

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа А.А. Кулишова посвящена важной проблеме современной кристаллографии, состоящей в оптимизации методов получения больших бездефектных монокристаллов органических соединений, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Особенно остро эта проблема стоит для сопряженных олигомеров, которые проявляют склонность к множественным типам межмолекулярных взаимодействий, зачастую затрудняющих их кристаллизацию. В работе А.А. Кулишова в качестве таких соединений выбраны ряд линейных аценов и олигофениленов, которые имеют значительный потенциал практического использования в устройствах оптоэлектроники и фотоники. Поэтому актуальность и своевременность диссертационной работы А.А. Кулишова не вызывают сомнения.

При выполнении диссертационной работы автору удалось получить ряд новых результатов, имеющих как высокую фундаментально-научную значимость, так и существенную практическую ценность. К ним относится, в первую очередь, разработка эффективных подходов выращивания из растворов и пара плоских монокристаллов сантиметрового масштаба изотермическим методом «растворитель – осадитель» (для аценов от нафталина до тетрацена и олигофениленов от бифенила до *para*-кватерфенила), в котором пересыщение раствора достигается за счет диффузии паров осадителя (сольватобобного растворителя) в раствор, или методом медленного охлаждения раствора в хлорбензоле, предварительно нагретого до 120°C в течение 30 суток (для *para*-квинкифенила). Даже для проблемных с точки зрения выращивания монокристаллов пара-сексифенила и пентацена удалось вырастить плоские монокристаллы с максимальной длиной около 3 мм с использованием классического метода парового физического транспорта с градиентным температурным полем в зоне роста. Автор показал, что плотность осаждаемых кристаллов имеет два максимума, соответствующих разным температурным интервалам в области роста. Поэтому для обеспечения точного контроля температуры роста кристаллов им была применена схема парового физического транспорта с двузонным температурным полем, которая позволила в несколько раз увеличить скорость роста и размеры кристаллов и получить рекордно большие монокристаллы *para*-квинкифенила и *para*-сексифенила.

Другим важным результатом работы А.А. Кулишова явилось исследование термических свойств и фазовых переходов изученных соединений. Установлены особенности фазового поведения изученных соединений, такие, как наличие полиморфных превращений у тетрацена и ЖК-перехода у *para*-квинкифенила. При этом олигофенилены оказываются гораздо более термостабильными, чем олигоацены, которые, начиная с тетрацена, разлагаются при нагреве до температур плавления, тогда как олигофенилены стабильны при термоциклировании в расплаве.

Важное предсказательное значение имеет установленный автором экспоненциальный характер падения растворимости олигоаценов с ростом числа сопряженных колец.

Сильное впечатление производит тот раздел диссертационной работы А.А. Кулишова, в котором им на основе анализа изменения свободной энергии Гиббса с учетом кристаллической структуры и анизотропии поверхностной энергии были получены выражения для критических размеров кристаллического зародыша при образовании из раствора на границе с воздухом, из паровой фазы гомогенно, на подложке и на поверхности развитой грани (001) (гомоэпитаксиально) из раствора и пара. В результате анализа поверхностных свойств растворов и полученных кристаллов, а также моделирования методом атомного силового поля OPLS поверхностной энергии граней (100), (010), (110) и (001) установлено, что с ростом числа сопряженных звеньев в молекулах олигоаценов и олигофениленов увеличивается степень

анизотропии формы зародышевых кристаллов (отношение длины к толщине зародыша) и уменьшается их критическая толщина при одинаковой движущей силе кристаллизации.

Практическая значимость результатов диссертационной работы А.А. Кулишова бесспорна, поскольку они открывают возможности формирования из растворов и паровой фазы ультратонких монокристаллических пленок органических молекул, обладающих полупроводниковыми свойствами на уровне, требуемом разработчиками оптоэлектронных устройств.

В работе использован широкий набор физических и физико-химических методов исследования структуры и свойств полученных соединений, что определяет высокую степень надежности полученных автором результатов и правомерность сделанных им выводов.

По автореферату диссертации А.А. Кулишова можно сделать следующее замечание.

В качестве одного из достижений работы названо выделение и доказательство структуры 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацена, который не является целевым для автора. Если уж сообщать об этом, то следовало бы привести структурную формулу этого соединения и какие-то соображения о происхождении этой примеси в целевом образце.

Необходимо подчеркнуть, что сделанное замечание носит редакционный или дискуссионный характер и не снижает общей высокой оценки диссертационной работы.

По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, а также по объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертация Кулишова Артема Андреевича на тему: «Особенности роста кристаллов линейных сопряженных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов» удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, согласно пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными постановлениями Правительства РФ от № 335 от 21 апреля 2016 г. и № 426 от 20 марта 2021 г. Тема и содержание работы полностью соответствуют паспорту специальности 1.3.20 (01.04.18) – «Кристаллография, физика кристаллов», а ее автор, Кулишов Артем Андреевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20 (01.04.18) – «Кристаллография, физика кристаллов».

Якиманский Александр Вадимович,
доктор химических наук (02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений),
директор ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. 31, Россия
Тел.: +7-812-3237407
E-mail: yakimansky@yahoo.com

/Якиманский А.В./

16 ноября 2022 г.

