

## ОТЗЫВ

официального оппонента Григорьева Фёдора Васильевича  
на диссертационную работу Дубинца Никиты Олеговича  
«МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
И СВОЙСТВ ФОТОАКТИВНЫХ СЛОЕВ И ИНТЕРФЕЙСОВ  
В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ»,  
представленной к защите на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 1.3.8. – «физика конденсированного состояния».

### **Актуальность диссертационной работы**

Разработка новых эффективных светоизлучающих, фотовольтаических и хемосенсорных устройств, в том числе органических и гибридных, важна для различных приложений. Характеристики этих устройств определяются составом и структурой оптически активных молекул, а также их окружением. Экспериментальное исследование соответствующих межмолекулярных комплексов представляет собой сложную задачу, поэтому использование для этих целей методов молекулярного моделирования является оправданным. В настоящее время используются различные подходы для учета влияния окружения оптически активных молекул на их спектры поглощения и испускания. Одним из наиболее перспективных является метод EFP (Эффективные фрагментные потенциалы), в котором система делится на фрагменты, и рассчитывается их взаимодействие с помощью параметров, определенных по результатам квантовохимического моделирования.

Настоящая работа вносит существенный вклад в развитие метода EFP, обобщая его на фрагменты с изменяющейся геометрией. Развитый метод позволяет представлять исследуемые системы в виде совокупности фрагментов, параметры которых рассчитаны заранее. Актуальность работы обусловлена широким использованием упомянутых методов моделирования для расчета характеристик оптически активных молекул, перспективных для использования в фотовольтаических устройствах.

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

Диссертация Дубинца Н.О. содержит введение, три главы и заключение. Выводы в работе в полной мере отражают основные научные результаты и способствуют лучшему восприятию текста. Диссертация изложена на 159 страницах, включает в себя 59 рисунков и 14 таблиц. Список литературы состоит из 215 наименований цитируемой литературы и 7 публикаций по теме диссертации.

Во введении обозначена актуальность работы, поставлена цель и задачи, отмечены научная новизна и практическая значимость. Определены положения,

выносимые на защиту, личный вклад автора. Приведены данные об участиях в конференциях и список публикаций по теме диссертации.

В первой главе диссертационной работы представлен обзор литературных данных. Повествуется история развития органических светоизлучающих устройств, а также их строение. Описаны понятия эксиплексов и эксимеров, способ их образования и их применение. Особое внимание уделено применению эксиплексов в органических светоизлучающих и фотовольтаических устройствах. Приведено большое описание методов расчет: комбинированного QM/MM подхода, модели ONIOM, метода эффективных фрагментных потенциалов (EFP), а также нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT).

Во второй главе описана методика исследования. Описаны разработанные Дубинцом Н.О. алгоритмы разбиения системы на фрагменты и поиска полученных фрагментов в созданной базе данных. Показаны методики изменения параметров библиотечных EFP фрагментов в соответствии с «реальной» геометрией. Продемонстрировано влияние способов описания окружения при моделировании структур в конденсированной среде на примере молекулы цитозина в воде и в b-ДНК. В главе показывается практическое применение разработанных алгоритмов и методики для моделирования спектральных свойств фосфоресцентного допанта в различных матрицах, а также эксиплексов, образующихся на границе разделов в OLED устройствах. Также предсказана пары эксиплексов, которые могут быть использованы в фотовольтаиках, к примеру, в солнечных батареях.

В третьей главе представлено обсуждение полученных результатов. Оценена эффективность разработанного ruEFP алгоритма на примере димеров бензола, бифенила и гексана. Показано, что в случае жестких фрагментов данный алгоритм можно применять без дополнительных модификаций, однако для моделирования гибких молекул необходимо использовать дополнительную процедуру учета изменения геометрии фрагмента. Также в главе оценена точность разработанной методики учета гибкости фрагментов. Показано, что предложенный подход наиболее близко соответствует данным более высокоуровневого метода связанных кластеров (CCSD(T)). Оценена точность и границы применения различных подходов учета окружения. Подход QM/EFP показал наилучшее соотношение точность/вычислительные ресурсы. В главе представлены результаты расчетов спектров флуоресценции, фосфоресценции, потенциала ионизации и сродства к электрону для допанта в матрице и эксиплексов на границе разделов с использованием модифицированного QM/EFP подхода, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, в отличие от других методов расчёта. Продемонстрированы схемы энергетических уровней для перспективных эксиплексов, согласно которым, можно утверждать, что данные эксиплексы можно использовать в фотовольтаических устройствах.



В заключении диссертации сформулированы основные результаты проведённых исследований, приведены выводы, в которых хорошо отмечено, что сделано впервые. Завершает работу список цитируемой литературы и список научных статей автора по теме диссертации.

### **Обоснованность и достоверность полученных результатов**

Достоверность представленных в работе результатов подтверждается их согласованностью с экспериментальными данными, полученными в результате обзора литературы, а также использованием передовых методов расчёта и программных пакетов. Кроме того, достоверность результатов подтверждается разнообразием исследуемых систем, для которых предложенные автором алгоритмы и методики отлично работают. Результаты данных исследований отражены в 7 публикациях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами (Scopus, Web of Science) и тезисами по результатам участия в 11 различных международных конференциях.

### **Научная ценность и практическая значимость работы**

Предложенные и протестированные автором работы алгоритмы позволяют существенно сократить вычислительные ресурсы для исследования спектральных свойств фотоактивных материалов без потери точности. Созданная онлайн база данных энергий возбуждения в конденсированной среде, рассматривает различные методики описания окружения, а также представляет большее число физических параметров, по сравнению с аналогичными базами данных.

### **Замечания по диссертации**

К диссертационной работе имеются следующие замечания

1. По оформлению.

В начале автореферата следовало дать пояснение термина «эксиплекс».

В подписи к таблице 1 в автореферате отсутствуют пояснения, какие именно величины приведены. Аналогичное замечание к таблице 1 диссертации на стр. 67

Таблица 2. стр. 68. Не указано, для каких вычислительных ресурсов приведено время расчета.

стр. 64, «диманической» следует заменить на «динамической»

стр. 80 «программной» следует заменить на «программном»

2. По-существу.

1. На наш взгляд, выбору уровня квантового расчета для определения эффективных электростатических параметров уделено недостаточно внимания. Например, эти параметры значительно зависят от диффузных орбиталей в базисе. Следовало остановиться на вопросе, нужно ли включать эти орбитали при определении EFP, или нет.

2. В пункте 2.5 нет результатов описанных расчетов (конец раздела).

3.В разделе 2.7 отсутствует обоснование выбора уровня квантовохимического моделирования. Неясно, какой вывод сделан по результатам расчетов в этом разделе.

4. При проверке точности модели для димеров (пункт 3.1.1) имело бы смысл сравнить результат расчета энергии взаимодействия по разработанной модели EFP с результатом квантовохимического расчета энергии взаимодействия, а не только с моделью точечных зарядов.

Приведенные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации, не влияют на общее впечатление о работе и на положительную оценку.

#### **Итоговое заключение**


Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Стиль изложения диссертации четкий и ясный. Многочисленные цветные рисунки хорошо иллюстрируют основные результаты, полученные путем многочисленных теоретических расчетов. Содержание автореферата и диссертации соответствует друг другу. Личный вклад Н.О. Дубинца не подлежит сомнению. Все результаты, представленные в работе, получены лично автором. Обсуждение

Диссертационная работа Н.О. Дубинца «Многомасштабное моделирование структуры и свойств фотоактивных слоев и интерфейсов в органических полупроводниках» является законченным исследованием и полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным согласно разделу 2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. №842, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, а её автор, Дубинец Никита Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. – физика конденсированного состояния.

#### **Официальный оппонент:**

д. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник  
лаборатории вычислительных систем и  
прикладных технологий  
программирования ФГБОУ ВО  
«Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова».  
«8» ноября 2023 г.

**Григорьев Федор Васильевич**

  
*Подпись Григорьева Ф.В.  
заведующий кафедрой физ. науки  
кафедра физ. науки*



Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:  
05.13.18 - Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

Адрес места работы: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

Тел.: 8 (495) 939-10-00

E-mail: fedor.grigoriev@gmail.com