на параметры элементарной ячейки кристаллов линейных олигофениленов в интервале от 85 до 295 К (с шагом 10 или 20 К) хорошо бы дополнило работу с точки зрения фиксирования температур фазовых переходов и установления особенностей структурной трансформации молекул. Кроме того, остается открытым вопрос о влиянии скорости охлаждения/нагрева на кристаллическую структуру и конформационную неустойчивость олигофениленов.

### **Общее заключение по работе**

Указанные замечания не снижают общего высокого научного уровня и ценности работы диссертанта. Работа является логически целостным и завершённым научным исследованием, в результате которого получен ряд новых результатов, представляющих несомненный фундаментальный и практический интерес. На наш взгляд, поставленные задачи решены, а цель достигнута. Материал диссертации изложен последовательно, рисунки и графики хорошо иллюстрируют полученные результаты. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию, правильно и в полном объеме отражает результаты и выводы работы.

Таким образом, диссертация Кулишова А. А. «Особенности роста кристаллов линейных сопряженных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов», несомненно, является самостоятельным завершенным научным исследованием, имеет практическую и теоретическую значимость и полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением РФ от 24 сентября 2013 года № 842), а автор работы – Кулишов Артем Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико – математических наук по специальности 1.3.20 (01.04.18) – «Кристаллография, физика кристаллов».

Доклад по работе Кулишова А.А. был заслушан на расширенном заседании семинара «Кристаллические структуры и фазовые превращения при нормальном и высоких давлениях» ИФТТ РАН. Отзыв на диссертацию Кулишова А.А. рассмотрен и утвержден на заседании ученого совета ИФТТ РАН:

Всего членов ученого совета – 22.

Присутствовало на заседании 16 членов ученого совета.


Результаты голосования: «за» - 16 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет.

Протокол № 23 от 7 ноября 2022 г.


Даем согласие на обработку персональных данных.

Составители отзыва:

Кузьмин Алексей Васильевич,  
старший научный сотрудник ИФТТ РАН,  
кандидат физико-математических наук,  
01.04.07 – «Физика конденсированного  
состояния»,  
142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул.  
Академика Осипьяна д.2  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт физики твердого  
тела имени Ю.А. Осипьяна Российской  
академии наук (ИФТТ РАН)  
e-mail: [kuzminav@issp.ac.ru](mailto:kuzminav@issp.ac.ru),  
т. +7 (496) 522 8464

  
А.В. Кузьмин

Хасанов Салават Салимьянович,  
заведующий лабораторией «Сектор элементного  
и структурного анализа» ИФТТ РАН,  
кандидат физико-математических наук,  
01.04.07 – «Физика конденсированного  
состояния»,  
142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул.  
Академика Осипьяна д.2  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт физики твердого  
тела имени Ю.А. Осипьяна Российской  
академии наук (ИФТТ РАН)  
e-mail: [khasanov@issp.ac.ru](mailto:khasanov@issp.ac.ru),  
т. +7 (496) 522 8267

  
С.С. Хасанов