

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Байбуловой Галии Шафкатовны «Физико-химические особенности строения и электронные свойства некоторых со-полиариленэфиркетонов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность темы.

Диссертационная работа Г.Ш. Байбуловой посвящена многостороннему исследованию ряда полимерных соединений класса полиариленов, представляющих интерес в качестве перспективных функциональных материалов для устройств оптической электроники. Основное внимание в работе уделено изучению электрофизических свойств сополимеров полиариленэфиркетонов (со-ПАЭК), в частности, исследованию влияния их химического состава на указанные свойства. В работе показаны возможности тонкой настройки ключевых характеристик полимерного материала путем изменения процентного содержания в нем изопропилиденовых, флуореновых и фталидных групп. Возможными направлениями использования новых функциональных материалов являются разработка фотовольтаических элементов, устройств преобразования солнечной энергии, электролюминесцентных диодов и др. Исследования в этой области в настоящее время получают очень широкое распространение, в связи с чем тематика диссертационной работы Г.Ш. Байбуловой безусловно является актуальной.

Оценка структуры и содержания работы.

Диссертационная работа изложена на 169 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Приведен список сокращений и условных обозначений, используемых в основном тексте. Диссертация иллюстрирована 27 таблицами и 40 рисунками. Список литературы включает 190 источников.

Во **введении** к диссертационной работе автором обосновывается актуальность рассматриваемой проблемы, формулируются цели и задачи исследования, кратко характеризуется теоретическая и практическая значимость полученных результатов, их научная новизна. Во введении также кратко описываются основные методы исследования, в том числе экспериментальные и вычислительные методики. Формулируются основные положения, выносимые на защиту. Приводятся данные о публикациях автора по теме диссертации и апробации работы на конференциях российского и международного уровня.

Первая глава диссертации носит обзорный характер и содержит сведения о современном состоянии исследований в области органических полимеров, включая не только традиционные сопряженные структуры, но и более близкие к теме диссертации несопряженные соединения. Особое внимание в обзоре уделено полимерным материалам с высокой электрической проводимостью, т.н. «органическим металлам». Приведены известные методы синтеза проводящих макромолекулярных соединений, рассмотрены физические механизмы электропроводности в полимерных материалах. Проведен обзор актуальных экспериментальных и теоретических исследований полиариленов, в том числе с помощью спектрально-люминесцентных и электрофизических методов, а также методов квантовой химии.

Во **второй главе** диссертации дано подробное описание объектов и методов исследования, в том числе методов изготовления экспериментальных образцов, процедур оптических и электрофизических измерений, методов квантово-химического расчета электронной структуры исследуемых соединений. Используемые экспериментальные методики можно охарактеризовать как современные и надежные, необходимо также отметить использование автором методов контроля качества тонкопленочных органических структур.

Объектом исследования в работе Г.Ш. Байбуловой выступает ряд со-ПАЭК, образованных в результате поликонденсации молекулярных компонентов нескольких видов. Всего в диссертации рассматривается 6 базовых

элементов, а именно, мономерных соединений с боковыми группами, содержащими изопропилиден (1), флуорен (2), фталид (3), фталимид (4), изопропилиден с атомом серы (5), и флуорен с атомом серы (6). Основной идеей исследования является поиск закономерностей, связывающих химический состав со-ПАЭК с его электропроводящими характеристиками. Следует отметить, что выявление таких закономерностей, несомненно, является важной научной задачей, так как открывает возможности направленного синтеза полимерных материалов с заданными свойствами для различных приложений оптоэлектроники. Проведенные автором исследования ограничены бинарными сополимерами, в которых, тем не менее, процентное содержание базовых компонентов варьировалось в широких пределах.

Третья глава диссертации может считаться основной, так как содержит описание результатов ключевых экспериментальных исследований и квантово-химических расчетов, а также анализ полученных результатов и описание найденных закономерностей.

В **разделе 3.1** представлены результаты квантово-химического исследования фрагментов полимерных пленок класса полиариленфталидов, в которых изучались механизмы внутреннего упорядочения отдельных звеньев полимерных макромолекул. Известно, что эти механизмы играют большую роль в формировании надмолекулярной структуры полимерных пленок, в частности, приводя к образованию крупных ассоциатов с глобулярной структурой, или формируя упорядоченные слои с линейной ориентацией макромолекул. Автором исследованы фрагменты полимерных цепочек и выявлены наиболее устойчивые конфигурации макромолекул, которые могут выступать в качестве основы для надмолекулярного упорядочения. Дополнительным аргументом в пользу сделанных автором выводов является АСМ-изображение поверхности полимерной пленки, на котором различимы крупные ассоциаты молекул.

Раздел 3.2 посвящен квантово-химическому исследованию сополимеров полиариленэфиркетонов в рамках модели невзаимодействующих функциональных групп. Автором выполнены расчеты электронной структуры ряда модельных соединений с использованием пакета программ FireFly и мето-

да теории функционала плотности B3LYP/6-31+G(d). Результаты расчетов структурированы в виде таблиц, в которых для каждой исследуемой структурной единицы (мономер, димер, тример со-ПАЭК и т.д.) указаны значения дипольных моментов, энергии сродства к электрону, потенциала ионизации и ширины запрещенной зоны. По результатам расчетов автор делает выводы о влиянии состава и длины полимерной цепочки на электрофизические характеристики соответствующего материала. Следует отметить системность использованного подхода и применение известных и тщательно обоснованных моделей для анализа результатов.

В разделе 3.3 представлены результаты спектрально-люминесцентных исследований со-ПАЭК, в котором проанализированы спектры поглощения и пропускания бинарных сополимеров с различным содержанием изопропилиденовых и флуореновых групп. Как и в случае квантово-химических расчетов п. 3.2, задачей исследования являлся поиск закономерностей, описывающих изменение электронной структуры сополимера и его электрофизических свойств при изменении химического состава. Автором проанализированы оптические спектры тонких пленок со-ПАЭК, в рамках двух моделей (Тауца и AFS) рассчитаны значения ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха.

В разделе 3.4 проведен анализ вольт-амперных характеристик образцов вида металл/ПАЭК/ITO с целью изучения механизмов переноса заряда на границах разделов металл/полимер и полимер/ITO. По результатам этого исследования получены оценки для величины энергетических барьеров на границах разделов, а также для концентрации и подвижности носителей зарядов. Проведен сравнительный анализ результатов квантово-химических расчетов и экспериментальных исследований, который показал наличие корреляции между химическим составом со-ПАЭК (в том числе, концентрацией различных функциональных групп) и электрофизическими свойствами тонкой пленки сополимера. Данный вывод представляется важным для применений со-ПАЭК в качестве нового функционального материала для оптоэлектроники.

В диссертационной работе представлены три защищаемых научных положения. Формулировки этих положений непосредственно подтверждают-

ся результатами компьютерного моделирования и экспериментальными данными, поэтому защищаемые положения являются обоснованными.

Достоверность результатов диссертации обусловлена применением классических методик компьютерного эксперимента при расчетах электронной структуры полимеров, а также использованием современных научных подходов и высокотехнологичного оборудования в ходе оптических и электрофизических измерений. Полученные автором результаты непротиворечивы и соответствуют опубликованным ранее данным.

Научная новизна исследования связана с установленными в диссертационной работе зависимостями между электронными свойствами со-ПАЭЖ и их химической структурой (в том числе, составом функциональных групп и их относительным содержанием). Данные зависимости получены впервые, они открывают новые возможности для синтеза полимерных материалов для оптоэлектроники.

Недостатки и замечания.

- 1) Проведенные в диссертации исследования ограничены бинарными сополимерами, каждый из которых образован только двумя видами функциональных групп (хотя и в разных концентрациях). По моему мнению, было бы полезным обсудить перспективы использования более сложных комбинаций элементов, например, со-ПАЭЖ с включением 3-х или 4-х различных базовых функциональных групп.
- 2) В пункте 3.1 автор обосновывает энергетическую устойчивость соединений ПАФ тем, что энтальпия ΔH соответствующих реакций поликонденсации имеет отрицательное значение. Было бы полезно привести рассчитанные значения ΔH , так как вопрос об энергетической устойчивости продуктов реакции зависит не только от знака ΔH , но и от ее величины.
- 3) В литературном обзоре встречаются не очень корректно сформулированные предложения, что, по-видимому, связано с неточным переводом с английского. Например, «делокализация электронов в

проводящих полимерах обеспечивает их превосходные электронные свойства».

- 4) Название 1-й главы представляется неудачным, потому что оно ничего не говорит о содержании представленных в ней материалов.
- 5) В тексте присутствуют синтаксические и грамматические ошибки, а также ошибки редакторского плана. Например, аббревиатура ПДФ расшифровывается только на стр. 62, хотя это обозначение используется ранее по тексту. Некоторые обозначения приводятся на английском языке при наличии русскоязычных аналогов. На рисунке 2.1(г) неправильно изображен флуорен-содержащий гомополимер. Формула (2.10) для ряда Тейлора записана с ошибками.

Отмеченные недостатки носят непринципиальный характер и не снижают научной значимости результатов исследования.

Заключение.

В диссертации Г.Ш. Байбуловой решена важная для физической химии задача установления связи химической структуры ряда сополимеров полиариленаэфиркетонов с их физико-химическими свойствами. Сделанные автором выводы подтверждены результатами компьютерного моделирования и экспериментальными исследованиями.

По результатам исследований опубликована 31 научная работа, из которых 10 – статьи в профильных рецензируемых научных журналах, и 21 – тезисы докладов в сборниках трудов конференций всероссийского и международного уровня. Опубликованные работы и автореферат полностью отражают содержание диссертации. Полученные автором результаты, а также сформулированные в диссертационной работе положения и выводы, обоснованы и достоверны.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия по направлениям исследований п. 1, п. 4 и п. 11.

Диссертационная работа «Физико-химические особенности строения и электронные свойства некоторых со-полиариленаэфиркетонов» соответствует

требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ в отношении диссертаций на соискание степени кандидата наук, а ее автор – Байбулова Галия Шафкатовна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук
(1.3.17 (01.04.17) – Химическая физика,
горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества), доцент, ведущий
научный сотрудник кафедры
теоретической физики и волновых
процессов ФГАОУ ВО «Волгоградский
государственный университет»,

22.08.2024



Феськов Сергей Владимирович



Даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Г.Ш. Байбуловой, а также на их дальнейшую обработку.

Адрес места работы: 400062, г. Волгоград, Университетский пр., 100

Рабочий телефон: +7 8442 460812

Адрес электронной почты: sergei.feskov@volsu.ru