

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.245.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И
ФОТОНИКА» РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» ПО ДИССЕРТАЦИИ
КУЛИШОВА АРТЁМА АНДРЕЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 6 декабря 2022 г., протокол № 9

О присуждении **Кулишову Артёму Андреевичу**, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Особенности роста кристаллов линейных сопряженных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов» принята к защите 26.09.2022 г., протокол № 7, диссертационным советом 24.1.245.01 на базе Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России), 119333, г. Москва, Ленинский проспект, дом 59. Диссертационный совет 24.1.245.01 создан приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель **Кулишов Артем Андреевич**, 1993 г.р., окончил кафедру материаловедения и технологии функциональных материалов и структур факультета химии и технологии редких элементов и материалов электронной техники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский технологический университет» по специальности «материаловедение и технология материалов» с присвоением квалификации "магистр". В настоящее время **Кулишов А.А.** работает в лаборатории процессов кристаллизации структурного подразделения ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН – «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН» (ИК РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в должности младшего научного сотрудника.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории процессов кристаллизации структурного подразделения ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН – «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН» (ИК РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – **Постников Валерий Анатольевич**, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории процессов кристаллизации Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Официальные оппоненты:

Паращук Дмитрий Юрьевич, доктор физико-математических наук, доцент, профессор физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Манин Алексей Николаевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательского отдела 5 «Физическая химия лекарственных соединений» ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН.

— дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН (г. Черноголовка) (ИФТТ РАН)**, в своем **положительном** отзыве, подписанном кандидатом физико-математических наук, старшим научным сотрудником лаборатории «Сектор элементного и структурного анализа» ИФТТ РАН А.В. Кузьминым, кандидатом физико-математических наук, заведующим лабораторией «Сектор элементного и структурного анализа» ИФТТ РАН С.С. Хасановым и утвержденном доктором физико-математических наук, членом-корреспондентом РАН, директором ИФТТ РАН Левченко Александром Алексеевичем, указала, что диссертационная работа Кулишова Артёма Андреевича «Особенности роста кристаллов линейных сопряженных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов» 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 сцинтилляционные 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.

Научная новизна работы заключается в том, что 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. 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. 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.

Работа является логически целостным и завершенным научным исследованием, в результате которого получен ряд новых результатов, представляющих несомненный фундаментальный и практический интерес. 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 ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор работы – Кулишов Артем Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. – «Кристаллография, физика кристаллов».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты являются ведущими специалистами в области физико-химии кристаллизации органических молекул и кристаллофизики, а в ведущей организации активно проводятся фундаментальные и прикладные исследования в области физики твердого тела, функциональных материалов в т.ч. на основе органических соединений, тонких плёнок и наноструктур с перспективными физическими свойствами.

В основе диссертации лежат результаты, представленные в 10 печатных работах, а также представлены доклады на национальных и международных научных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. В.А. Постников, М.С. Лясникова, **А.А. Кулишов**, Н.И. Сорокина, А.Э. Волошин, М.С. Скоротецкий, О.В. Борщев, С.А. Пономаренко. Анизотропия роста и структура

кристаллов линейных сопряженных олигомеров // Физика твердого тела – 2019. Т. 61, вып. 12. – С. 2322 – 2325.

2. V.A. Postnikov, N.I. Sorokina, M.S. Lyasnikova, **A.A. Kulishov**, A.E. Voloshin, O.V. Borshchev, N.M. Surin, E.A. Svidchenko and S.A. Ponomarenko. Large Area Free-Standing Single Crystalline Films of p-Quinquephenyl: Growth, Structure and Photoluminescence Properties // Crystals. – 2020. - Vol. 10. - P. 363.

3. В.А. Постников, **А.А. Кулишов**, М.С. Лясникова, Г.А. Юрасик, А.С. Степко, П.В. Лебедев-Степанов, О.В. Борщев. Кристаллы п-кватерфенила: поверхностные свойства и зародышеобразование в растворах и паровой фазе // Журнал физ. химии. - 2021. - Т. 95, №7. - С. 1101-1109.

4. В.А. Постников, **А.А. Кулишов**, Г.А. Юрасик, П.В. Лебедев-Степанов. Рост кристаллов линейных аценов и определение их энтальпии сублимации в условиях парового физического транспорта // Кристаллография. – 2022. - Т. 67, № 4. С. 652-659.

На диссертацию и автореферат поступило **9 положительных отзывов**.

1. Дорошкевич Александр Сергеевич – к.ф.-м.н., начальник группы «Установка ЭГ-5» сектора исследования нейтронно-ядерных взаимодействий отделения ядерной физики и лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований отметил следующие замечания: было бы нелишним исследовать в работе связь особенностей кристаллической структуры полученных соединений с электронными или электрическими свойствами, а так же было бы уместно привести данные о реальной микроструктуре полученных кристаллов.

2. Казанцев Максим Сергеевич – к.х.н., заведующий лабораторией органической электроники Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН отметил следующее замечание: приводятся зависимости растворимости в г/л от количества сопряженных звеньев в молекуле. В связи с тем, что молекулярная масса также зависит от количества сопряженных фрагментов, возможно более целесообразно было бы сравнивать растворимость в молярных единицах.

3. Федоров Вячеслав Александрович – д.ф.-м.н., профессор, технический директор ООО НПК «Оптолинк» отметил следующие замечания: в автореферате имеется несколько незначительных опечаток; также было отмечено, что наличие исследований оптических и электрических характеристик кристаллов, полученных в различных условиях, было бы хорошим дополнением работы.

4. Кузьмичева Галина Михайловна – д.х.н., профессор, профессор кафедры цифровых и аддитивных технологий Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА высказала следующие замечания:

1. Какая причина изменения цвета кристаллов (если она есть?) в гомологических рядах?
2. Был ли сделан элементный анализ изученных образцов? Влияют или нет присутствие примесных атомов на рост кристаллов?

3. 2А (табл.2) и 2Р (табл.3) имеют одинаковую симметрию и аналогичные параметры ячейки за исключением параметра *c*. Подобное можно проследить и для других пар соединений. Однако в автореферате не найден переход от аценов к олигофениленам соответствующих составов с использованием простых оценочных расчетов, что было бы полезно для кристаллохимического моделирования новых структур.

4. Как в расчете на основе принципа Гиббса-Кюри-Вульфа равновесных форм в габитусе линейных аценов и олигофениленов учитывалась симметрия кристаллов?

5. Якиманский Александр Вадимович – д.х.н., директор Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН) отметил 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. Следовало бы привести структурную формулу этого соединения и какие-то соображения о происхождении этой примеси в целевом образце.

6. Кукушкин Сергей Арсеньевич – д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией структурных и фазовых превращений в конденсированных средах Института проблем машиноведения (ИПМаш РАН), – без замечаний.

7. Лупоносков Юрий Николаевич – к.х.н., ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией полимерных солнечных батарей Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН высказал следующие замечание и вопрос:

1. В автореферате не приведены данные о параметрах фазовых переходов и термостабильности исследуемых соединений, хотя указано, что такие исследования были проведены.

2. В таблице 4 не указаны экспериментальные значения поверхностной энергии для нафталина и сексифенила. С чем связано отсутствие этих данных?

8. Лобанов Андрей Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник отдела люминесценции Физического института им. П.Н. Лебедева РАН отметил следующее замечание: Четвертая глава посвящена исследованию поверхностных свойств растворов и полученных кристаллов методом измерения краевого угла смачивания и методом висючей капли. Получены выражения для критических размеров зародыша при образовании из раствора на границе с воздухом, из паровой фазы, на подложке и на поверхности развитой грани. Приведена таблица 4 для сравнения измеренных и рассчитанных значений поверхностных энергий. К сожалению, в автореферате не дана оценка разницы между экспериментальными и теоретическими значениями поверхностной энергии грани кристаллов, что не позволяет понять, является ли согласие плохим, удовлетворительным или хорошим.

9. Козлова Нина Семеновна – к.ф.-м.н., ведущий эксперт межкафедральной учебно-испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки и на их основе» НИТУ «МИСиС»; **Забелина Евгения Викторовна** – к.ф.-м.н., научный сотрудник лаборатории физики оксидных сегнетоэлектриков, доцент кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС» отметили следующие замечания и вопросы:

1. В автореферате и самой диссертации не представлена информация о том, для каких конкретно целей могут применяться данные кристаллы, какие у них преимущества или недостатки в сравнении с используемыми материалами. Возможно, эти материалы подходят для использования в новых областях или диапазонах внешних условий, для которых применение известных материалов затруднительно или невозможно?

2. Каков температурный диапазон применений этих кристаллов? В каком диапазоне температур полученные кристаллы термически стабильны?

3. В тексте автореферата автор пишет «при низкой температуре», целесообразно писать конкретную температуру. По тексту автореферата, температура приводится то в К, то в °С.

4. Не все используемые автором аббревиатуры расшифрованы.

5. На стр. 15 автореферата указано «уточненные параметры элементарной ячейки кристаллов (табл. 2) хорошо согласуются с литературными данными», однако, литературные данные не представлены.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований найдены условия для выращивания монокристаллов с размерами до нескольких сантиметров и выявлены закономерности влияния молекулярного строения линейных сопряженных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов на рост кристаллов. Проведены анализ литературных данных, включающий обоснование выбора объектов исследования, обзор их физико-химических свойств и кристаллического строения, обсуждение методов выращивания органических кристаллов и исследования параметров зародышеобразования. Впервые разработаны эффективные методы выращивания из растворов и пара монокристаллов с размерами до нескольких сантиметров на основе объектов исследования. Впервые для рассматриваемых групп линейных молекул проведено сравнительное исследование зарождения и роста кристаллов в условиях парового физического транспорта (ПФТ) в классическом исполнении (градиентное температурное поле) и с двумя температурными зонами. Установлено, что двузонный метод позволяет точнее управлять параметрами роста и по качеству получаемых кристаллов значительно превосходит классический градиентный способ. В ходе исследования роста кристаллов пентацена в условиях ПФТ впервые были выделены и исследованы методом РСА игольчатые кристаллы с размерами до нескольких сантиметров производного пентацена – 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацена. Впервые установлено, что при выращивании из пара в сходных условиях морфологическое качество кристаллов линейных аценов выше, чем у кристаллов линейных олигофениленов. Предложен новый термогравиметрический способ определения энтальпии сублимации в процессе роста кристаллов в условиях метода ПФТ. Его состоятельность подтверждена хорошим согласием полученных результатов для нафталина, антрацена и тетрацена с литературными сведениями. Впервые получены экспериментальные значения поверхностной энергии развитой грани (001) выращенных кристаллов исследуемых веществ методом контактного угла смачивания. На основе

классической термодинамической теории зародышеобразования с учетом кристаллического строения и поверхностной энергии граней (100), (010), (110), (001), рассчитанной в приближении метода атомного силового поля OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations), **впервые** определены критические размеры зародышей кристаллов линейных олигофениленов и аценов при образовании из растворов и паровой фазы. Найдены граничные условия для образования монослойных кристаллических агрегатов.

Значение полученных соискателем результатов исследований для практики подтверждается тем, что развитые эффективные методы выращивания кристаллов линейных аценов и олигофениленов из растворов и паровой фазы могут быть использованы для получения кристаллов на основе различных сопряженных органических молекул. а развитый термодинамический подход к анализу зародышеобразования кристаллов с анизотропией поверхностной энергии представляет интерес для разработки методов формирования из растворов и паровой фазы ультратонких монокристаллических пленок органических молекул, обладающих полупроводниковыми и люминесцентными свойствами, перспективных для оптоэлектронных устройств. Предложенный термогравиметрический метод определения энтальпии сублимации в условиях выращивания кристаллов методом парового физического транспорта за счет своей простоты и доступности может быть применен для изучения процессов кристаллизации новых и малоизученных органических молекул.

Оценка достоверности результатов определяется тем, что представленные в работе экспериментальные результаты были получены на современном оборудовании с использованием отработанных методов анализа и расчетов с помощью современного программного обеспечения. Достоверность полученных автором результатов обусловлена проведением взаимодополняющих экспериментов с последующим комплексным анализом результатов, а также сравнением с существующими литературными данными. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 статей в изданиях, индексируемых базами данных Web of Science (8 работ) и Scopus (10 работ) и входящих в перечень ведущих периодических изданий ВАК (10 работ). Результаты исследования прошли апробацию на 21 международных и всероссийских конференциях. Актуальные исследования были поддержаны грантами РФФИ № 16-02-00931_А и № 19-32-90145_Аспиранты.

Личный вклад соискателя состоит в конструировании и изготовлении ростовых установок, проведении ростовых экспериментов, изучении растворимости соединений, получении монокристаллов и исследовании морфологии кристаллов методами оптической и конфокальной микроскопии. При решающем участии автора проведены термоаналитические исследования методами ДСК и ТГА, выполнены монокристалльные рентгенодифракционные эксперименты, проведена обработка и анализ структурных данных с помощью программного пакета Mercury, рассчитана поверхностная энергия и проанализированы условия зародышеобразования кристаллов. Автор активно участвовал в подготовке материалов для публикаций в рецензируемых научных журналах и докладов на национальных и международных научных конференциях по теме диссертации.

Диссертация отвечает на ключевые вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства. Объединяющим фактором и основной идейной линией является анализ взаимосвязи «структура молекулы – рост и структура кристаллов» для двух родственных гомологических семейств органических линейных сопряженных молекул: аценов, характеризующихся наличием жесткой бесконформационной формы, и олигофениленов – соединений с гибкой конформационной структурой, допускающей вращение сопряженных фенильных групп относительно друг друга.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней, утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 6 декабря 2022 года диссертационный совет принял решение присудить Кулишову Артёму Андреевичу ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. (01.04.18) – «кристаллография, физика кристаллов».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.3.20. (01.04.18) – «Кристаллография, физика кристаллов», участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 18, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

В.М. Каневский

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

К.В. Фролов

«6» декабря 2022 г.

Ученый секретарь
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
кандидат физико-математических наук



Н.А. Архарова